



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Wydział Inżynierii
Lądowej i Środowiska



Imię i nazwisko autora rozprawy: Magdalena Kaszubowska
Dyscyplina naukowa: Inżynieria Środowiska

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Ocena badań kinetycznych procesu denitryfikacji w komorach osadu czynnego z dozowaniem zewnętrznego źródła węgla

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Evaluation of the kinetic studies of the process denitrification in activated sludge systems with the addition of an external carbon source

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

Składam serdeczne podziękowania

Promotorowi Panu prof. dr hab. inż. **Jackowi Mąkinia**
za wszelką pomoc jaką mi udzielił, w czasie dotychczasowej współpracy,
a także cenne uwagi i wskazówki udzielone podczas pisania pracy.

Recenzentom Pani dr hab. inż. **Anecie Łuczkiewicz**
i Panu prof. dr hab. inż. **Markowi Sozańskiemu**
za spędzenie czasu i wskazanie cennych uwag, które mogłyby poprawić jakość tej pracy.

Pragnę podziękować

Panu **dr inż. Krzysztofowi Czerwionce**
za pomoc merytoryczną, zaangażowanie i poświęcony czas przy wykonywaniu badań.

Elizie Kubat i Sylwii Fudala-Książek
za wspólne prowadzenie badań, pomoc oraz wprowadzenie mnie w pracę laboratoryjną,

Joannie Majtacz
za współpracę, godziny spędzone w laboratorium i wsparcie w każdej sytuacji.

Chciałabym również podziękować pozostałym osobom z zespołu INCAS za pomoc
w prowadzeniu badań.

Dziękuję za owocną współpracę pracownikom

Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” w Gdyni,
Oczyszczalni Ścieków ”Wschód” w Gdańsku,
Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi,
Lewobrzeżnej Oczyszczalni Ścieków w Poznaniu,
w szczególności **Annie Remiszewskiej-Skwarek i Wojciechowi Fordońskiemu.**

Szczególnie pragnę podziękować rodzinie

Mamie, siostrze Ani i cioci Regine
które zawsze we mnie wierzyły, pomagały i wspierały w chwilach zwątpienia.

Synkowi Michałkowi i mężowi Grzegorzowi, którym dedykuję niniejszą pracę
dziękuję za cierpliwość, miłość i wyrozumiałość dla mojej nieobecności w trakcie
powstawania niniejszej rozprawy.

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	5
Summary	6
1 Wprowadzenie.....	8
1.1 Sformułowanie problemu badawczego	8
1.2 Cel pracy.....	9
1.3 Zakres pracy	10
2 Część teoretyczna	11
2.1 Stechiometria i kinetyka procesu denitryfikacji	11
2.2 Czynniki wpływające na przebieg procesu denitryfikacji.....	14
2.3 Charakterystyka źródeł węgla stosowanych do wspomagania procesu denitryfikacji. 20	
2.3.1 Podział źródeł węgla	20
2.3.2 Konwencjonalne źródła węgla	22
2.3.3 Alternatywne źródła węgla.....	29
2.4 Współzależność procesów denitryfikacji i biologicznego usuwania fosforu	39
2.5 Wpływ źródeł węgla na proces biologicznej defosfatacji w układach ze zintegrowanym biologicznym usuwaniem związków biogennych.....	42
3 Metodyka badań	49
3.1 Badania kinetyczne procesu denitryfikacji i biologicznego usuwania fosforu w warunkach laboratoryjnych z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla.....	49
3.1.1 Stanowiska badawcze.....	49
3.2 Badania kinetyczne procesu denitryfikacji w oczyszczalniach ścieków w skali pełnotechnicznej z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla	54
3.2.1 Grupowa Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze” w Gdyni	55
3.2.2 Grupowa Oczyszczalnia Ścieków (GOŚ) w Łodzi	58
3.2.3 Lewobrzeżna Oczyszczalnia Ścieków (LOŚ) w Poznaniu	61
3.3 Harmonogram badań laboratoryjnych i pełnotechnicznych.....	63
3.4 Pomiary szybkości denitryfikacji w reaktorze nieprzepływowym.....	64
3.4.1 Konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji	64
3.4.2 Pomiar szybkości denitryfikacji w trakcie uwalniania/anoksyicznego poboru fosforanów	66
3.5 Pomiar szybkości poboru tlenu (OUR)	69
3.6 Adaptacja osadu czynnego do zewnętrznego źródła węgla w układzie przepływowym	
JHB 71	
3.7 Metody analityczne	73

4	Wyniki badań i dyskusja	74
4.1	Charakterystyka badanych źródeł węgla	74
4.2	Kinetyka procesu denitryfikacji i biologicznego usuwania fosforu w warunkach laboratoryjnych z dodatkiem różnych źródeł węgla.....	77
4.2.1	Konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji (testy jednofazowe)	77
4.2.2	Pomiar szybkości denitryfikacji w trakcie uwalniania / anoksychnego poboru fosforanów (testy dwufazowe)	86
4.3	Pomiar szybkości poboru tlenu z dodatkiem różnych źródeł węgla	97
4.4	Adaptacja osadu czynnego do zewnętrznego źródła węgla w układzie przepływowym JHB z dodatkiem zewnętrznego źródła węgla	103
4.5	Kinetyka i efektywność procesu denitryfikacji z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla w skali technicznej	116
4.5.1	Grupowa Oczyszczalnia Ścieków w Łodzi	116
4.5.2	Grupowa Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze” w Gdyni	127
4.5.3	Lewobrzeżna Oczyszczalnia Ścieków w Poznaniu.....	136
5	Podsumowanie	143
6	Wnioski	148
7	Bibliografia.....	149
8	Spis symboli	157
9	Spis skrótów	159
10	Spis rysunków	161
11	Spis tabel	167

STRESZCZENIE

Proces denitryfikacji może być ograniczony dostępnością łatwo przyswajalnych związków organicznych w ściekach. W przypadku niewystarczającej efektywności procesu denitryfikacji w oczyszczalniach ścieków, możliwym rozwiązaniem problemu jest dodawanie zewnętrznego źródła węgla do komory anoksydacyjnej. Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego w procesie denitryfikacji umożliwia uzyskanie zadawalających efektów usuwania azotu bez konieczności modernizacji, bądź rozbudowy bioreaktorów.

Celem pracy było określenie wpływu dozowania zewnętrznych źródeł węgla na kinetykę procesu denitryfikacji w procesie osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogennych (N i P). Podczas badań wyznaczano i porównywano szybkości denitryfikacji dla osadu niezaadaptowanego i zaadaptowanego do wybranych konwencjonalnych i alternatywnych źródeł węgla organicznego. Ponadto badano wpływ aktywności bakterii fosforowych PAO na proces denitryfikacji w obecności różnych źródeł węgla. Sprawdzano przydatność produktów odpadowych z produkcji alkoholu do intensyfikacji procesu biologicznej denitryfikacji w głównym ciągu oczyszczania. Do badań wykorzystywano produkty odpadowe z kilku gorzelni i destylarni. Badania wykonano zarówno w skali laboratoryjnej (laboratorium WILiŚ Politechnika Gdańska i oczyszczalnia ścieków „Wschód” w Gdańsku) oraz pełnoteknicznej w trzech wybranych komunalnych oczyszczalniach ścieków w Polsce (Gdynia, Łódź i Poznań).

Badania laboratoryjne z dozowaniem oleju fuzlowego przeprowadzono w oczyszczalni ścieków w Gdańsku. Szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskane podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji wahały się w zakresie 0,7 do 2,6 mg N/(g smo·h). Wyniki te wykazały silną zależność szybkości denitryfikacji od temperatury ($\theta = 1,15$), w zakresie temperatur prowadzonych badań (13–21,8 °C).

Badania adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB prowadzono w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Szybkość denitryfikacji wzrastała od początkowej wartości poniżej 2 mg N/(g smo·h), osiągając maksimum przekraczające 6 mg N/(g smo·h) w 50 dobie badań, a następnie ustabilizowała się. Znacznie niższe szybkości NUR (ok. 2 mg N/(g smo·h)) uzyskano w równoległych eksperymentach z niezaadaptowaną biomasą z bioreaktora w skali pełnoteknicznej.

Badania w skali pełnoteknicznej z dozowaniem oleju fuzlowego do ciągu badawczego przeprowadzono w oczyszczalni ścieków w Gdyni i Poznaniu. Dodatek oleju fuzlowego do

ciągu badawczego poprawiał szybkość i efektywność denitryfikacji, a w efekcie prowadził do zmniejszenia stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$ w reaktorze w skali pełnoteknicznej. Średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym oczyszczalni w Gdyni było niższe o około 1 mg N/dm^3 w porównaniu do ciągu referencyjnego. Obserwowane szybkości denitryfikacji w ciągu badawczym (z dozowaniem oleju fuzlowego) pozostawały na stałym poziomie $1,4 - 1,7 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ i były ok. 3–4 razy wyższe w porównaniu od szybkości denitryfikacji bez dodatku oleju fuzlowego podczas badań ($0,4 - 0,5 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$). W oczyszczalni ścieków w Poznaniu, również widoczny był pozytywny efekt dozowania oleju fuzlowego do ciągu badawczego. W tych badaniach zaobserwowano wyraźny efekt adaptacji osadu do oleju fuzlowego. Wyniki badań adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym Johannesburg (JHB) oraz w skali pełnoteknicznej w Poznaniu wskazują, iż wymagany jest 2 – 3 tygodniowy okres adaptacji osadu umożliwiający osiągnięcie wartości szybkości denitryfikacji ponad $2 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$.

SUMMARY

Denitrification depends on the availability of readily biodegradable organic compounds in wastewater. In the case of insufficient efficiency of that process, a possible solution to the problem is adding an external carbon to the anoxic phase. The use of an external carbon source in the denitrification process allows to obtain satisfactory nitrogen removal results without the necessity of upgrading or expanding the bioreactors.

The aim of this study was to determine the effect of dosing external sources of carbon on the kinetics of denitrification process in activated sludge process with biological nutrient removal (N and P). The denitrification rates were determined and compared for biomass non-acclimated and acclimated to selected conventional and alternative external carbon sources. Moreover, there were also studies carried out on the influence of activity of phosphorus accumulating bacteria (PAO) on the denitrification process in the presence of different carbon sources. The potential usefulness of the waste products from the production of alcohol to intensify the process of biological denitrification was studied in the mainstream bioreactors of full-scale municipal wastewater treatment plants (WWTPs). Waste products from alcohol factories and distilleries were used as the alternative carbon sources. The experiments were carried out in both laboratory scale (laboratory of Faculty of Civil and Environmental Engineering at Gdansk

University of Technology and Gdansk WWTP) and full-scale at three selected municipal WWTPs in Poland (Gdynia, Lodz and Poznan).

Comprehensive laboratory experiments with fusel oil were carried out at the Gdansk WWTP. In the conventional denitrification tests with the support of fusel oil, the measured nitrate utilization rates (NURs) ranged from 0.7 to 2.6 mg N/(g VSS·h). These results revealed a very strong temperature dependency of the denitrification process ($\theta = 1.15$) in the range of examined process temperatures (13–21,8 °C).

Experiments on the acclimation of biomass to fusel oil in the bench-scale Johannesburg (JHB) system were performed at Gdansk WWTP. The denitrification rate was increasing from the initial value of less than 2 mg N/(g VSS·h) and reached the maximum of over 6 mg N/(g VSS·h) on day 50 and then stabilized. Significantly lower NURs (approx. 2 mg N/(g VSS·h)) were obtained in the parallel experiments with the non-acclimated biomass from the full-scale bioreactor.

Full-scale experiments with dosing fusel oil to the mainstream bioreactors were performed at Gdynia WWTP and Poznan WWTP. The addition of fusel oil to the test line increased the rate and efficiency of denitrification, and consequently resulted in lower NO₃-N concentrations in the mainstream bioreactor. The average NO₃-N concentration in the test line in Gdynia WWTP was lower by approx. 1 mg N/dm³ compared to the reference line. The observed denitrification rates in the test line (with the addition of fusel oil during the test) were remaining at a constant level of 1.4 – 1.7 mg N/(g VSS·h) and were approx. 3–4 times higher compared to the denitrification rates without the addition of fusel oil during the test (0.4–0.5 mg N/(g VSS·h)). At Poznan WWTP, the positive effect of dosing fusel oil to the test line was also observed due to acclimation of the biomass to fusel oil.

The test results of biomass acclimation to fusel oil in both bench-scale JHB system and full-scale plants in Poznan indicate that a biomass acclimation period of 2 – 3 weeks is required to reach the denitrification rates of over 2 mg N/(g VSS·h).

1 WPROWADZENIE

1.1 SFORMUŁOWANIE PROBLEMU BADAWCZEGO

Związki azotu odprowadzane do środowiska mogą powodować poważne problemy, takie jak pogorszenia jakości źródeł wody, eutrofizację rzek, zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Azot azotanowy może również tworzyć związki potencjalnie rakotwórcze [Yang i wsp., 2012; Kajak, 2001]. W rzekach i jeziorach zachodzą skutecznie naturalne procesy samooczyszczania, jednak nadmierne wprowadzanie do nich ładunków zanieczyszczeń powoduje zaburzenia, a często utratę ich równowagi biologicznej [Jucherski i Nastawy, 2012; Jarosiewicz, 2007]. Ochrona środowiska wodnego stała się poważnym wyzwaniem na całym świecie ze względu na rozwój przemysłu i wzrost liczby ludności. Nagromadzenie różnych form azotu w środowisku wodnym może prowadzić m.in. do problemów zdrowotnych i eutrofizacji rzek [Elefsiniotis i Li, 2006]. Efektywne oczyszczanie ścieków jest podstawą funkcjonowania każdej oczyszczalni. W okresie ostatnich kilkudziesięciu lat nastąpił postęp w rozpoznawaniu warunków wpływających na skuteczne usuwanie związków biogenych ze ścieków. Przyczyniły się do tego zmiany uregulowań prawnych dotyczące jakości ścieków odprowadzanych do środowiska wodnego. W przypadku dużych oczyszczalni ścieków (wielkości powyżej 100 000 RLM), stężenie azotu ogólnego (N_{og}) i stężenie fosforu ogólnego (P_{og}) w ściekach oczyszczonych nie powinno przekraczać odpowiednio 10 mg N/dm^3 i 1 mg P/dm^3 . Uzyskanie wymaganych stężeń związków biogenych możliwe jest w przypadku zapewnienia jak najlepszych warunków procesów denitryfikacji, nitryfikacji i defosfatacji. Nieosiągnięcie wymaganych przepisami niskich stężeń azotu ogólnego wynika przede wszystkim z niedostatecznej efektywności procesu denitryfikacji. Denitryfikacja może być limitowana dostępnością łatwo przyswajalnych związków organicznych w ściekach. W przypadku niewystarczającej efektywności procesu denitryfikacji, możliwym rozwiązaniem problemu jest dodawanie zewnętrznego źródła węgla do komory anoksydacyjnej. Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego w procesie denitryfikacji umożliwia uzyskanie zadawalających efektów usuwania azotu bez konieczności modernizacji, bądź rozbudowy bioreaktorów. Można stosować dostępne na rynku tzw. konwencjonalne źródła węgla zewnętrznego (metanol, etanol, kwas octowy, octan sodu lub glukoza). Jednak istotnym problemem stosowania konwencjonalnych źródeł węgla, są przede wszystkim wysokie koszty zakupu oraz wymagany okres adaptacji osadu. Względy ekonomiczne, przyczyniły się do

poszukiwań alternatywnych źródeł węgla organicznego. Przydatność alternatywnych związków powinna być zweryfikowana wcześniejszymi badaniami. Wielu autorów wskazuje na wykorzystanie odpadów przemysłowych i rolniczych ze względu na ochronę środowiska oraz względy ekonomiczne [Sage i wsp., 2006; De Lucas i wsp., 2005]. Badania nad wykorzystaniem ścieków przemysłowych, jako źródła węgla dla wspomaganie denitryfikacji prowadzone są już ponad 30 lat. Zwrócono szczególną uwagę na produkty odpadowe z produkcji alkoholu ze względu na wysoki stosunek $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N}$ i dużą zawartość łatwo rozkładalnych związków organicznych [Henze i wsp., 1999].

Podstawowym zadaniem komunalnych oczyszczalni ścieków jest obecnie usuwanie ze ścieków związków biogennych, przede wszystkim metodami biologicznymi. Zapewnienie ograniczenia odpływu związków biogennych z oczyszczalni ścieków, otrzymuje się przez zastosowanie wysokoefektywnych metod usuwania azotu i fosforu. Istotnym elementem w procesie usuwania fosforu i azotu jest dostępność łatwo rozkładalnych związków węgla, nazywanych lotnymi kwasami tłuszczowymi (LKT). Dostępne są one w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni [Klaczyński, 2013]. Jeśli w ściekach surowych jest zbyt mała ilość związków węgla, należy dostarczyć zewnętrzne źródło węgla w celu poprawy efektów oczyszczania [Puig i wsp., 2008]. Ważne jest, aby dobrze dobrać źródło węgla pod względem ekonomicznym oraz pod względem efektywnego wykorzystania. Nadmierne pobieranie lotnych kwasów tłuszczowych przez bakterie akumulujące fosfor (ang. Phosphate Accumulating Organisms (PAO)) w strefie beztlenowej, może ograniczyć ich ilość potrzebną w strefie denitryfikacji, co spowoduje zakłócenie procesu usuwania azotu [Klaczyński, 2013].

1.2 CEL PRACY

Celem pracy było określenie wpływu dozowania zewnętrznych źródeł węgla na kinetykę procesu denitryfikacji w procesie osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogennych (N i P).

Cel pracy osiągnięto poprzez wyznaczenie i porównanie szybkości denitryfikacji dla osadu niezaadaptowanego i zaadaptowanego do wybranych konwencjonalnych i alternatywnych źródeł węgla organicznego. Ponadto zbadano wpływu aktywności bakterii fosforowych PAO, na proces denitryfikacji w obecności różnych źródeł węgla.

Badania wykonano w warunkach laboratoryjnych oraz obiektach w skali pełnotechnicznej.

1.3 ZAKRES PRACY

Zakres pracy obejmował badania zarówno w skali laboratoryjnej (laboratorium WILiŚ Politechnika Gdańska i oczyszczalnia ścieków Wschód w Gdańsku) oraz pełnotechnicznej w trzech komunalnych oczyszczalniach ścieków w Polsce (Gdynia, Łódź i Poznań).

W ramach badań laboratoryjnych z różnymi źródłami węgla wykonano:

- konwencjonalne pomiary szybkości denitryfikacji w warunkach anoksyicznych (testy jednofazowe),
- pomiary szybkości denitryfikacji w trakcie uwalniania/anoksyicznego poboru fosforanów (testy dwufazowe w warunkach beztlenowych i anoksyicznych),
- pomiar szybkości poboru tlenu (testy jednofazowe w warunkach tlenowych),
- adaptację osadu czynnego do wybranego alternatywnego źródła węgla (oleju fuzlowego).

Podczas badań sprawdzano przydatność produktów odpadowych z produkcji alkoholu do intensyfikacji procesu biologicznej denitryfikacji, w głównym ciągu oczyszczania komunalnych oczyszczalni ścieków. Do badań wykorzystywano produkty odpadowe gorzelni i destylarni. Podstawą weryfikacji przydatności analizowanych produktów odpadowych był ich wpływ na poprawę szybkości i efektywności procesu denitryfikacji oraz biologicznego usuwania fosforu. Dodatkowo uwzględniano wpływ dawkowania tych produktów na przyrost osadu czynnego, a tym samym na zmiany uwarunkowań gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków. W badaniach adaptacji osadu do oleju fuzlowego w układzie przepływowym oraz badaniach w skali pełnotechnicznej sprawdzano zmienność efektywności i procesu denitryfikacji wraz z czasem adaptacji osadu do dawkowanego zewnętrznego źródła węgla.

2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1 STECHIOMETRIA I KINETYKA PROCESU DENITRYFIKACJI

Niezawodnym sposobem usuwania azotu ze ścieków jest proces denitryfikacji [Lu i Chandran, 2010]. Proces denitryfikacji jest prowadzony przez fakultatywne bakterie heterotroficzne wykorzystujące azot azotanowy, jako akceptor elektronów oraz węgiel organiczny jako źródło energii. Do heterotroficznych bakterii denitryfikacyjnych należą m.in. bakterie z grup: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Agrobacterium*, *Arhtrobacte*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Cytophaga*, *Chromobacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Halobacterium*, *oraxella*, *Methanomonas*, *Neisseria*, *Pseudomonas stutzeri*, *Paracoccus*, *Propionbacterium*, *Rhodopseudomonas*, *Rhizobium*, *Streptosporangium*, *Spirillum* i *Vibrio* [Tchobanoglous i wsp., 2014; Cyplik i wsp., 2013; Yang i wsp., 2012; Sadecka, 2010; Miksch i Sikora, 2010]. W badaniach prowadzonych przez Wu i wsp. [2013] bakterie denitryfikacyjne stanowiły około 13% całej populacji mikroorganizmów występujących w osadzie czynnym. Osad czynny jest kłaczkową zawiesiną zasiedloną przez drobnoustroje. Efektywność procesu osadu czynnego uzależniona jest od charakterystyki i właściwości kłaczek.

Denitryfikacja jest czterostopniowym biochemicznym procesem redukcji azotu azotanowego do wolnego azotu atmosferycznego [Fernández-Nava i wsp., 2010]:



Kolejne stopnie denitryfikacji obejmują [Sadecka i Mazurkiewicz, 2011; Szewczyk, 2005]:

- redukcję azotu azotanowego z udziałem zredukowanej formy koenzymu Q-ubichinonu katalizowaną przez reduktazę azotanową:



- redukcję azotu azotynowego za pomocą reduktazy azotynowej:



- redukcję tlenku azotu katalizowaną przez reduktazę tlenku azotu:



- redukcję podtlenku azotu za pomocą reduktazy podtlenku azotu:

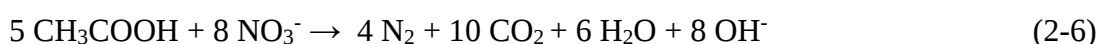


W procesie denitryfikacji bakterie heterotroficzne w przypadku braku tlenu, wykorzystują azot azotanowy jako ostatni akceptor elektronów w łańcuchu oddechowym

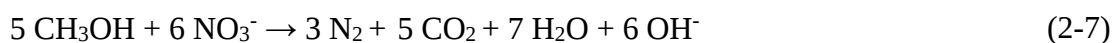
[Cyplik i wsp., 2013]. Donorami elektronów w procesie denitryfikacji heterotroficznej może być źródło organiczne lub źródło nieorganiczne w denitryfikacji autotroficznej. Autotroficzna denitryfikacja jest procesem redukcji azotu azotanowego do wolnego azotu przez utlenianie nieorganicznych zredukowanych związków siarki [Fajardo i wsp., 2014; Hiszpańska i wsp., 2001]. Niektóre bakterie są zdolne do wykonywania denitryfikacji tlenowej. Wykorzystują one jednocześnie tlen cząsteczkowy i azot azotanowy jako akceptor elektronów.

Równania stechiometryczne denitryfikacji z dodatkiem wybranych zewnętrznych źródeł węgla organicznego są następujące:

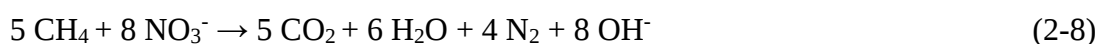
- 1) kwas octowy [Tchobanoglous i wsp., 2014; Elefsiniotis i Li, 2006]:



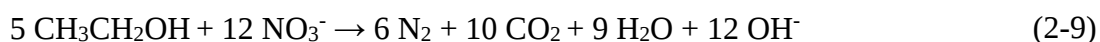
- 2) metanol [Tchobanoglous i wsp., 2014]:



- 3) metan [Modin i wsp., 2007]:

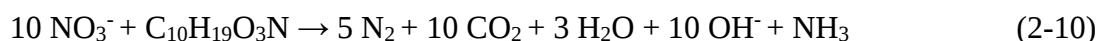


- 4) etanol [USEPA, 2010]:



W przypadku, gdy źródłem węgla są ścieki komunalne reakcje przebiegają następująco [Trela, 2000]:

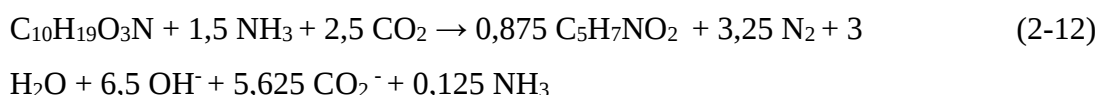
- rozkład związków organicznych



- synteza biomasy:



- równanie sumaryczne:



Stężenia azotu azotanowego w ściekach surowych i podczas procesu denitryfikacji są niewielkie. Zwykle dokonuje się uproszczenia denitryfikacji do procesu jednostopniowego z azotem azotanowym, jako substratem oraz azotem gazowym jego produktem.

Kinetykę procesu denitryfikacji opisuje się za pomocą równania Monoda (2-13), uwzględniając zawartość azotu azotanowego i dostępnego substratu organicznego.

Szybkość usuwania substratu (związków organicznych) jest wyrażona następującym wzorem [Tchobanoglous i wsp., 2014; USEPA, 2010]:

$$r_{Su,NO3} = \frac{\mu_{H,max}}{Y_H} \cdot \frac{S_s}{K_s + S_s} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} \cdot \eta_{NO3} \cdot X_{H,NO3-N} \quad (2-13)$$

$$r_{Su,NO2} = \frac{\mu_{max,H}}{Y_H} \cdot \frac{S_s}{K_s + S_s} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{NO2} + S_{NO2}} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} \cdot \eta_{NO2} \cdot X_{H,NO2-N} \quad (2-14)$$

gdzie:

- $r_{Su,NO3}$ – szybkość usuwania substratu w reaktorze (w obecności NO_3) [$g/m^3 \cdot d$]
- $r_{Su,NO2}$ – szybkość usuwania substratu w reaktorze (w obecności NO_2) [$g/m^3 \cdot d$]
- η_{NO3} – współczynnik korekcyjny dla warunków anoksycznych (w obecności NO_3-N)
- η_{NO2} – współczynnik korekcyjny dla warunków anoksycznych (w obecności NO_2-N)
- $\mu_{H,max}$ – maksymalna szybkość wzrostu bakterii denitryfikacyjnych, [$g\ smol/(g\ smol \cdot d)$]
- Y_H – heterotroficzny współczynnik przyrostu osadu [$g\ smol/g\ O_2$ usuniętego]
- S_s – stężenie substancji organicznych [$g\ O_2 /m^3$]
- K_s – stała nasycenia dla zewnętrznego źródła węgla (substancji organicznych) w procesie denitryfikacji [$g\ O_2 /m^3$]
- S_{NO3} – stężenie azotu azotanowego [$g\ NO_3-N/m^3$]
- S_{NO2} – stężenie azotu azotynowego [$g\ NO_2-N/m^3$]
- K_{NO3} – stała nasycenia dla azotu azotanowego [$g\ NO_3-N/m^3$]
- K_{NO2} – stała nasycenia dla azotu azotynowego [$g\ NO_2-N/m^3$]
- $K_{O,H}$ – stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego, [$g\ O_2/m^3$]
- S_o – stężenie tlenu rozpuszczonego, [$g\ O_2/m^3$]
- $X_{H,NO3-N}$ – stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących NO_3-N [$g\ smol/m^3$]
- $X_{H,NO2-N}$ – stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących NO_2-N [$g\ smol/m^3$]

Szybkość denitryfikacji mierzona spadkiem stężeń azotu azotanowego (azotu azotynowego) wyrażona jest następującym wzorem (NUR - nitrate/ nitrite utilization rate) [USEPA, 2010]:

$$r_{DN} = \frac{1 - 1,42 \cdot Y_H}{2,86} \cdot r_{Su} \quad (2-15)$$

gdzie:

- r_{DN} – szybkość przyrostu bakterii denitryfikacyjnych [$g/m^3 \cdot d$]

Podstawiając równanie (2-13) i (2-14) do równania (2-15) szybkość denitryfikacji jest wyrażona następującymi wzorami [USEPA, 2010]:

$$r_{DN,NO_3} = \frac{1 - 1,42 \cdot Y_H}{2,86 \cdot Y_H} \cdot \frac{\mu_{H,max}}{Y_H} \cdot \frac{S_s}{K_s + S} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} \cdot \eta_{NO_3} \cdot X_{H,NO_3-N} \quad (2-16)$$

$$r_{DN,NO_2} = \frac{1 - 1,42 \cdot Y_H}{2,86 \cdot Y_H} \cdot \frac{\mu_{H,max}}{Y_H} \cdot \frac{S_s}{K_s + S} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_o} \cdot \eta_{NO_2} \cdot X_{H,NO_2-N} \quad (2-17)$$

gdzie:

- r_{DN,NO_3} – szybkość denitryfikacji (redukcji azotu azotanowego) przez bakterie denitryfikacyjne wykorzystujące NO_3-N jako akceptor elektronów [$g\ N/m^3 \cdot d$]
 r_{DN,NO_2} – szybkość denitryfikacji (redukcji azotu azotynowego) przez bakterie denitryfikacyjne wykorzystujące NO_2-N jako akceptor elektronów [$g\ N/m^3 \cdot d$]

Tabela 2.1 Teoretyczne parametry kinetyki denitryfikacji [Gu i Onnis-Hayden, 2010; USEPA, 2010; Tchobanoglous i wsp., 2014]

Parametr	Jednostka	Wartość średnia
$\mu_{H,max}$	$g\ smo/(g\ smo \cdot d)$	3,2
θ	-	1,026 - 1,029
Y_H	$g\ smo/g\ O_2\ usuniętego$	0,4 - 0,47
K_s	$g\ O_2 / m^3$	5,0 – 9,0
K_{NO_3}	$g\ NO_3-N/m^3$	0,10 – 0,5
$K_{O,H}$	$g\ O_2/m^3$	0,02 – 0,2

2.2 CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA PRZEBIEG PROCESU DENITRYFIKACJI

Proces denitryfikacji charakteryzuje się dużym uzależnieniem od czynników zewnętrznych. Istotny wpływ na procesu usuwania azotu ma temperatura, stężenie tlenu rozpuszczonego, dostępność źródła węgla organicznego, odczyn pH, obecność azotu azotynowego i azotu amonowego [Yang i wsp., 2012].

Szybkość denitryfikacji uzależniona jest od temperatury. W niskiej temperaturze (od 0 do 5 °C) denitryfikacja może zachodzić, ale jej szybkość jest niewielka [Gauntlett i Craft 1979].

Szybkość denitryfikacji w temperaturze 5 °C stanowi około 20 % szybkości otrzymywanych w temperaturze 20°C [Sadecka, 2010; Choi i wsp., 1998].

Najczęściej wpływ temperatury na szybkość procesu denitryfikacji opisuje równanie Arrheniusa (θ) (2–18).

Równanie Arrheniusa [Carrera i wsp., 2003; Orhon i wsp., 2000]:

$$r_{DN(T)} = r_{DN(20^{\circ}\text{C})} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (2-18)$$

gdzie:

$r_{DN(T)}$ – szybkość denitryfikacji w temperaturze T [g N/(g smo·h)]

$r_{DN(20^{\circ}\text{C})}$ – szybkość denitryfikacji w temperaturze 20°C [g N/(g smo·h)]

θ – współczynnik temperaturowy Arrheniusa [-]

Współczynnik Arrheniusa uzależniony jest również od wykorzystywanego zewnętrznego źródła węgla (Tabela 2.2). W badaniach prowadzonych z dodatkiem kwasu octowego współczynnik Arrheniusa w przedziale temperatur 10 – 20 °C wynosił $1,21 \pm 0,03$ i był wyższy niż w przedziale temperaturowym 20 - 30 °C, wynoszącym $1,03 \pm 0,03$ [Elefsiniotis i wsp., 2006]. Ponadto współczynnik temperatury był wyższy dla kwasu octowego niż dla kwasu propionowego. Jednakże jak podają Carrera i wsp. [2003] średnie wartości współczynnika temperatury Arrheniusa w temperaturach powyżej 20 °C niezależnie od rodzaju zewnętrznego źródła węgla, wynoszą średnio 1,10. Natomiast Bever i wsp. [1997] prezentują porównywalne wartości tego współczynnika dla metanolu ($\theta = 1,12$) i surowych ścieków ($\theta = 1,15$).

Tabela 2.2 Współczynnik temperaturowy Arrheniusa (θ) dla różnych źródeł węgla

Źródło węgla	θ	Zakres temperatury [°C]	Źródło
Kwas octowy	$1,21 \pm 0,03$	10 – 20	Elefsiniotis i wsp. [2006]
	$1,03 \pm 0,03$	20 – 30	Elefsiniotis i wsp. [2006]
Metanol	1,04 – 1,07	35 – 55	Lopez-Vazquez i wsp. [2014]
	1,10	10 - 25	Carrera i wsp. [2003]
Etanol	1,12	15 – 25	Christensson i Welander [1994]
Kwas propionowy	$1,16 \pm 0,01$	10 – 20	Elefsiniotis i wsp. [2006]
	$1,11 \pm 0,01$	20 – 30	Elefsiniotis i wsp. [2006]

Zależność wzrostu szybkości denitryfikacji od temperatury może być opisana równaniem Ratkowskiego (2-19). Porównanie krzywej Arreniusa dla $\theta=1,10$ z krzywą Ratkowskiego przedstawiono na Rysunku 2.1.

Równanie Ratkowskiego [Ratkowsky i wsp., 1983]:

$$\sqrt{r_{DN(T)}} = b \cdot (T - T_{min}) \cdot (1 - e^{(c(T-T_{max}))}) \quad (2-19)$$

gdzie:

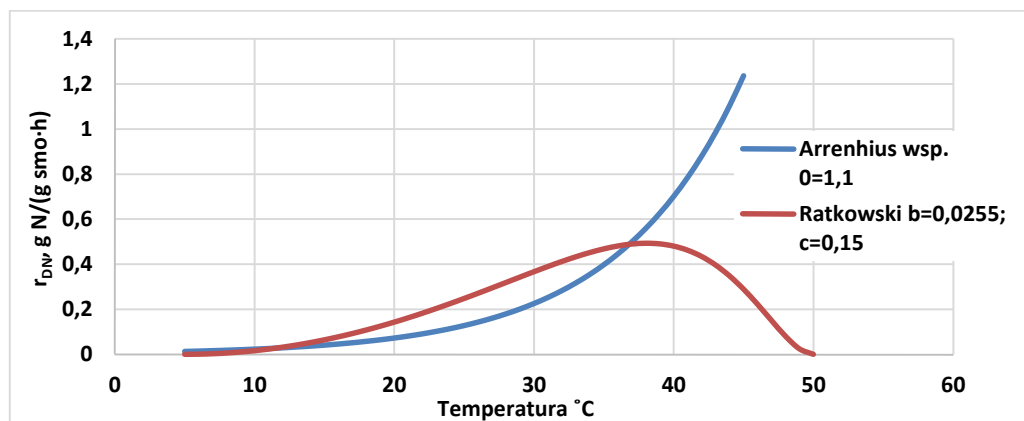
$r_{DN(T)}$ – szybkość denitryfikacji w temperaturze T [mg N/(g smo·h)]

T – temperatura [K]

T_{min} – temperatura minimalna [K]

T_{max} – temperatura maksymalna [K]

b, c – parametry empiryczne.



Rysunek 2.1 Porównanie krzywej Arreniusa dla $\theta=1,10$ i Ratkowskiego [Majtacz, 2015]

Do prawidłowego rozwoju pożądanych grup mikroorganizmów w bioreaktorach, konieczne jest zapewnienie im optymalnych warunków. Denitryfikacja zachodzi w warunkach braku tlenu cząsteczkowego. Tlen jest ważnym inhibitorem procesu denitryfikacji. Tlen rozpuszczony znajdujący się w ściekach staje się akceptorem elektronów zamiast azotu azotanowego. Może on być dostarczony z dopływającymi ściekami, bądź z osadem recyrkulowanym. Przyjmuje się, że stężenie tlenu rozpuszczonego powinno być niższe niż $0,5 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ [Sadecka i Mazurkiewicz, 2011; Kulikowska i wsp., 2009]. Szybkość denitryfikacji maleje liniowo do zera, do osiągnięcia wartości $1 \text{ g O}_2/\text{m}^3$. Powyżej tej wartości proces denitryfikacji nie będzie zachodzić. Swinarski i wsp [2011] zaobserwowali spadek szybkości procesu denitryfikacji przy stężeniu $0,9 \text{ g O}_2/\text{m}^3$.

Istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność procesu denitryfikacji jest stopień recyrkulacji wewnętrznej ze strefy tlenowej do anoksydacyjnej. Obniżenie sprawności denitryfikacji może być efektem zbyt niskiego stopnia recyrkulacji, ponieważ zbyt mały ładunek azotu azotanowego doprowadzany jest do komory anoksydacyjnej. Wzrost stopnia recyrkulacji wewnętrznej przyczynia się do zmniejszenia czasu zatrzymania ścieków w komorze denitryfikacji. Powoduje też zawracanie zbyt dużej ilości tlenu do strefy denitryfikacji. W takiej sytuacji tlen staje się akceptorem elektronów, a donorami są związki organiczne [Kalinowska, 2006].

Wpływ stopnia recyrkulacji na efektywność usuwania azotu azotanowego można wyrazić [Sedlak R., 1991]:

$$R = \left[\frac{(NH_3-N)_o - (NH_3-N)_e}{(NO_3-N)_e} \right] - 1 \quad (2-20)$$

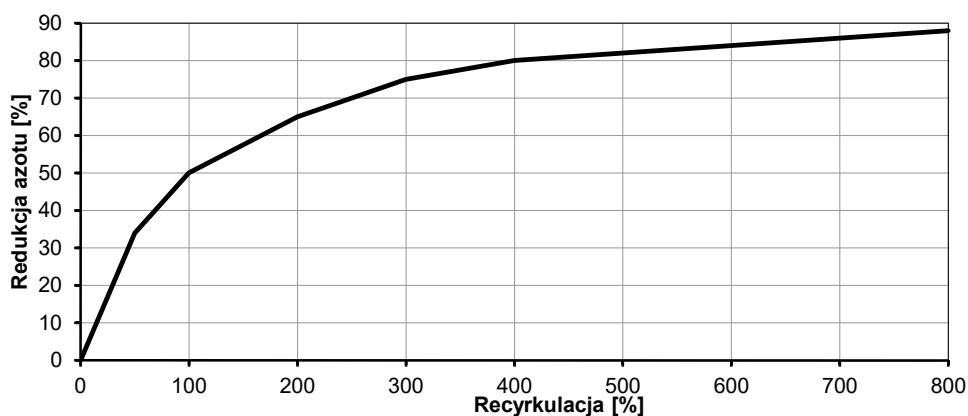
gdzie:

R – stopień całkowitej recyrkulacji,

$(NH_3-N)_o$ – stężenie NH_3-N na dopływie do układu [$g\ NH_3-N/m^3$]

$(NH_3-N)_e$ – stężenie NH_3-N na odpływie z układu [$g\ NH_3-N/m^3$]

$(NO_3-N)_e$ – stężenie NO_3-N na odpływie z układu [$g\ NO_3-N/m^3$]

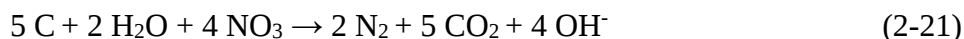


Rysunek 2.2 Teoretyczna zależność redukcji azotu od stopnia całkowitej recyrkulacji [Sedlak R., 1991]:

Jeśli stosunek ChZT/N w ściekach surowych będzie zbyt niski, denitryfikacja będzie częściowa lub przebiegać będzie mniej efektywnie. Może to powodować w odpływie wzrost produktów pośrednich procesu [Sadecka i Mazurkiewicz, 2011]. Czynnikiem wpływającym na poprawę efektywności denitryfikacji jest wyeliminowanie z ciągu technologicznego osadnika wstępnego. Przyczynia się to zwiększenia stosunku ChZT/N [Kulikowska i wsp., 2009].

Przyjmuje się, że w procesie denitryfikacji dla zredukowania 1 g $\text{NO}_3\text{-N}$ do N_2 wymagane są średnio 4-5 g ChZT [Miksch i Sikora, 2010; Aesø i wsp., 1997] w zależności od warunków eksploatacji oczyszczalni. Wielkość ta uzależniona jest do źródła węgla i różni się znacznie wg różnych autorów. Krzanowski i Wałęga [2007] podają, iż dla zapewnienia wymaganej redukcji azotu ze ścieków, konieczne jest zapewnienie proporcji ChZT/N powyżej 7,0. W Tabeli 2.3 przedstawiono teoretyczne stosunki ChZT/N dla wybranych źródeł węgla w procesie denitryfikacji.

Wartość teoretyczną chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT potrzebnego do redukcji azotu azotanowego do azotu gazowego można wyznaczyć na podstawie ogólnego zapisu procesu denitryfikacji:



Do utlenienia 5 C (60 g) do dwutlenku węgla potrzeba 5 O_2 (160 g). Wartość potrzebnego do procesu denitryfikacji ChZT wynosi $160/(4 \cdot 14) = 2,86$ g ChZT/g N.

Teoretyczny stosunek ChZT/ $\text{NO}_3\text{-N}$ dla dowolnego źródła węgla można obliczyć przekształcając wzór (2-15):

$$\frac{\text{ChZT}}{\text{NO}_3 - \text{N}} = \frac{2,86}{1 - 1,42 \cdot Y_H} \quad (2-22)$$

przy założeniu, że ChZT suchej masy organicznej powstającej biomasy wynosi 1,42 g ChZT/g smo.

Optymalny zakres odczynu pH do przeprowadzenia procesu denitryfikacji wynosi 7 - 8 [Henze i wsp., 1992; Sadecka, 2010]. Przy wzroście pH w zakresie od 8 do 9,5 oraz spadku pH z 7 do 4 zaobserwowano liniowy spadek szybkości denitryfikacji [Randall i wsp. 1995]. W procesie denitryfikacji zasadowość wzrasta wraz z ubytkiem azotu azotanowego o wartość około 3 g $\text{CaCO}_3/\text{a NO}_3\text{-N}$. Wpływ odczynu pH na proces denitryfikacji może zależeć od osadu czynnego i czasu trwania adaptacji. Z tego względu optymalny zakres pH należy określać indywidualnie.

Tabela 2.3 Stosunek ChZT/N dla różnych źródeł węgla w procesie denitryfikacji

Źródło węgla	ChZT/N	Źródło
Metanol	4,8	Gu i Onnis-Hayden [2010]
	3,5 – 4,1	Sadecka i wsp. [2011]
	4,0 - 5,0	USEPA [2010]
	2,5	Miksch i Sikora [2010]
	4,7	Mokhayeri i wsp. [2006]
	3,7	Carrera i wsp. [2003]
	4,8	Cherchi i wsp. [2009]
Kwas octowy	3,1 – 3,7	Sadecka i wsp. [2011]
	4	Lee i Welander [1996]
Glukoza	8,9	Prentice [2007]
Ścieki bytowo-gospodarcze	4 - 5	Sadecka i wsp. [2011]
	4,8	Swinarski [2007, 2009]
Osady ściekowe	2,9 – 3,2	Sadecka i wsp. [2011]
Ścieki cukiernicze	6,5	Fernandez-Nava i wsp. [2010]
	7,7	Krzanowski i Wałęga [2007]
	10,2	Prentice [2007]
Ścieki z mleczarni	4,7	Gu i Onnis-Hayden [2010]]
	3,6 – 3,8	Sage [2006]
Olej fuzlowy	5,4	Swinarski [2007, 2009]
	2,22	Monteith i wsp. [1980]
Ścieki z winiarni	3,4	Gu i Onnis-Hayden [2010]
Ścieki z browaru	4,2	Gu i Onnis-Hayden [2010]
	6,9	Swinarski [2007, 2009]

2.3 CHARAKTERYSTYKA ŹRÓDEŁ WĘGLA STOSOWANYCH DO WSPOMAGANIA PROCESU DENITRYFIKACJI

2.3.1 PODZIAŁ ŹRÓDEŁ WĘGLA

Do prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji oprócz niskiego stężenia tlenu rozpuszczonego, obecności azotu azotanowego oraz odpowiedniej grupy bakterii wymagana jest obecność związków organicznych (jako źródła węgla i energii). Związki organiczne niezbędne do przeprowadzenia denitryfikacji mogą być pochodzenia wewnętrznego lub zewnętrznego. Wewnętrznymi źródłami węgla organicznego są związki zawarte w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni oraz tzw. źródła endogenne pochodzące z rozkładanej biomasy osadu czynnego (tzw. endogenne) [Miksch i Sikora, 2010; van Haandel i wsp., 1981]. Wykorzystując ścieki surowe lub endogenne źródła, nie zawsze można jednak uzyskać wystarczające efekty oczyszczania, w przypadku zbyt niskiego stosunku ChZT/N. Niezbędne staje się wtedy dodawanie do układu zewnętrznego źródła węgla [Fernández-Nava i wsp., 2010; Modin i wsp., 2007; Obaja i wsp., 2005; Schuch i wsp., 2000]. Podczas wyboru zewnętrznego źródła węgla należy rozważyć kilka czynników, takich jak koszty, szybkość denitryfikacji, przyrost osadu, bezpieczeństwo przechowywania i transport oraz czas potrzebny do adaptacji osadu [Aesøy i wsp., 1997]. Należy zwrócić uwagę, aby wraz z zewnętrznym źródłem węgla nie wprowadzać dodatkowego ładunku azotu. Z uwagi na koszty ważne jest znalezienie ekonomicznego źródła węgla, ponieważ zakup źródła węgla stanowi znaczne obciążenie finansowe dla oczyszczalni [Cyplik i wsp., 2013; Fernández-Nava i wsp., 2010]. Wielu autorów wskazuje na wykorzystanie odpadów lub ścieków przemysłowych [Sage i wsp., 2006; De Lucas, i wsp., 2005]. Wykorzystanie ścieków przemysłowych jako substratu w denitryfikacji jest ekonomicznym i proekologicznym rozwiązaniem w eksploatacji oczyszczalni ścieków. Szybkość denitryfikacji uzależniona jest od zastosowanego źródła węgla organicznego. Największą szybkość uzyskuje się podczas zastosowania łatwo rozkładalnego związku organicznego [Yang i wsp., 2012; Miksch i Sikora, 2010; Elefsiniotis i Li, 2006; Lee i Welander, 1996]. Przegląd literaturowych szybkości denitryfikacji dla systemów osadu czynnego zasilanych wewnętrznym źródłem węgla przedstawiono w Tabeli 2.4.

Tabela 2.4 Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych wewnętrznym źródłem węgla

Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR (NUR1 / NUR2) mg N/(g smo·h)		Efektywność %	pH	Źródło
Wewnętrzne źródła węgla							
Ścieki rzeczywiste	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	13,2-16,6	4,8 - 5,6	1,4 - 1,7	-	-	Mąkinia i wsp. [2011]
		11,8-14,0	3,7 - 5,0	1,3 - 1,4	-	-	Mąkinia i wsp. [2010]
		20,1-20,5	4,6 - 5,1	1,6 - 1,7	-	-	
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	18,8 - 23,2	5,4(±1,8)	2,6(±1,8)	-	-	Swinarski i wsp. [2009]
	Reaktor SBR w skali laboratoryjnej	20	4,3	2,1	-	-	Rodríguez i wsp. [2007]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	20	3,3 – 5,7	1,6 – 3,6	-	-	Naidoo i wsp. [1998]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	20	3,7 - 5,0	1,3 - 1,4	-	-	Henze i wsp. [1995]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	20	-		87,4 (N) 94,9 (P)	6,5	Mazurkiewicz [2012]
Endogenne	Reaktor laboratoryjny SBR osad zaadoptowany	22 (±1,0)	5,2		-	7,4	Gong i wsp. [2013]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	20,3 – 21,5	1,3 ± 0,3		-	-	Swinarski i wsp. [2009]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	22,5(±1,0)	0,4 – 2,2		-	7,5	Morgan-Sagastume i wsp. [2008]
	Reaktor SBR w skali laboratoryjnej z osadem pochodzącym z reaktora w skali technicznej usuwającego N i P	20	0,4		-	7,3	Rodríguez i wsp. [2007]
	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N z osadem zaadaptowany do mleczanów i odtłuszczonego mleka	30	1,3 ± 0,3		-	8,0	Sage i wsp. [2006]
	Reaktor SBR w skali technicznej z osadem zaadoptowanym do kwasu octowego	-	3,2		-	-	Sin i wsp. [2003]

2.3.2 KONWENCJONALNE ŹRÓDŁA WĘGLA

Zewnętrzne, konwencjonalne źródła węgla wykorzystywane do procesu denitryfikacji to m.in. glukoza [Chevron i wsp., 1997], etanol [Hasselblad i Hallin, 1998; Nyberg, i wsp., 1996], metanol [Bailey i wsp., 1998; Bilanovic i wsp., 1999], sacharoza [Sison i wsp., 1995] i kwas octowy [Oh i Silverstein, 1999]. Przegląd literaturowych szybkości denitryfikacji dla systemów osadu czynnego zasilanych zewnętrznym konwencjonalnym źródłem węgla przedstawiono w Tabeli 2.5.

Tradycyjnie stosowanym źródłem węgla organicznego w oczyszczalniach ścieków w procesie denitryfikacji jest metanol [USEPA, 2010; Sage i wsp., 2006]. Metanol otrzymuje się jako produkt uboczny suchej destylacji drewna. Można go również otrzymać z tlenku węgla (II) i wodoru. Jednakże należy zwrócić uwagę na długi okres adaptacji osadu do metanolu, dłuższy niż w badaniach z dodatkiem etanolu czy kwasu octowego. Hallin i Pell [1998] prowadzili badania w pełnej skali w oczyszczalni ścieków komunalnych. Zaobserwowali natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji z dodatkiem etanolu i kwasu octowego. Natomiast w badaniach z dawkowaniem metanolu, efekt wzrostu szybkości denitryfikacji wymagał okresu przynajmniej 50 dób adaptacji osadu do metanolu. Wadą dozowania metanolu jako źródła węgla do poprawy efektywności procesu denitryfikacji jest również to, iż nie wpływa na usuwanie fosforu [Cho i wsp., 2004]. Podawane w literaturze szybkości denitryfikacji z dodatkiem metanolu wahają się w zakresie od 0,8 – 2,3 mg N/(g smo·h) dla osadu niezaadaptowanego (Tabela 2.5). Najniższą szybkość wynoszącą 0,8 mg N/(g smo·h) otrzymano w reaktorze SBR w skali technicznej. Wpływ na uzyskaną szybkość denitryfikacji miała przede wszystkim zbyt niska temperatura prowadzenia badań 12,6 -17°C. W podobnych badaniach prowadzonych przez Głodek [2014] potwierdzono, iż dla osadu niezaadaptowanego do metanolu uzyskano niskie szybkości denitryfikacji (0,94 – 1,26 mg N/(g smo·h)). Jednakże osad zaadaptowany do metanolu wykazywał lepsze zdolności denitryfikacji. W badaniach prowadzonych przez Louzeiro i wsp. [2002] wprowadzenie metanolu do reaktorów z niezaadaptowanym osadem czynnym nie wpływało znacząco na zmianę procesu denitryfikacji. Natomiast po okresie adaptacji osadu stwierdzono wzrost szybkości o 55%, a osad wykazywał lepsze zdolności denitryfikacyjne nawet po zaprzestaniu dozowania metanolu.

Kolejnym popularnym źródłem węgla jest kwas octowy. Szybkości denitryfikacji uzyskane z użyciem kwasu octowego są znacznie wyższe niż w przypadku stosowania glukozy i metanolu. Podawane w literaturze szybkości denitryfikacji z dodatkiem kwasu octowego wahają się w zakresie od 1,5 – 6,4 mg N/(g smo·h) dla osadu niezaadaptowanego. Peng i wsp.

[2007] badali wpływ metanolu, etanolu i kwasu octowego, jako zewnętrznego źródła węgla na proces denitryfikacji. Najmniej korzystnym okazał się metanol, przede wszystkim ze względu na długi okres adaptacji osadu, wynoszący około 40 dób. Wysoką szybkość denitryfikacji ($12 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$) otrzymali w badaniach z wykorzystaniem kwasu octowego. Najkorzystniejszym ekonomicznie źródłem w tych badaniach okazał się etanol (alkohol etylowy) ze względu na krótki okres adaptacji, stosunkowo niewysokie koszty i uzyskaną szybkość denitryfikacji na poziomie $9,6 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$.

Badania z dodatkiem glukozy jako zewnętrznego źródła węgla na osadzie pochodzących z dwóch oczyszczalni ścieków prowadzili Morgan-Sagastume i wsp. [2008]. Otrzymane szybkości denitryfikacji wynoszące $2,4 - 5,8 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$, w temperaturze $22,5(\pm 1,0) ^\circ\text{C}$ były wyższe niż z dodatkiem etanolu ($1,6 - 2,9 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$), oraz porównywalne do badań z dodatkiem kwasu octowego ($4,0 - 6,4 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$). Natomiast szybkość denitryfikacji z dodatkiem glukozy wynoszącą $3,2 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$ w temperaturze $21,1^\circ\text{C}$ otrzymali Bilyk i wsp. [2009].

Badania z dodatkiem metanolu prowadzono w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku [Swinarski i wsp., 2007, 2009]. Wyniki pomiarów potwierdziły, że metanol nie może być wykorzystywany jako źródło węgla zewnętrznego przez osad niezaadaptowany do metanolu. Uzyskana szybkość denitryfikacji wyniosła $1,3 \pm 0,3 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$ i była taka sama, jak w badaniach z endogennym źródłem węgla. Szybkości te były niższe niż otrzymane w badaniach z dodatkiem etanolu i kwasu octowego, odpowiednio $2,0 (\pm 0,2) \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$ i $3,5 (\pm 0,5) \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$. Uzyskanie efektu wzrostu szybkości denitryfikacji wymagało przynajmniej 2-tygodniowego okresu adaptacji osadu czynnego do metanolu. Przeprowadzono dwie serie pomiarowe otrzymując szybkości denitryfikacji dla osadu zaadaptowanego do metanolu na poziomie $4,5 - 6,2 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$. Po zatrzymaniu dozowania szybkości denitryfikacji stopniowo malały do wartości $2,3 - 2,9 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$. Należy jednak pokreślić, iż dodatek metanolu powodował wzrost udziału frakcji organicznej w osadzie czynnym. Stosunek zawiesiny organicznej do całkowitej wzrósł z 70% do 80%.

Badania w skali technicznej z dozowaniem preparatu KEM-DN do poprawy procesu denitryfikacji przeprowadzono w bioreaktorach Oczyszczalni Ścieków w Częstochowie. W wyniku dozowania preparatu uzyskano ok. 30% redukcję azotu azotanowego. Średnia wartość azotu azotanowego w okresie poprzedzającym badania wynosiła $9,0 \text{ mg N}/\text{dm}^3$, natomiast w okresie prowadzenia badań średnia wartość spadła do $6,3 \text{ mg N}/\text{dm}^3$, co

potwierdza możliwość stosowania preparatu KEN-DN jako źródła węgla zewnętrznego do poprawy procesu denitryfikacji.

Tabela 2.5 Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych konwencjonalnym zewnętrznym źródłem węgla

Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR mg N/(g smo·h)	Efektywność %	pH	Źródło
<i>Konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla</i>						
Etanol	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	12,1 - 17,1	1,3 - 1,8	-	-	Mąkinia i wsp. [2011]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	21,1 - 21,2	2,1 - 2,2	-	-	Mąkinia i wsp. [2010]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N z osadem niezaadoptowanym	-	2,5	-	-	Hagman i wsp. [2008]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N z osadem zaadoptowanym do etanolu	-	15	-	-	Hagman i wsp. [2008]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	22,5(±1,0)	1,6 - 2,1	-	7,5	Morgan-Sagastume i wsp. [2008]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	19,9 – 21,5	2,0 (±0,2)	-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
	Reaktor laboratoryjny SBR z osadem zaadoptowanym do metanolu w reaktorze usuwający N i P w skali pilotowej	20 - 22	9,6	-	7 - 7,5	Peng i wsp. [2007]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	25	1,63	-	7 - 7,5	Kesseru i wsp. [2002]
Metanol	Reaktor pilotowy usuwający N i P	11	2,5	-	-	Aesøy i wsp. [1998]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	1,0 - 1,3	-	-	Głodek [2014]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	21,9 – 22,2	1,4 – 1,6	-	-	Mąkinia i wsp. [2010]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	19,4 – 22,2	1,1 (±0,5)	-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
	Reaktor A ² /O w skali laboratoryjnej z osadem zaadoptowanym do metanolu	21,0 – 21,8	4,2 (±0,2)	-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
	Rektor w skali technicznej usuwający N i P	10 - 20	2,3 – 6,1	-	-	Onnis-Hayden i Gu [2008]

Tabela 2.5 c.d. Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych konwencjonalnym zewnętrznym źródłem węgla

Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR mg N/(g smo·h)	Efektywność %	pH	Źródło
<i>Konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla</i>						
Metanol	Reaktor w skali technicznej usuwający N z osadem niezaadoptowanym	-	1,3	-	-	Hagman i wsp. [2008]
	Rektor w skali technicznej usuwający N z osadem zaadoptowanym do metanolu	-	34	-	-	Hagman i wsp. [2008]
	Reaktor laboratoryjny SBR z osadem zaadoptowanym do metanolu w reaktorze usuwającym N i P w skali pilotowej	20 - 22	3,2	-	7 - 7,5	Peng i wsp. [2007]
	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	12,6 -17	0,8	-	6,5-6,8	Louzeiro i wsp. [2002]
Kwas octowy	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	6,32	-	-	Li i wsp. [2015]
	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	-	57,4	-	Januczkoicz i wsp. [2011]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	18,4 - 20,5	3,4 - 4,0	-	-	Mąkinia i wsp. [2010]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	18,4 – 20,2	3,5 (±0,5)	-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	22,5(±1,0)	4,0 – 6,4	-	7,5	Morgan-Sagastume i wsp. [2008]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N z osadem niezaadoptowanym	-	3,7 - 4,5	-	-	Hagman i wsp. [2008]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N z osadem zaadoptowanym do metanolu	-	6,2	-	-	Hagman i wsp. [2008]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N z osadem zaadoptowanym do etanolu	-	15	-	-	Hagman i wsp. [2008]

Tabela 2.5 c.d. Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych konwencjonalnym zewnętrznym źródłem węgla

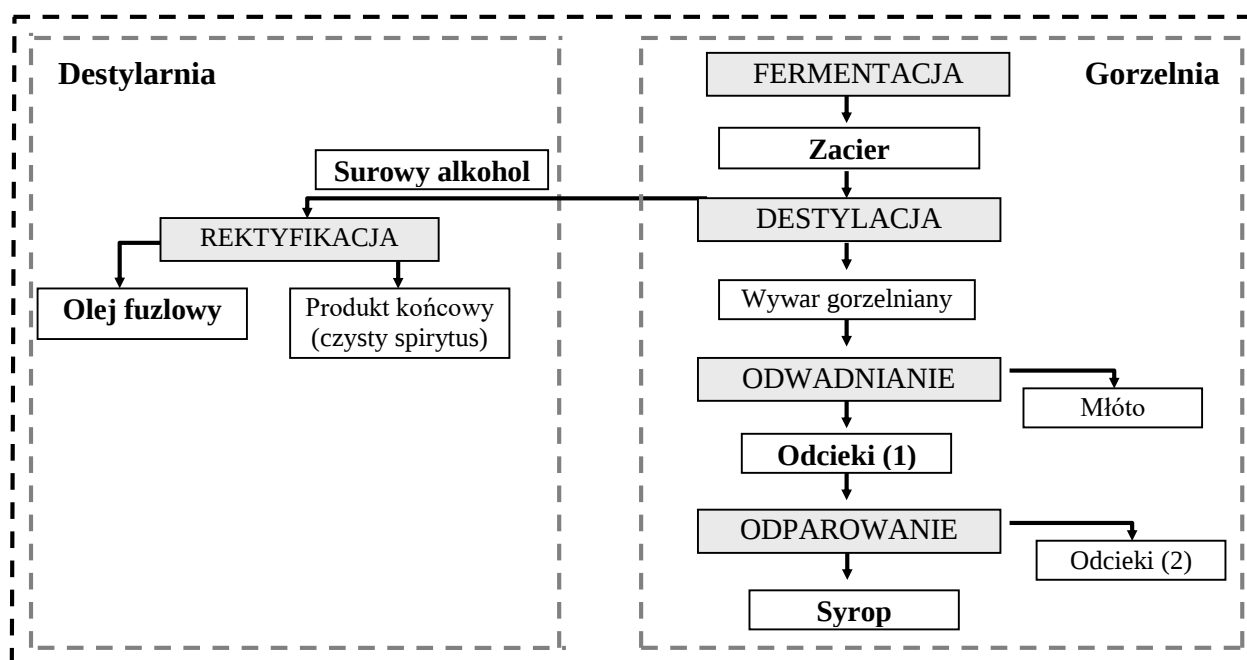
Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR mg N/(g smo·h)	Efektywność %	pH	Źródło
<i>Konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla</i>						
Kwas octowy	Reaktor SBR w skali laboratoryjnej z osadem pochodzącym z reaktora w skali technicznej usuwającego N i P	20	4,7	-	7,3	Rodríguez i wsp. [2007]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N	30	1,5	-	6,5	Elefsiniotis i Li [2006]
	Reaktor laboratoryjny SBR z osadem zaadoptowanym do metanolu z reaktora BNR w skali pilotowej	20 - 22	12	7 - 7,5	-	Peng i wsp. [2007]
	Reaktor SBR w skali technicznej z osadem zaadoptowanym do kwasu octowego	-	13,5 – 14,1	-	-	Sin i wsp. [2003]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	25	1,5	-	7,7	Kesseru i wsp. [2002]
Glukoza	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	21,1	3,2	-	-	Bilyk i wsp. [2009]
	Reaktor w skali technicznej usuwający C, N i P	22,5(±1,0)	2,4 – 5,8	-	7,5	Morgan-Sagastume i wsp. [2008]
<i>Komercyjne zewnętrzne źródła węgla</i>						
Brenntaplus	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	2,4 – 5,0	-	-	Głodek [2014]
KEM-DN	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	-	30	-	Budzisz [2012]

2.3.3 ALTERNATYWNE ŹRÓDŁA WĘGLA

Wysokie koszty eksploatacyjne oczyszczalni ścieków związane z wykorzystywaniem konwencjonalnych źródeł węgla i wymagany okres adaptacji mikroorganizmów przyczyniły się do poszukiwań alternatywnych źródeł węgla organicznego. Koszty związane z wykorzystaniem metanolu mogą stanowić do 70% całkowitych kosztów eksploatacyjnych oczyszczalni ścieków komunalnych [MacDonald, 1990]. Z tego względu popularność zyskuje wykorzystanie alternatywnych źródeł węgla [Elefsiniotis i Li, 2006; Min i wsp., 2002].

Badania nad wykorzystaniem ścieków przemysłowych, szczególnie z przemysłu spożywczego prowadzone są już ponad 30 lat. Ze względu na wysoki stosunek C/N, wysoką zawartość frakcji łatwo rozkładalnej i niskie koszty, ścieki przemysłowe wydają się być ciekawą alternatywą do stosowanych zazwyczaj konwencjonalnych źródeł [Monteith i wsp., 1980; Lee i Welandar, 1996; Bernet i wsp., 1996; Sage i wsp., 2006].

Czerwionka i wsp. [2012] przedstawili schemat produkcji alkoholu w gorzelniach i destylarniach z uwzględnieniem półproduktów i produktów odpadowych (Rysunek 2.3). W trakcie tego procesu powstaje kilka produktów odpadowych: olej fuzlowy, wywar, odciek, syrop oraz półprodukty: zacier i surowy alkohol. Produkty te mogą być potencjalnymi źródłami węgla dla wspomagania procesu denitryfikacji. Destylacja jest procesem separacji przez odparowanie takich składników jak woda i inne produkty odpadowe. W powstającym z destylacji wywarze oddziela się fazę stałą od ciekłej. Faza stała to młóto gorzelnicze, natomiast pozostała faza ciekła to odciek. Powstające odcieki stanowią wagowo około dziesięciokrotnie większą ilość od produkowanego etanolu. Następnie odciek jest poddawany zagęszczeniu, w wyniku którego powstaje syrop pogorzelniany. Natomiast rektyfikacja jest złożoną, wielokrotną formą destylacji w specjalnych kolumnach oddzielających składniki o różnej lotności. Odpady z produkcji alkoholu mogą charakteryzować się dużą zmiennością składu, wynikającą z charakteru bieżącej produkcji. Podstawowa zmienność w produkcji alkoholu pochodzi z produkcji bioetanolu.



Rysunek 2.3 Schemat produkcji alkoholu w gorzelnianach i destylarniach z uwzględnieniem półproduktów i produktów odpadowych [Czerwionka i wsp., 2012]

Przegląd literaturowych szybkości denitryfikacji dla systemów osadu czynnego zasilanych zewnętrznym alternatywnym źródłem węgla przedstawiono w Tabeli 2.6.

Głodek [2014] przedstawił wyniki badań laboratoryjnych w reaktorach nieprzepływowych z dodatkiem konwencjonalnych i alternatywnych źródeł węgla. Do badań wykorzystywano metanol i preparat Brenntaplus VP1 (jako konwencjonalne źródło). Natomiast spośród alternatywnych źródeł ścieki poprodukcyjne z zakładów przemysłu spożywczego: gorzelnian, mleczarni, zakładu produkcji pasty do zębów, wytwórni soków owocowych, produkcji syropu glukozowo-fruktozowego i przetwórstwa warzyw (kapusty i ogórków). Najwyższą efektywność w procesie denitryfikacji uzyskano podczas dodatku ścieków z przemysłu warzywnego 3,5 – 4,6 mg N/(g smo·h). Niższe wartości, w przedziale 1,5 – 3,1 mg N/(g smo·h) otrzymano z pozostałych alternatywnych źródeł węgla. Dla porównania szybkości otrzymane w badaniach z metanolem i preparatem Brenntaplus wynosiły odpowiednio 0,9 – 1,3 oraz 2,4 – 5,0 mg N/(g smo·h). Uzyskane wyniki mogą świadczyć o łatwiejszej adaptacji osadu do alternatywnych źródeł węgla.

Cappai i wsp. [2004] prowadzili badania pilotowe w reaktorze SBR z dozowaniem ścieków z produkcji lodów i cukrowni przetwarzającej buraki cukrowe. W wyniku bezpośredniego dawkowania ich do fazy anoksycznej uzyskano poprawę efektu usuwania azotu o 23 – 53%. Przy czym nie zaobserwowano innych, negatywnych oddziaływań na pracę

oczyszczalni. Podobne badania z dodatkiem ścieków z cukrowni prowadzili Rodriguez i wsp. [2007] otrzymując szybkości NUR dla frakcji łatworozkładalnej $3,8 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$.

Fernandez-Nava Y. i wsp. [2010] prowadzili badania adaptacji osadu do octanu sodu w reaktorze SBR w temperaturze $20 (\pm 1)^\circ\text{C}$. Uzyskali bardzo wysokie szybkości denitryfikacji z dozowaniem ścieków z cukrowni, mleczarni i produkcji napojów odpowiednio 41,6, 44,1 i 46,8 $\text{mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Tak wysokie szybkości mogą sugerować o dobrej adaptacji osadu do wybranego alternatywnego źródła węgla.

Badania z dodatkiem alternatywnych źródeł węgla w postaci produktów odpadowych, ścieków z przemysłu spożywczego prowadzono w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku [Swinarski i wsp., 2007, 2009]. Szybkość denitryfikacji w badaniach ze ściekami z przemysłu rybnego ($5,5 \pm 0,4 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$) były porównywalne z szybkościami otrzymanymi dla frakcji łatworozkładalnej w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym ($6,1 \pm 1,1 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$). Natomiast w przypadku ścieków z browaru zaobserwowano rozbieżność wyników $2,4\text{--}5,3 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$, co mogło być spowodowane zmiennością jakości dozowanych ścieków. W badaniach z dodatkiem oleju fuzlowego uzyskano szybkość NUR ($2,4 \pm 0,3 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$), która była zbliżona do szybkości NUR₂, którą uzyskano dla frakcji wolno rozkładalnej ChZT w ściekach oczyszczonych mechanicznie ($2,6 \pm 1,1 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$). Najniższą szybkość denitryfikacji otrzymano dodając surowy alkohol ($1,9 \pm 0,1 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$).

Szybkości denitryfikacji uzyskane w systemach osadu czynnego zasilanych alternatywnym zewnętrznym źródłem węgla podawane w literaturze wahają się w zakresie $1,4\text{--}5,2 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Szybkości te są porównywalne do uzyskanych w badaniach z dozowaniem konwencjonalnych źródeł węgla (metanolem, etanolem, kwasem octowym i glukozą), wynoszących $1,3\text{--}6,4 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$, potwierdza to możliwość stosowania alternatywnych źródeł węgla z różnych gałęzi przemysłu jako źródła węgla dla wspomagania procesu denitryfikacji.

Tabela 2.6 Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych alternatywnym zewnętrznym źródłem węgla

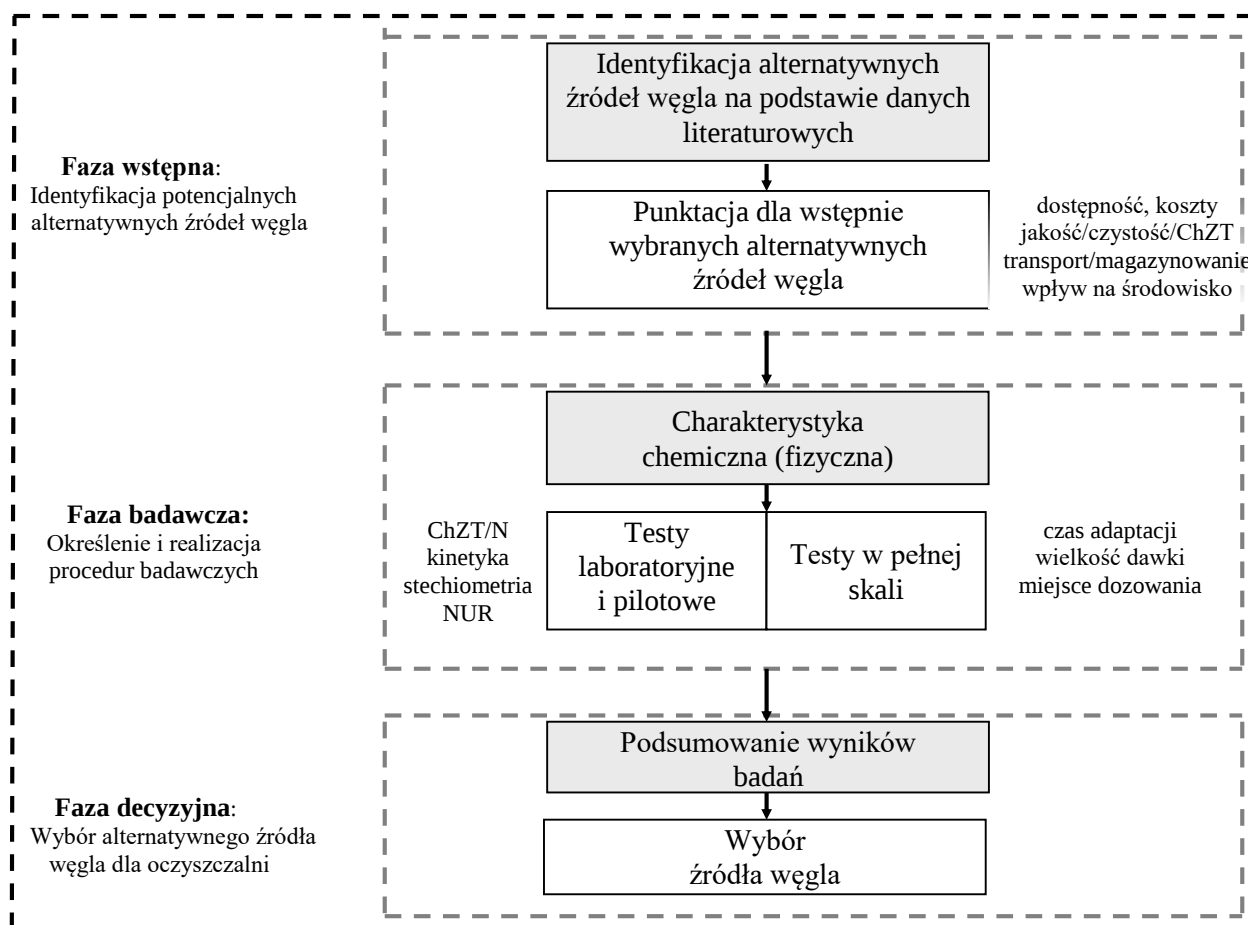
Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR (NUR1 / NUR2) mg N/(g smo·h)		Efektywność %	pH	Źródło
Alternatywne zewnętrzne źródła węgla							
Olej fuzlowy	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	1,9 – 3,0		-	-	Mąkinia i wsp. [2013]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	13,2 - 17,6	1,4 - 1,7		-	-	Mąkinia i wsp. [2011]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	21,6 - 21,8	2,5 - 2,7		-	-	Mąkinia i wsp. [2010]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	21,4 - 21,8	2,4(±0,3)		-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
	brak danych	20	13,8		-	-	Monteith i wsp. [1980]
Ścieki z produkcji spirytusu	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	1,46		-	-	Głodek [2014]
Alkohol surowy	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	19,9 – 20,7	1,9 (±0,1)		-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
Ścieki z browaru	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	18,9 – 22,7	4,3 (±1,6)	1,8 (±0,1)	-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
Ścieki z winiarni	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	6,8		-	-	Gu i Onnis-Hayden [2010]
	Laboratoryjny reaktor SBR	20	2,0	1,8	-	7,3	Rodriguez i wsp. [2007]

Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR (NUR1 / NUR2) mg N/(g smo·h)		Efektywność %	pH	Źródło
Kwas masłowy	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	-	-	54,1	-	Janczukowicz i wsp. [2011]
Ścieki z przemysłu rybnego	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	19,4 – 22,2	5,2 (±0,8)	1,7 (±0,6)	-	-	Swinarski i wsp. [2007, 2009]
Kwas izomasłowy	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	-	-	29,5	-	Janczukowicz i wsp. [2011]
Kwas kapropnowy	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	-	-	49,2	-	Janczukowicz i wsp. [2011]
Kwas izowalerianowy	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	-	-	41,8	-	Janczukowicz i wsp. [2011]
Kwas walerianowy	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	-	-	37,7	-	Janczukowicz i wsp. [2011]
Kwas propionowy	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	3,12	-	-	-	Li i wsp. [2015]
	Reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	-	-	54,9	-	Janczukowicz i wsp. [2011]
	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	22,5(±1,0)	2,9 – 3,4	-	-	-	Morgan-Sagastume i wsp. [2008]
Ścieki z produkcji lodów	Badania pilotowe w reaktorze SBR	20	3,7	-	-	-	Cappai i wsp. [2004]

Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR (NUR1 / NUR2) mg N/(g smo·h)	Efektywność %	pH	Źródło
Ścieki z cukrowni	Reaktor SBR z osadem zaadoptowanym do octanu sodu w skali technicznej usuwający N i P	20(±1)	41,6	-	7,5 - 8	Fernandez-Nava Y. i wsp. [2010]
	Laboratoryjny reaktor SBR	20	3,8 NUR 1 1,3 NUR 2	-	7,3	Rodriguez i wsp. [2007]
	Laboratoryjny jednostopniowy reaktor z osadem czynnym usuwający N	16,4	0,52	64,8	7,4 - 9,7	Krzanowski i Wałęga [2007]
	Badania pilotowe w reaktorze SBR	20	2,8	-	-	Cappai i wsp. [2004]
Ścieki z produkcji soków owocowych	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	1,93	-	-	Głodek [2014]
Ścieki z mleczarni	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	1,9	-	-	Głodek [2014]
	Reaktor SBR z osadem zaadoptowanym do octanu sodu w skali technicznej usuwający N i P	20(±1)	44,1		7,5 - 8	Fernandez-Nava Y. i wsp. [2010]
	Laboratoryjny reaktor SBR w skali technicznej usuwający N i P	20	3,8	1,3		7,3
	Reaktor SBR w skali technicznej osad zaadaptowany do ścieków z mleczarni	30	3,4 – 8,0		8,0	Sage i wsp. [2006]
Ścieki z produkcji syropu	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	1,36 – 3,12	-	-	Głodek [2014]
Ścieki z przetwórstwa ziemniaków	Laboratoryjny reaktor SBR	20	4,1 NUR 1 1,7 NUR 2	-	7,3	Rodriguez i wsp. [2007]

Źródło węgla	Badany system osadu czynnego	Temperatura procesu °C	NUR (NUR1 / NUR2) mg N/(g smo·h)	Efektywność %	pH	Źródło
Ścieki z przetwórstwa kapusty	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	3,55 – 4,27	-	-	Głodek [2014]
Ścieki z przetwórstwa ogórków	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	3,47 – 4,56	-	-	Głodek [2014]
Ścieki z przetwórstwa pomidorów	Laboratoryjny reaktor SBR	20	2,7 NUR 1 1,9 NUR 2		7,3	Rodriguez i wsp. [2007]
Ścieki z produkcji napojów	Reaktor SBR z osadem zaadoptowanym do octanu sodu w skali technicznej usuwający N i P	20(±1)	46,8	-	7,5 - 8	Fernandez-Nava Y. i wsp. [2010]
Ścieki z produkcji pasty do zębów	Reaktor w skali technicznej usuwający N i P	-	1,55	-	-	Głodek [2014]

W ramach projektu Water Environment Research Foundation (WERF) Gu i Onnis-Hayden [2010] opracowały protokół oceny alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania procesu denitryfikacji. Wykonanie oceny zostało podzielone na trzy zasadnicze fazy: wstępną, zasadniczą i decyzyjną. Na Rysunku 2.4 przedstawiono główne fazy procedury związanej z doбором odpowiedniego alternatywnego źródła węgla. Faza wstępna ma na celu zbadanie intensyfikacji potencjalnych alternatywnych źródeł węgla pod kątem dostępności, kosztów, zmienności jakościowej i stężenia ChZT, transportu i magazynowania oraz bezpieczeństwa i oddziaływania na środowisko. Szczególny nacisk położono na produkty odpadowe z przemysłu spożywczego, poza produktami konwencjonalnymi (etanol, metanol i kwas octowy) i produktami komercyjnymi. W każdej kategorii przyznaje się punkty w skali od 1 do 5. Autorzy zaproponowali zalecenia w przyznawaniu poszczególnych punktów (Tabela 2.7). Jednakże obiektywne przyznanie punktów jest w tym momencie uzależnione od ilości dostępnych informacji o danym produkcie. Uzyskaną sumaryczną liczbę punktów porównuje się do liczby punktów dla zaproponowanego komercyjnego źródła – metanolu 27 punktów (Tabela 2.8). Jeżeli liczba punktów przekroczy 25, można przejść do kolejnej fazy.



Rysunek 2.4 Fazy oceny alternatywnych źródeł węgla na podstawie projektu WERF [Gu i Onnis-Hayden, 2010]

Tabela 2.7 Wstępna ocena alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania procesu denitryfikacji na podstawie WERF [Gu i Onnis-Hayden, 2010]

Kryterium oceny	Liczba przyznanych punktów				
	1	2	3	4	5
Koszt	Bardzo wysoki	25-50% wyższy od produktów komercyjnych	<25% wyższy od produktów komercyjnych	porównywalny od produktów komercyjnych	Niższy od produktów komercyjnych
Dostępność	Niska	Okresowa	Dostępny większość czasu	Dostępny lecz daleki transport	Dostępny lokalnie
Jakość	Duża zmienność składu	Duża zawartość N i P (ponad 2,5% ChZT)	Wymagające wstępnego oczyszczania i dodatków	Nie wymagające oczyszczania, zmienna jakość	Wysoka czystość i stały skład
ChZT	<5 g/dm ³	5 - 10 g/dm ³	10 – 100 g/dm ³	100 – 1000 g/dm ³	>1000 g/dm ³
Zdrowie / bezpieczeństwo	Niebezpieczny, palny/toksyczny, wymagający specjalnego wyposażenia	Palny/toksyczny, wymaga specjalnego wyposażenia	Ograniczone zagrożenie ale wymaga specjalnego wyposażenia do transportu, magazynowania, dozowania	Ograniczone zagrożenie i nie wymaga specjalnego wyposażenia	Bez negatywnego wpływu na zdrowie
Dostawa i magazynowanie	Zbiornik wymaga ogrzewania i mieszania, podgrzewane przewody dozujące	Zbiornik wymaga specjalnego ogrzewania i mieszania	Zbiornik wymaga mieszania	Niewielkie wymagania w transporcie i magazynowaniu	Brak specjalnych wymagań
Aspekt środowiskowy	Żywność lub produkt o ograniczonej dostępności	Produkowany z surowców, które mogłyby być inaczej wykorzystane	Produkowany z ogólnodostępnych surowców	Półprodukt	Odpad
Łączna liczba punktów					

Tabela 2.8 Wstępna ocena metanolu dla wspomagania procesu denitryfikacji na podstawie WERF [Gu i Onnis-Hayden, 2010]

Kryterium oceny	Źródło węgla
	Metanol
Koszt	4
Dostępność	5
Jakość	5
ChZT	5
Zdrowie / bezpieczeństwo	1
Dostawa i magazynowanie	5
Aspekt środowiskowy	2
Łączna liczba punktów	27

W fazie badawczej analizowana jest charakterystyka chemiczna (fizyczna) wybranego źródła węgla. Istotne są informacje o zawartości azotu, fosforu, stężenia frakcji rozpuszczonej związków organicznych oraz substancji inhibitujących. W badaniach w skali laboratoryjnej sprawdzana jest podatność na rozkład biologiczny, wpływ na szybkość denitryfikacji (NUR), stosunek ChZT/N oraz współczynniki kinetyczne procesu. Parametry te określa się wykonując konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji NUR podczas normalnego i wysokiego poziomu dozowania substratu. Następnie w skali technicznej (ewentualnie pilotowej) określa się miejsce dozowania, okres aklimatyzacji osadu i wielkość dawki substancji.

W trzeciej fazie decyzyjnej zebrane wyniki badań są analizowane i dokonuje się wyboru optymalnego alternatywnego źródła węgla dla danej oczyszczalni ścieków.

2.4 WSPÓLZALEŻNOŚĆ PROCESÓW DENITRYFIKACJI I BIOLOGICZNEGO USUWANIA FOSFORU

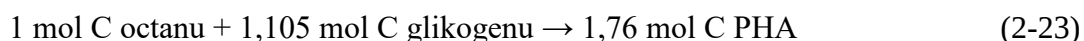
Bakterie fosforowe (PAO - Polyphosphate Accumulating Organisms), które występują w osadzie czynnym, posiadają zdolność uwalniania fosforu w warunkach beztlenowych wraz z magazynowaniem energii wewnątrz komórek w postaci polihydroksyalkanów (PHA). Organizmy te pobierają w warunkach beztlenowych lotne kwasy tłuszczowe (LKT), które są substratem do tworzenia wewnątrzkomórkowych PHA. Energia pochodzi z ATP syntetyzowanego przez przyłączenie ortofosforanów. Ortofosforany pochodzą z hydrolizy polifosforanów wewnątrzkomórkowych [Zborowska i wsp., 2010]. Do uwalniania ortofosforanów z komórek wykorzystywany jest materiał zapasowy – glikogen. Skuteczność syntezy PHA oprócz polifosforanów warunkuje również dostępność glikogenu [Fernández i wsp., 2011]. Następnie w warunkach tlenowych bakterie PAO wykorzystują nagromadzony PHA do wzrostu i uzupełnienia zapasów polifosforanów i glikogenu, a to wiąże się z poborem ortofosforanów ze ścieków. Skuteczne usuwanie fosforu uzyskuje się również w warunkach beztlenowo-anoksydacyjnych. W fazie anoksydacyjnej bakterie PAO pobierają tlen z azotu azotanowego i fosfor fosforanowy ze środowiska w celu utlenienia zmagazynowanego PHA i substancji organicznych. Jednak pobór fosforu w warunkach tlenowych jest znacznie wyższy niż w warunkach anoksydacyjnych [Kern-Jespersen i Henze, 1993]. Wydajność procesu w warunkach anoksydacyjnych jest mniejsza w porównaniu do warunków tlenowych o około 40% [Kuba i wsp., 1993]. Jednak usuwanie fosforu w warunkach anoksydacyjnych jest mniej kosztowne. Niektóre mikroorganizmy akumulujące polifosforany mogą przeprowadzać proces denitryfikacji (DPAO). Jako akceptor elektronów wykorzystują one azot azotynowy lub azot azotanowy. W ten sposób umożliwiają przeprowadzenie jednoczesnej denitryfikacji i defosfatacji.

W warunkach beztlenowych, w obecności łatwo przyswajalnych związków organicznych, rozwijają się szczepy bakterii wykazujące zdolność gromadzenia polihydroksokwasów. Bakterie PAO w warunkach beztlenowych pobierają kwas octowy, który w wyniku redukcji i polimeryzacji przekształcany jest w poli-3-hydroksomasłowego P(3HB). Hydroliza polifosforanów z połączonym uwalnianiem ortofosforanów dostarcza energii, natomiast rozkład glikogenu dostarcza równoważniki redukcyjne, potrzebne w syntezie biopolimeru [Klimiuk i Pokój, 2008].

W układach z biologicznym usuwaniem fosforu może dochodzić do współzawodnictwa mikroorganizmów akumulujących polifosforany - PAO z mikroorganizmami akumulującymi

glikogen (GAO z ang. glycogen accumulating organisms) w warunkach beztlenowych. Bakterie GAO w przypadku braku tlenu wykorzystują glikogen i podobnie do bakterii PAO, zużywają LKT do syntezy PHA. Konkuruje one ten sposób z bakteriami PAO o LKT. W warunkach tlenowych wzrost biomasy umożliwia mikroorganizmom GAO utlenianie PHA i syntezę glikogenu, stanowiącego źródło energii [Fernández i wsp., 2011]. Istotne jest rozpoznanie bakterii osadu czynnego i dobór parametrów technologicznych procesu, aby umożliwić wzrost PAO i zminimalizować przyrost biomasy bakterii GAO.

Wydajność PHA u bakterii zaliczanych do typu GAO została określona przez Liu i wsp. [1994]:



Dostępność wewnątrzkomórkowych polifosforanów i glikogenu jest czynnikiem wpływającym na syntezę PHA. W zależności od stężenia węgla organicznego w dopływie i warunków procesu, zawartość polihydroksykwasów w suchej masie osadu wynosi około 20% [Chua i wsp., 2003].

Usuwanie fosforu ze ścieków jest złożonym procesem następujących po sobie reakcji biochemicznych. Szybkość usuwania fosforu zależy od wskaźników fizyczno-chemicznych ścieków, np. LKT, temperatury, BZT₅ oraz parametrów technologicznych, takich jak wiek osadu, stężenie tlenu, dawka koagulantu, czy obciążenie osadu związkami organicznymi [Klaczyński, 2013].

Obniżenie odczynu pH prowadzi do obniżenia przemian biologicznych. Wraz ze spadkiem pH poniżej 6,5 obniża się efektywność usuwania fosforu fosforanowego. Zmiany pH w zakresie 6,5 do 8,0 nie mają istotnego wpływu na szybkość usuwania fosforu [Filipe i wsp., 2001].

Obecność tlenu rozpuszczonego w reaktorze powoduje, iż LKT potrzebne do biologicznej defosfatacji będą bezpośrednio utleniane. Wpłynie to na obniżenie efektywności usuwania fosforu, poprzez zmniejszenie dostępu LKT dla bakterii PAO. Zborowska i wsp. [2010] zaobserwowali w badaniach prowadzonych w układzie SBR, że zmniejszenie stężenia tlenu w komorze tlenowej z 2,5 g O₂/m³ do 1,0 gO₂/m³ poprawiło efektywność usuwania związków fosforu.

Temperatura wpływa pośrednio na proces usuwania fosforu, ponieważ wpływa na powiązany z nim proces denitryfikacji. W niskich temperaturach obniża się szybkość denitryfikacji, czyli wzrasta ilość azotu azotanowego.

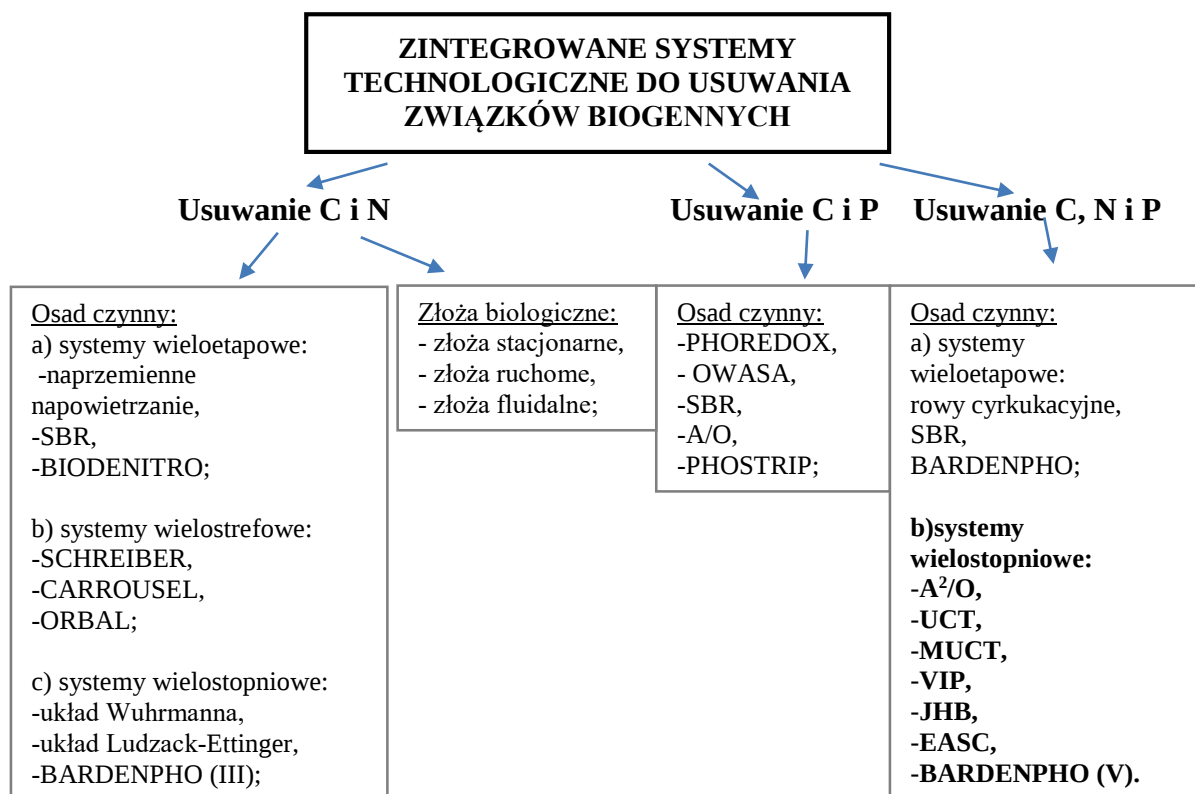
Obecność azotu azotanowego ma wpływ na szybkość uwalniania i poboru fosforu fosforanowego. Obecność $\text{NO}_3\text{-N}$ prowadzi do współzawodnictwa bakterii PAO z bakteriami denitryfikacyjnymi, gdyż LKT niezbędne do procesu usuwania fosforu wykorzystywane są do procesu denitryfikacji [Janczukowicz i wsp., 2011]. Wysoki stopień denitryfikacji w strefie anoksydacyjnej warunkuje uzyskanie wysokiej efektywności usuwania fosforu. Według Patela i Nakhla [2006] fosfor fosforanowy nie jest uwalniany w reaktorze przy stężeniu azotu azotanowego przekraczającym $0,8 \text{ mg N/dm}^3$.

Istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość procesu defosfatacji jest obecność azotu azotynowego. Jak podają Wang i wsp. [2007] denitryfikacja i defosfatacja ulegają całkowitej inhibicji przy stężeniu azotu azotynowego 15 mg N/dm^3 , podczas gdy Lee i wsp. [2001] zaobserwowali całkowitą inhibicję przy stężeniu 10 mg N/dm^3 . Kuba i wsp. [1993] podają, iż azot azotynowy na poziomie $5 - 10 \text{ mg N/dm}^3$ silnie hamuje przemiany fosforu w procesie anoksydacyjnym. Meinhold i wsp. [1999] odkryli, że stężenie azotu azotynowego w zakresie $4 - 5 \text{ mg N/dm}^3$, nie ma wpływu na proces anoksydacyjnego poboru fosforu fosforanowego. Dopiero powyżej 8 mg N/dm^3 , azot azotynowy zakłóca aktywność bakterii PAO, a pobór fosforu fosforanowego jest całkowicie zahamowany. Zakłócenie to trwa do całkowitego wyczerpania azotu azotynowego w reaktorze.

Klaczyński [2013] prowadził badania laboratoryjne nad wpływem LKT (octanu sodu) na proces usuwania fosforu ze ścieków. Zaobserwował, iż w warunkach anoksydacyjnych przy wartościach $\text{LKT/P} \leq 3,22 \text{ mg CH}_3\text{COOH/mg P}$ następował pobór fosforu fosforanowego. Natomiast przy wyższych wartościach zachodziło zarówno uwalnianie, jak i pobór.

2.5 WPLYW ŹRÓDEŁ WĘGLA NA PROCES BIOLOGICZNEJ DEFOSFATACJI W UKŁADACH ZE ZINTEGROWANYM BIOLOGICZNYM USUWANIEM ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH

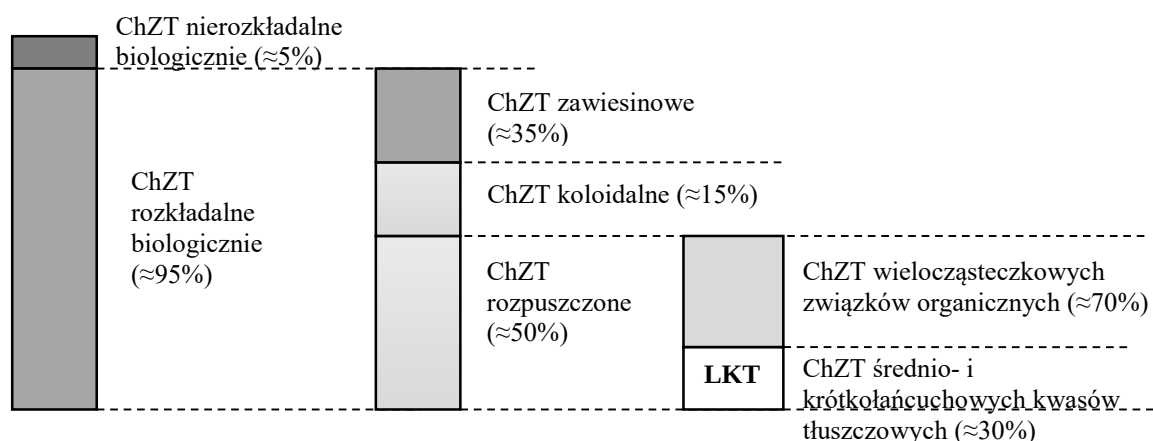
Obowiązujące przepisy w zakresie oczyszczania ścieków [Rozp. MŚ, 2014] wymagają stosowania wysokoefektywnych metod oczyszczania ścieków, zarówno w odniesieniu do związków organicznych, jak i związków biogenych (azotu i fosforu). Na Rysunku 2.5 przedstawiono podział systemów technologicznych do usuwania związków biogenych. Wykorzystywane w oczyszczalniach ścieków procesy jednostkowe obejmują utlenianie związków organicznych, denitryfikację, nitryfikację i pogłębione biologiczne usuwanie fosforu (BUF). W celu zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu i fosforu, wykorzystywane są głównie wieloetapowe lub wielostopniowe reaktory z osadem czynnym. Systemy różnią się sposobem uszeregowania reaktorów, recyrkulacją wewnętrzną i zewnętrzną, warunkami hydraulicznymi oraz możliwością stosowania dodatkowych procesów chemicznych.



Rysunek 2.5 Podział systemów technologicznych do usuwania związków biogenych [Miksch i Sikora, 2010]

Podstawowym zadaniem komunalnych oczyszczalni ścieków jest usuwanie ze ścieków związków biogenych, przede wszystkim metodami biologicznymi. Chemiczne strącanie

stosuje się jedynie w przypadku niedostatecznej efektywności procesu pogłębionego biologicznego usuwania fosforu. Stosowane są różne systemy technologiczne wysokoefektywnych metod usuwania azotu i fosforu, bardziej lub mniej złożone. W przypadku usuwania fosforu metodami biologicznymi istotne jest przejście biomasy przez strefę beztlenową, gdzie nie ma azotu azotanowego i tlenu, a następnie strefę anoksydacyjną (z dostępnym azotem azotanowym) lub/i strefę tlenową (z dostępnym tlenem). Powoduje to dominację organizmów PAO, a usunięcie z systemu biomasy PAO o wysokiej zawartości fosforu z osadem przyczynia się do wysokoefektywnego BUF ze ścieków [Kurbiel i wsp., 1994]. Efektywność procesu zależy od charakterystyki ścieków (przede wszystkim stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT)), temperatury oraz od technologicznych możliwości oczyszczalni ścieków (urządzeń, kubatury, opomiarowania i sterowania). LKT dostępne są w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni [Klaczynski, 2013]. Mogą być również produkowane z osadu wstępnego wydzielonego w fermenterach lub osadnikach wstępnych (tzw. aktywnych). Na Rysunku 2.6 przedstawiono formy węgla organicznego występujące w ściekach komunalnych oczyszczonych mechanicznie.



Rysunek 2.6 Formy węgla organicznego występujące w ściekach oczyszczonych mechanicznie [Miksch i Sikora, 2010]

Związki organiczne zawarte w ściekach można podzielić na frakcję inertną (nierozkładalną) i frakcję podatną na biodegradację. Część nierozkładalna (rozpuszczona) stanowiąca około 5% frakcji całkowitej, nie wpływa na przemiany biologiczne. Natomiast lotne kwasy tłuszczowe (część frakcji łatwo rozkładalnej), wykorzystywane przez bakterie PAO w strefie beztlenowej stanowią około 30% frakcji rozpuszczonej wyrażonej ChZT. Wzrost stężenia LKT otrzymuje się np. w wyniku fermentacji kwaśnej wywołanej przez bakterie występujące w kanalizacji. Przyjmuje się, iż przy stosunku $\text{ChZT/P} \geq 50$ można osiągnąć

stężenie fosforu w odpływie poniżej 2 mg P/m³, natomiast przy niższych wartościach stosunku ChZT/P zaleca się stosowanie procesu chemicznego strącania fosforu fosforanowego. Lotne kwasy tłuszczowe wytwarzane w procesie fermentacji osadu pozwalają również na zwiększenie efektywności procesu denitryfikacji [Elefsiniotis i Li, 2006]. Zhang i wsp. [2013] badali wpływ LKT na proces denitryfikacji i biologicznego usuwania fosforu. W optymalnych warunkach możliwe było uzyskanie efektywności usuwania azotu amonowego na poziomie 85% i azotu ogólnego na poziomie 75% przy użyciu osadu wstępnego. Wyniki te dowodzą, iż możliwe jest łączenie w jednym reaktorze procesu denitryfikacji i usuwania fosforu.

Dobór zewnętrznego źródła węgla powinien uwzględniać względy ekonomiczne, jak i efektywność wykorzystania przez mikroorganizmy. Nadmierny pobór lotnych kwasów tłuszczowych w strefie defosfatacji może ograniczyć ich ilość potrzebną w strefie denitryfikacji, co może spowodować zakłócenie procesu usuwania azotu [Klaczynski, 2013]. Szybkości uwalniania i poboru fosforanów oraz końcowa efektywność procesu biologicznej defosfatacji, uzależnione są od zewnętrznego źródła węgla organicznego. Również efektywność procesu usuwania azotu azotanowego jest konsekwencją rodzaju substratu organicznego [Janczukowicz i wsp., 2011]. Jak podają Randall i wsp. [1997], metanol jest często używany w oczyszczalniach ścieków w celu poprawy denitryfikacji, jednak ma niewielki wpływ na biologiczne usuwanie fosforu. Natomiast Puig i wsp. [2007] uzyskali bardzo wysokie efekty usuwania zarówno azotu, jak i fosforu w badaniach z dodatkiem etanolu, jednak wymagany był długi okres adaptacji osadu dla bakterii PAO [Puig i wsp., 2008]. Chen i wsp. [2005] stwierdzili, iż kwas propionowy dawał lepsze efekty usuwania fosforu niż kwas octowy w przypadku osadu niezaadaptowanego. Natomiast efekt był odwrotny w przypadku osadu zaadaptowanego. Ścieki z przemysłu spożywczego oraz z rolnictwa są interesującą alternatywą dla konwencjonalnych źródeł węgla ze względu na wysoki stosunek ChZT/N i wysokie stężenie substratów łatwo ulegających biodegradacji [Cappai i wsp., 2004; De Lucas i wsp., 2005; Sage i wsp., 2006 i Rodríguez i wsp., 2007, Fernandez i wsp., 2011]. Niektóre kwasy organiczne (izomasłowy, propionowy, kapronowy i walerianowy) mogą powodować zahamowanie denitryfikacji, co z kolei może wpływać na zwiększone uwalnianie i pobór fosforu fosforanowego [Eilersen i wsp., 1995]. W badaniach prowadzonych przez Janczukowicza i wsp. [2011] w reaktorze typu SBR, kwas octowy był najefektywniejszym źródłem węgla w odniesieniu do procesu denitryfikacji (57,4%) oraz usuwania fosforu fosforanowego (65,3%). Wysoka efektywność procesu defosfatacji wynikała z wysokich szybkości uwalniania i poboru fosforu fosforanowego. W odniesieniu do kwasu propionowego, masłowego, izowalerianowego nie stwierdzono tej zależności. Najmniej sprzyjający procesom

denitryfikacji i defosfatacji był kwas izomasłowy. W odniesieniu do pozostałych kwasów nie zaobserwowano jednoznacznych zależności. Kwasy propionowy i masłowy lepiej wykorzystywane były w procesie denitryfikacji, podczas gdy kwas izowalerianowy i kapronowy w procesie biologicznej defosfatacji [Janczukowicz i wsp., 2011]. Kargi i wsp. [2005] analizowali wpływ dodatku mieszaniny glukozy i wybranych kwasów organicznych na proces uwalniania i poboru fosforu fosforanowego. Najwyższe szybkości poboru uzyskali w badaniach z mieszaniną glukozy i kwasu cytrynowego, natomiast 4-krotnie niższą szybkość uzyskali dodając jedynie glukozę. Jak podają Puig i wsp. [2008] uwalnianie i pobór fosforu fosforanowego uzależnione są nie tylko od zastosowanego źródła węgla organicznego, ale również od dawki substratu i adaptacji osadu. W badaniach z etanolem dwukrotne zwiększenie dawki substratu spowodowało wzrost szybkości poboru fosforu fosforanowego z 1,5 do 5,9 mg P/(g smo·h). Natomiast w badaniach adaptacji osadu do etanolu w układzie SBR, szybkość poboru fosforanów wzrosła z 1,5 mg P/(g smo·h) dla osadu po 30 d adaptacji do 7,0 mg P/(g smo·h) dla osadu po 140 d adaptacji.

Przegląd układów technologicznych z biologicznym usuwaniem związków biogenych (BUZB) przedstawiono na Rysunkach 2.7 i 2.8. LKT produkowane w osadniku wstępnym, fermenterze lub pochodzące ze źródeł zewnętrznych, dodawane są do komory beztlenowej w celu wspomagania procesu BUF. Natomiast inne zewnętrzne źródła węgla mogą być dodawane do komór anoksycznych w celu poprawy efektywności procesu denitryfikacji. W komorze beztlenowej tworzą się optymalne warunki dla pierwszej fazy biologicznej defosfatacji, która kończy się poborem fosforu fosforanowego przez bakterie PAO w komorze tlenowej. Pobierany jest tu ze ścieków fosfor, który jest niezbędny do syntezy polifosforanów, więc następuje spadek fosforu fosforanowego.

Powszechnym układem technologicznym do usuwania związków biogenych jest trójstopniowy system Bardenpho. Składa się z szeregowo połączonych komór: beztlenowej, anoksycznej i tlenowej. W komorze beztlenowej zachodzi proces biologicznej defosfatacji związany z uwalnianiem fosforu fosforanowego oraz poborem związków organicznych w postaci LKT. W komorze anoksycznej przeprowadzana jest denitryfikacja azotu azotanowego, recyrkulowanego z komory tlenowej, a także anoksyczny pobór fosforu fosforanowego. W komorze tlenowej zachodzi utlenianie związków organicznych, nitrifikacja oraz tlenowy pobór fosforu fosforanowego.

Poprawę efektywności usuwania azotu można uzyskać w zmodyfikowanym pięciostopniowym systemie Bardenpho. System ten powstał poprzez rozszerzenie systemu trójstopniowego o dodatkowe komory anoksyczną i tlenową. Do dodatkowej komory

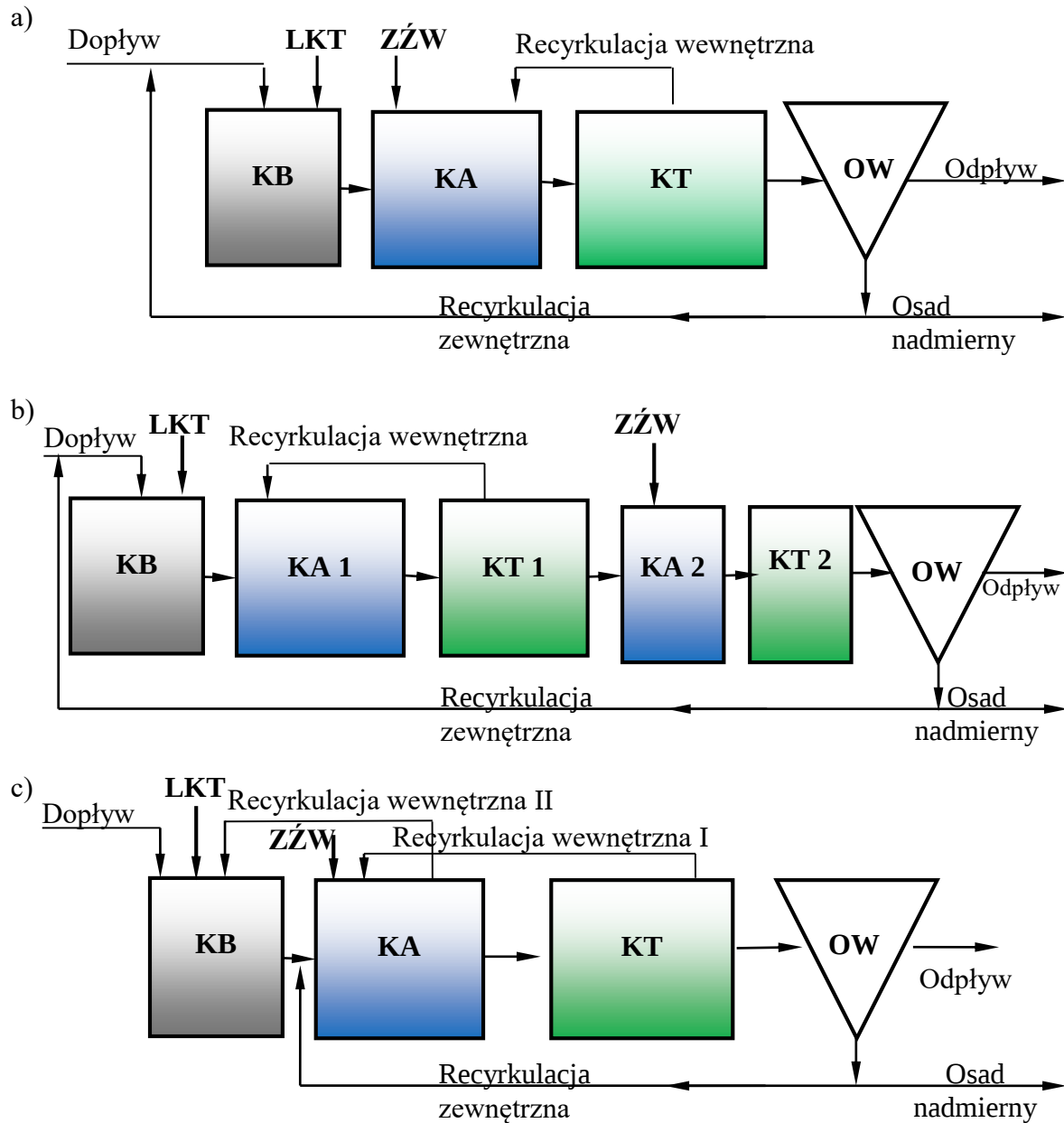
denitryfikacji (KA 2) można doprowadzić zewnętrzne źródło węgla organicznego z uwagi na wyczerpanie wewnętrznych źródeł węgla. W komorze KA 2 następuje wtórne uwalnianie fosforu fosforanowego z komórek PAO, dlatego też zaleca się stosowanie dodatkowej komory tlenowej (KT 2). Stosowanie zmodyfikowanego systemu Bardenpho zalecane jest w przypadku wymaganej wysokości efektywności usuwania azotu (stężenie azotu w odpływie $\leq 5 \text{ g N/m}^3$) [Miksch i Sikora, 2010].

W trójstopniowym układzie technologicznym UCT (University of Cape Town) zastosowano dodatkowo recyrkulację wewnętrzną z komory anoksycznej do komory beztlenowej. Dodatkowa recyrkulacja wewnętrzna ma uniemożliwiać przedostawanie się azotu azotanowego pochodzącego z recyrkulacji zewnętrznej do komory beztlenowej.

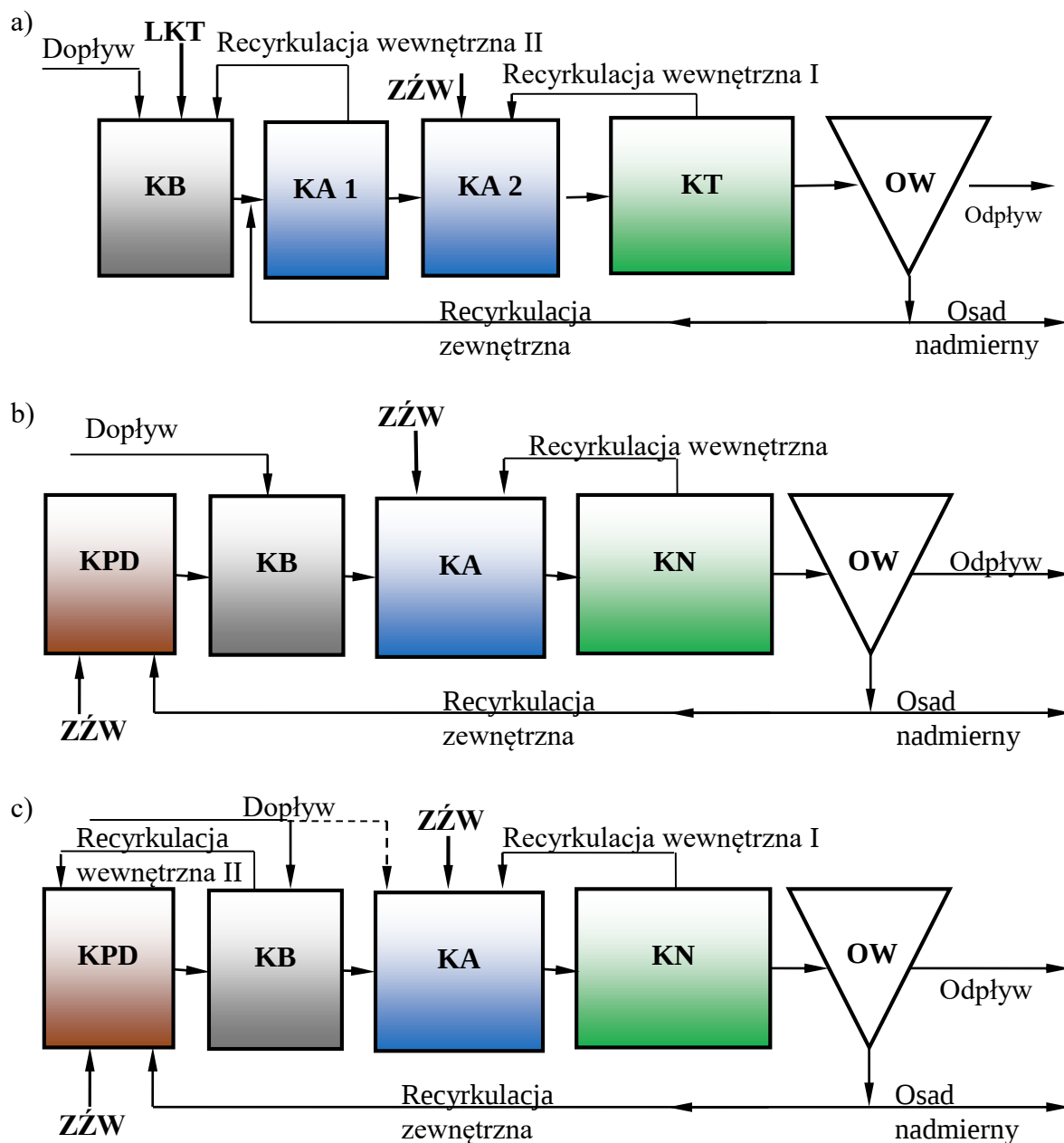
W czterostopniowym układzie MUCT (Modified University of Cape Town) znajduje się dodatkowa komora denitryfikacji (KA 1), usytuowana za komorą beztlenową. Denitryfikacja podzielona jest na dwa etapy. W recyrkulacji wewnętrznej I strumień ścieków przepływa z komory tlenowej do drugiej komory anoksycznej (KA 2). Natomiast recyrkulacja wewnętrzna II skierowana jest z pierwszej komory anoksycznej (KA 1) do komory beztlenowej. Systemy UCT i MUCT charakteryzują się podobną efektywnością usuwania azotu do 3-stopniowego układu Bardenpho, jednakże wyższą efektywnością biologicznego usuwania fosforu.

System Johannesburg (JHB) został po raz pierwszy zastosowany w Johannesburgu w celu ograniczenia ilości azotu azotanowego zawracanego z osadem recyrkulowanym do komory beztlenowej. Ciąg technologiczny składa się z kolejno usytuowanych komór: predenitryfikacji, beztlenowej, anoksycznej (denitryfikacji) i tlenowej. W układzie tym osad recyrkulowany, zawierający azot azotanowy jest skierowany z osadnika wtórnego do komory predenitryfikacji usytuowanej w linii recyrkulacji osadu. Osad pozbawiony azotu azotanowego (lub znacznej jego części) przechodzi następnie do komory beztlenowej, gdzie doprowadzane są ścieki surowe. Recyrkulacja wewnętrzna doprowadza azot azotanowy do komory denitryfikacji z komory nitryfikacji.

W celu zapewnienia wyższej efektywności usuwania azotu zmodyfikowano układ JHB dodając recyrkulację wewnętrzną z komory beztlenowej do komory predenitryfikacji (układ MJHB). Recyrkulacja ta zapewnia dostarczenie związków organicznych dla procesu denitryfikacji w komorze predenitryfikacji. Efektywność usuwania związków biogenych azotu i fosforu w układzie JHB i MJHB są porównywalne do uzyskanych w układach UCT i MUCT [Miksch i Sikora, 2010].



Rysunek 2.7 Schematy układu technologicznego z możliwymi przykładami dawekowań LKT i ZŻW: a) trójstopniowy Bardenpho, b) 5-stopniowy Bardenpho, c) UCT, (KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksyczna, KT- komora tlenowa, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny, LKT – lotne kwasy tłuszczowe, ZŻW – zewnętrzne źródło węgla)



Rysunek 2.8 Schematy układu technologicznego z możliwymi przykładami dawkowań LKT i ZŻW: a) MUCT b) JHB, c) MJHB (KPD – komora predenitryfikacji, KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksyczna, KT- komora tlenowa, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny, LKT – lotne kwasy tłuszczowe, ZŻW – zewnętrzne źródło węgla)

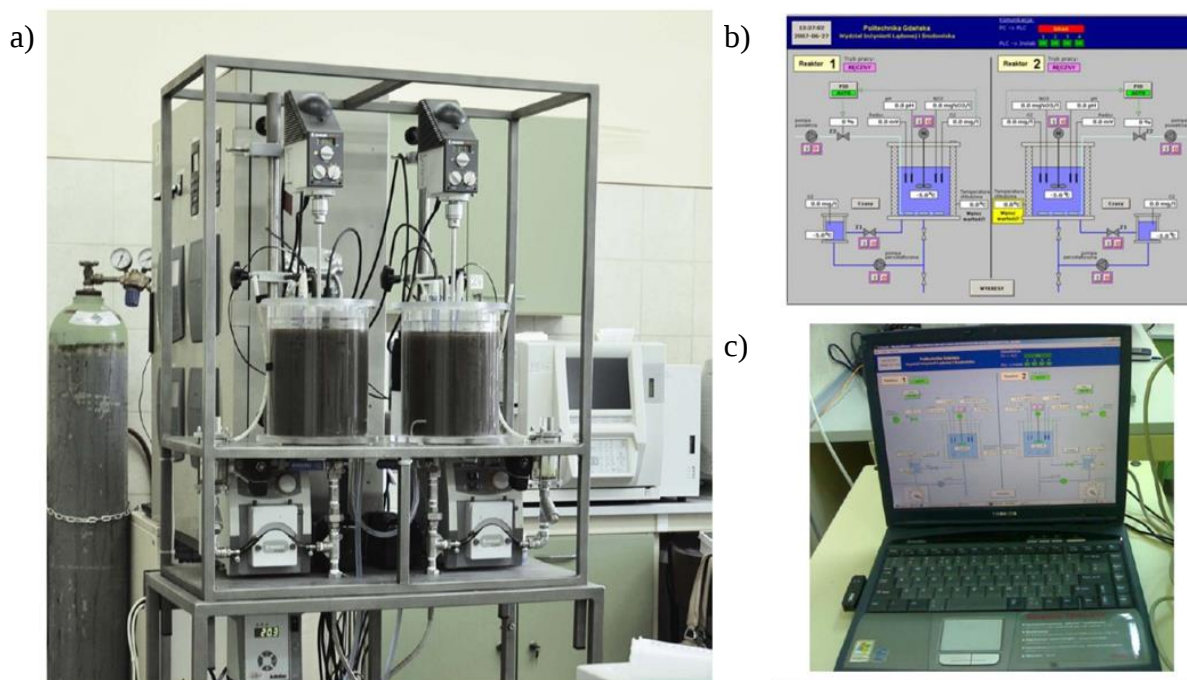
3 METODYKA BADAŃ

3.1 BADANIA KINETYCZNE PROCESU DENTRYFIKACJI I BIOLOGICZNEGO USUWANIA FOSFORU W WARUNKACH LABORATORYJNYCH Z DODATKIEM ZEWNĘTRZNYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA

3.1.1 STANOWISKA BADAWCZE

3.1.1.1 REAKTOR NIEPRZEPLYWOWY

Pomiar szybkości wybranych biochemicznych procesów oczyszczania ścieków wykonano w układzie laboratoryjnym, składającym się z dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych (zwanych też wsadowymi) o pojemności 4 dm³, wykonanych z pleksiglasu (Rysunek 3.1). W skład zestawu wchodziła również szafa sterownicza, sterownik programowalny i przenośny komputer z wizualizacją pracy reaktorów. Komputer na bieżąco rejestrował pomiary, umożliwiał zadanie żądanej temperatury, stężenia tlenu oraz długości cyklu pomiaru szybkości poboru tlenu. Reaktory umieszczone były w płaszczu wodnym, zintegrowanym z łaźnią wodną (GRGR150-S12) i chłodziarką (GRC1G) firmy Grant (Monachium, Niemcy). Układ ten umożliwiał nastawę temperatury w zakresie od 0 do 35°C. W każdym reaktorze istniała możliwość pomiaru szybkości zużycia tlenu za pomocą sond tlenowych Stirrox G firmy WTW (Monachium, Niemcy), które umieszczano w dodatkowych osobnych komorach pomiarowych. W szafie sterowniczej umieszczone były 4 mierniki wielofunkcyjne inolab Multi 740, obsługujące sondy do pomiaru potencjału redox firmy WTW Elektrode Sentix ORP (Monachium, Niemcy), pH firmy WTW Elektrode Blueline 24 (Monachium, Niemcy), temperatury oraz stężenia tlenu firmy WTW Cellox 325 oraz Stirox G (Monachium, Niemcy). Jeden bioreaktor obsługiwały dwa mierniki. Stężenie tlenu regulowano za pomocą elektromagnetycznego zaworu dopływu powietrza z regulacją wielkości otwarcia. W reaktorach umieszczone były mieszadła elektryczne Heidolph typ RZR 2021 (Schwabach, Niemcy) z możliwością regulacji obrotów. Wyniki pomiarów stężenia tlenu, potencjału redox, pH i temperatury były gromadzone w pamięci komputera i wykorzystywane do dalszej analizy.



Rysunek 3.1 Widok zestawu laboratoryjnego do pomiaru szybkości biochemicznych procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego: a) widok rzeczywisty układu, b) wygląd ekranu głównego wizualizacji, c) komputer

3.1.1.2 REAKTOR PRZEPŁYWOWY JHB

Badania czasu adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego wykonano w układzie przepływowym Johannesburg (JHB), który umieszczono w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku (Rysunek 3.2 i Rysunek 3.3). Całkowita pojemność reaktora wynosiła 30 dm³. W jego skład wchodziły następujące komory:

- predenitryfikacji - 3 dm³,
- beztlenowa - 4 dm³,
- anoksyczna - 9 dm³,
- tlenowa - 14 dm³,

oraz osadnik wtórny – 5,5 dm³.

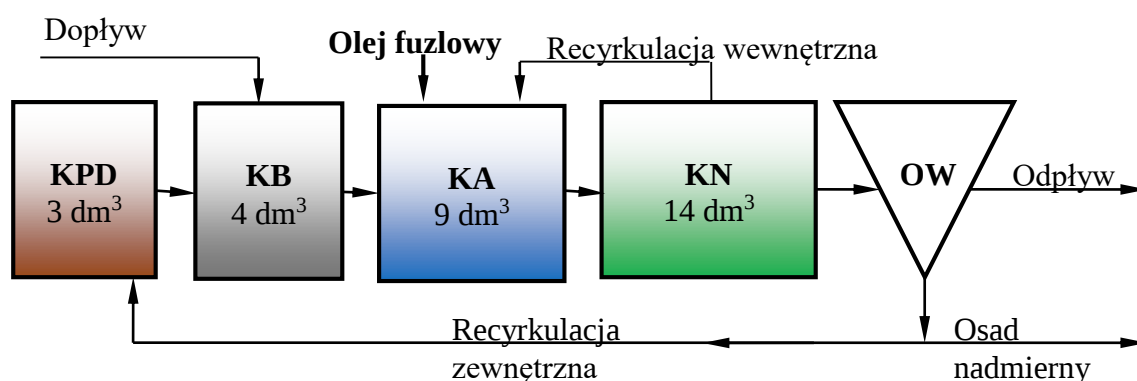
Poszczególne komory układu wykonane były z plexiglasu w formie prostopadłościennych komór. Przepływ między komorami odbywał się w sposób grawitacyjny.

Układ JHB zasilany był ściekami po oczyszczeniu mechanicznym, pochodzącymi bezpośrednio z oczyszczalni. Natężenie dopływu ścieków wahało się w granicach od 1,12 dm³/h do 1,28 dm³/h. W trakcie eksploatacji układu JHB możliwa była regulacja wydatków recyrkulacji wewnętrznej i zewnętrznej. Natężenie przepływu w recyrkulacji wewnętrznej z komory nitryfikacji (KN) do komory anoksycznej (KA) utrzymywano na poziomie od 4,5 do

7,5 dm³/h (388 – 640% natężenia dopływu ścieków do układu). Natomiast recyrkulacja zewnętrzna z osadnika wtórnego do komory predenitryfikacji (KPD) wahała się w granicach od 1,69 do 1,96 dm³/h, co stanowiło 139 - 160% natężenia dopływu ścieków do układu. Wydajność pomp była systematycznie kontrolowana. Do recyrkulacji zewnętrznej i wewnętrznej zastosowano początkowo pompy typu PD 5001 firmy Heidolph (Schwabach, Niemcy), które po 2 serii badawczej zamieniono na pompy L/S 7528-20 firmy Masterflex (Gelsenkirchen, Niemcy).

W każdej komorze zamontowane było mieszadło elektryczne typu RZR 2021 firmy Heidolph (Schwabach, Niemcy) z regulowaną prędkością obrotową. Dodatkowo w komorze tlenowej znajdowały się sondy do pomiaru potencjału redox firmy WTW Elektrode Sentix ORP (Monachium, Niemcy), pH firmy WTW Elektrode Blueline 24 (Monachium, Niemcy), temperatury oraz stężenia tlenu firmy WTW CellOx 325 oraz Stirox G WTW (Monachium, Niemcy). Olej fuzłowy dozowano w sposób ciągły do komory anoksydacyjnej w objętości około 1,5 cm³/d. Odmierzoną ilość oleju fuzłowego mieszano z wodą w proporcji 1:30 i dozowano przy pomocy pompy typu PD 5001 firmy Heidolph (Schwabach, Niemcy).

Układ JHB wyposażony był w szafę sterującą oraz komputer do rejestracji pomiarów i wizualizacji pracy urządzenia. Dane w sposób ciągły rejestrowane i zapisywane były w pamięci komputera. Zapisywano dane pomiaru pH, potencjału redox i temperatury oraz pomiaru stężenia tlenu, następnie można było plik importować do arkusza kalkulacyjnego Excel. Stężenie osadu czynnego w komorze tlenowej utrzymywano na poziomie ok. 3,5 kg smo/m³. Zadane stężenie tlenu rozpuszczonego w komorze tlenowej wynosiło ok. 2 mg O₂/dm³.



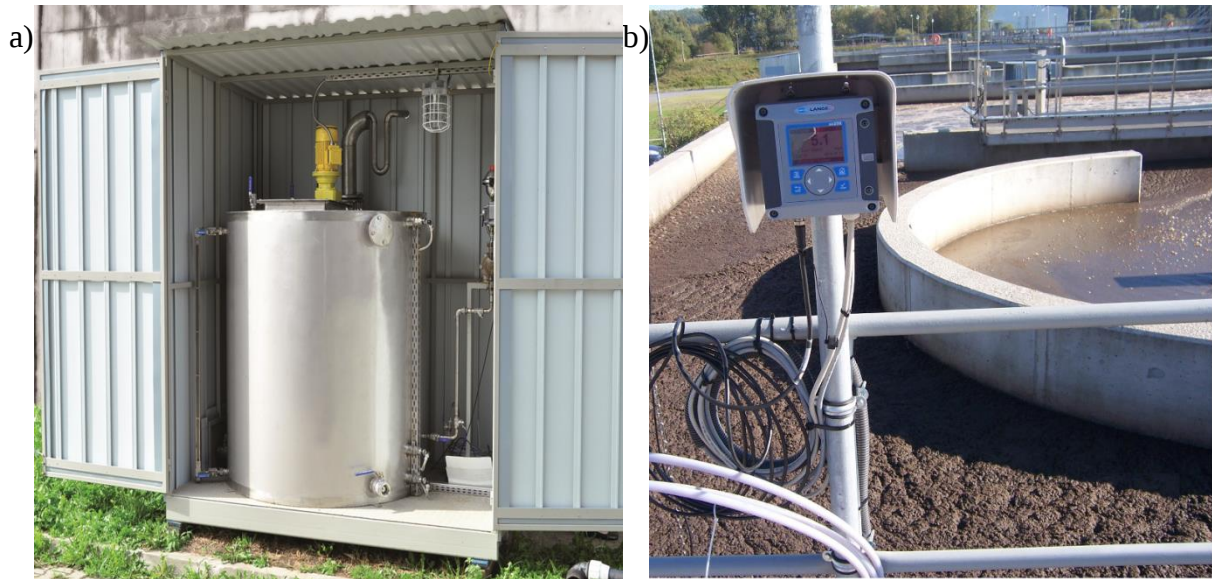
Rysunek 3.2 Schemat technologiczny układu przepływowego JHB (KPD – komora predenitryfikacji, KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksydacyjna, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny)



Rysunek 3.3 Widok układu przepływowego JHB podczas pracy w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku

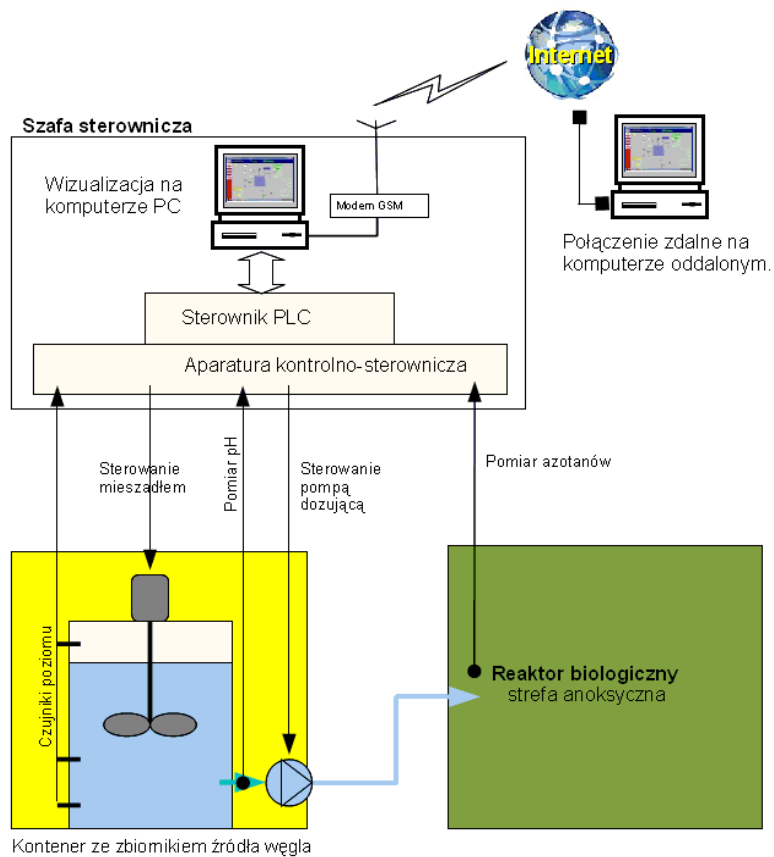
3.1.1.3 STACJA DOZOWANIA ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA W SKALI PEŁNOTECHNICZNEJ

Stację do automatycznego dozowania zewnętrznego źródła węgla do reaktora wykorzystywano do badań wpływu zewnętrznego źródła węgla na poprawę efektywności procesu usuwania azotu w skali pełnoteknicznej. Stacja składała się z szafy sterowniczej oraz kontenera ze zbiornikiem na źródło węgla (Rysunek 3.4a). Zbiornik o pojemności całkowitej $2,3 \text{ m}^3$ i roboczej $2,1 \text{ m}^3$ wykonany był ze stali kwasoodpornej. Zbiornik był wyposażony w czujnik napełnienia, mieszadło typu VRP firmy Milton Roy Europe, pompę dozującą serii MaxRoy RA 144J5H10/9.L firmy Milton Roy Europe, przewody tłoczne z filtrem siatkowym, tłumikiem pulsacji, armaturą odcinającą i zaworem przeciwcisnieniowym. Pompa dozująca miała wydajność $0,33 \text{ m}^3/\text{h}$ przy ciśnieniu 2 barów. W miejscu dozowania w reaktorze była umieszczona sonda NITRATAX plus sc firmy Hach Lange (Dusseldorf, Niemcy) do ciągłego pomiaru stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$ (Rysunek 3.4b).



Rysunek 3.4 Widok stacji dozowania zewnętrznego źródła węgla: a) zbiornik b) sonda pomiaru stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorze anoksydacyjnej ciągu badawczego

Szafa sterownicza była wyposażona w system sterowania, rejestracji, wizualizacji pracy stacji dozowania, z możliwością zdalnej regulacji parametrów pracy stacji (Rysunek 3.5).



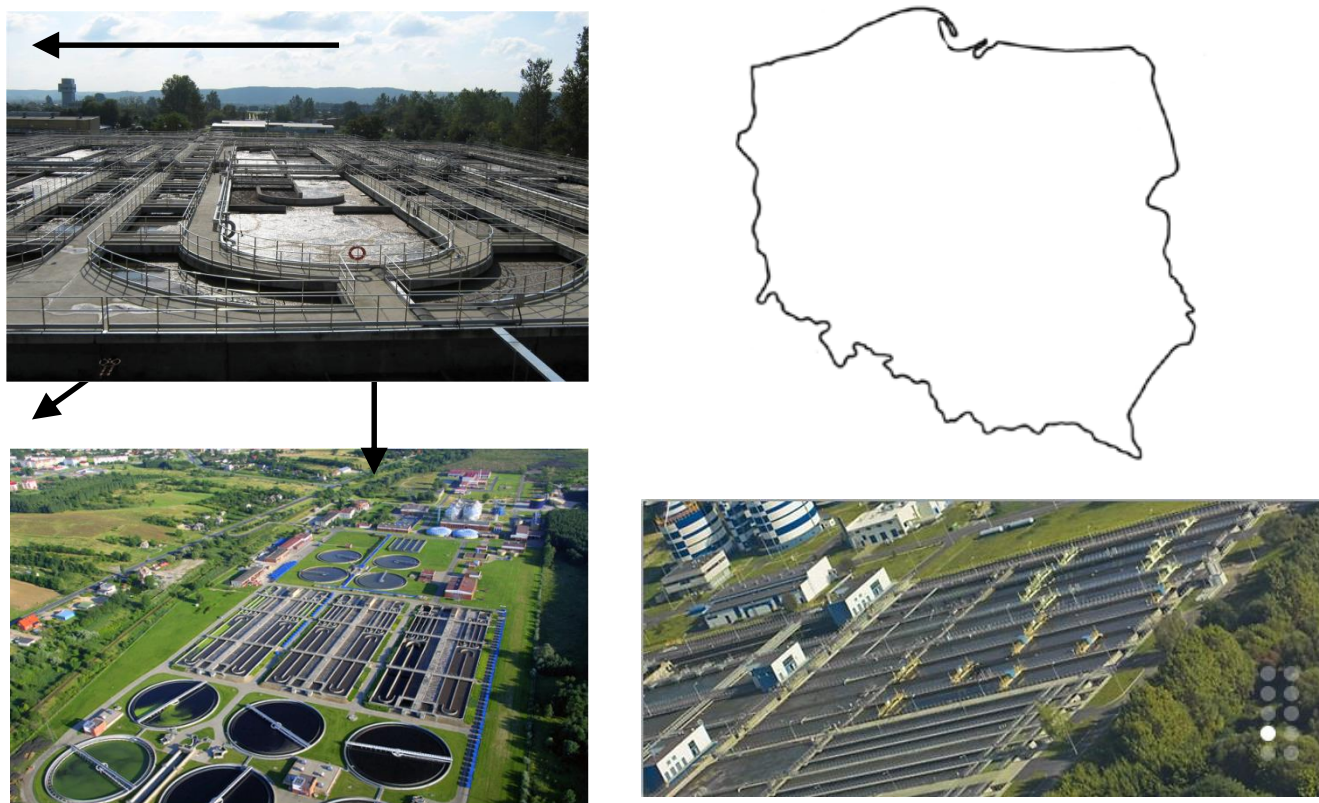
Rysunek 3.5 Schemat funkcjonalny systemu sterowania stacją dozowania zewnętrznego źródła węgla [Mąkinia i wsp., 2013]

3.2 BADANIA KINETYCZNE PROCESU DENITRYFIKACJI W OCZYSZCZALNIACH ŚCIEKÓW W SKALI PEŁNOTECHNICZNEJ Z DODATKIEM ZEWNĘTRZNYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA

Badania kinetyczne procesu denitryfikacji z dodatkiem zewnętrznego źródła węgla w skali pełnotechnicznej przeprowadzono w trzech oczyszczalniach ścieków w Polsce:

- Grupowej Oczyszczalni Ścieków (GOŚ) „Dębogórze” w Gdyni,
- Lewobrzeżnej Oczyszczalni Ścieków (LOŚ) w Poznaniu,
- Grupowej Oczyszczalni Ścieków (GOŚ) w Łodzi.

Lokalizację oczyszczalni na mapie Polski przedstawiono na Rysunku 3.6.



Rysunek 3.6 Lokalizacja badanych obiektów w skali technicznej wraz z widokiem komór osadu czynnego

Zakres badań w skali pełnotechnicznej obejmował:

- wpływ dozowania oleju fuzlowego na efektywność procesu denitryfikacji w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni,
- wpływ dozowania odcieku z wywaru pogorzelnianego na efektywność procesu denitryfikacji w GOŚ w Łodzi,
- wpływu dozowania oleju fuzlowego na efektywność procesu denitryfikacji oraz czas adaptacji osadu czynnego w LOŚ w Poznaniu.

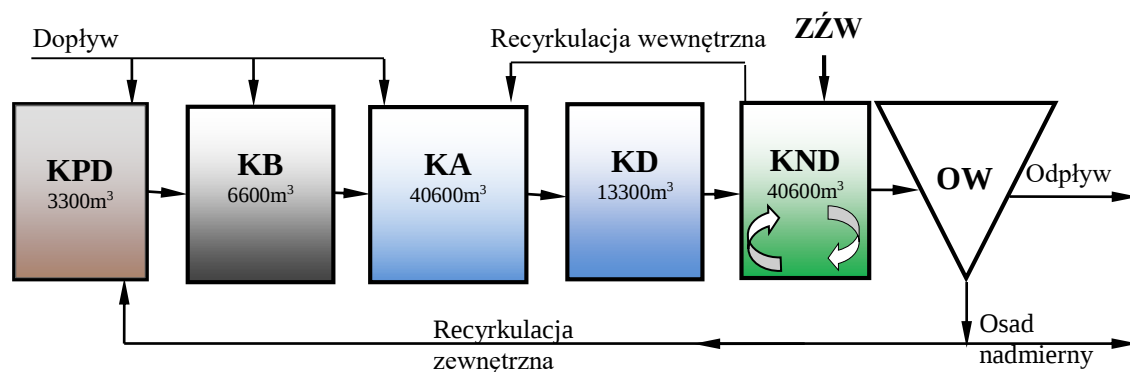
3.2.1 GRUPOWA OCZYSZCZALNIA ŚCIEKÓW „DĘBOGÓRZE” W GDYNI

Oczyszczania ścieków „Dębogórze” przyjmuje i oczyszcza ścieki komunalne pochodzące z terenu Gdyni, Redy, Rumi, Wejherowa i okolicznych miejscowości. Obciążenie oczyszczalni szacowane jest na około 440 000 RLM, natomiast docelowo projektowana przepustowość dla roku 2030 to 550 000 RLM [Jędrzejewski, 2009; Dobiegała, 2011]. Średnia ilość dopływających ścieków wynosi ok. 55 000 m³/d. Reaktory biologiczne oczyszczalni o łącznej pojemności 104 400 m³ (48 000 m³, 32 400 m³, 24 000 m³) pracują w zmodyfikowanym układzie Johannesburg (JHB). Bioreaktory tworzą 3 bloki komór podzielone na 10 równoległe działających sekcji. Schemat obejmujący bioreaktory przedstawiono na Rysunku 3.7.

Pojedynczy reaktor biologiczny oczyszczalni podzielony jest na następujące komory:

- predenitryfikacji (3 300 m³)
- beztlenowe (6 600 m³):
- anoksyczne (40 600 m³)
- nitryfikacji/denitryfikacji (13 300 m³):
- nitryfikacji wraz z symultaniczną denitryfikacją (40 600 m³).

Następnie ścieki kierowane są do 8 osadników wtórnych o średnicy 42 m. Osad recykulowany z osadników kierowany jest do komory predenitryfikacji. Osad nadmierny odprowadzany jest do dwóch wirówek, gdzie poddawany jest zagęszczaniu mechanicznemu.



Rysunek 3.7 Schemat technologiczny reaktora biologicznego JHB w oczyszczalni „Dębogórze” w Gdyni (KPD – komora predenitryfikacji, KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksyczna, KD – komora denitryfikacji, KND – komora nitryfikacji wraz z symultaniczną denitryfikacją, OW – osadnik wtórny)

Wybrane parametry stężeń ścieków surowych, ścieków oczyszczonych mechanicznie i biologicznie w 2011 roku przedstawiono w Tabeli 3.1. W tym okresie średnie stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego w odpływie wynosiły odpowiednio 7,7 mg N/dm³ (przy stopniu redukcji 91,1%) i 0,6 mg P/dm³ (przy stopniu redukcji 93,9%).

Tabela 3.1 Stężenia wybranych parametrów jakości ścieków surowych, ściekach po osadnikach wstępnych i ściekach oczyszczonych z 2011 r. w oczyszczalni „Dębogórze” (zakres, wartość średnia) (źródło: PEWIK Gdynia)

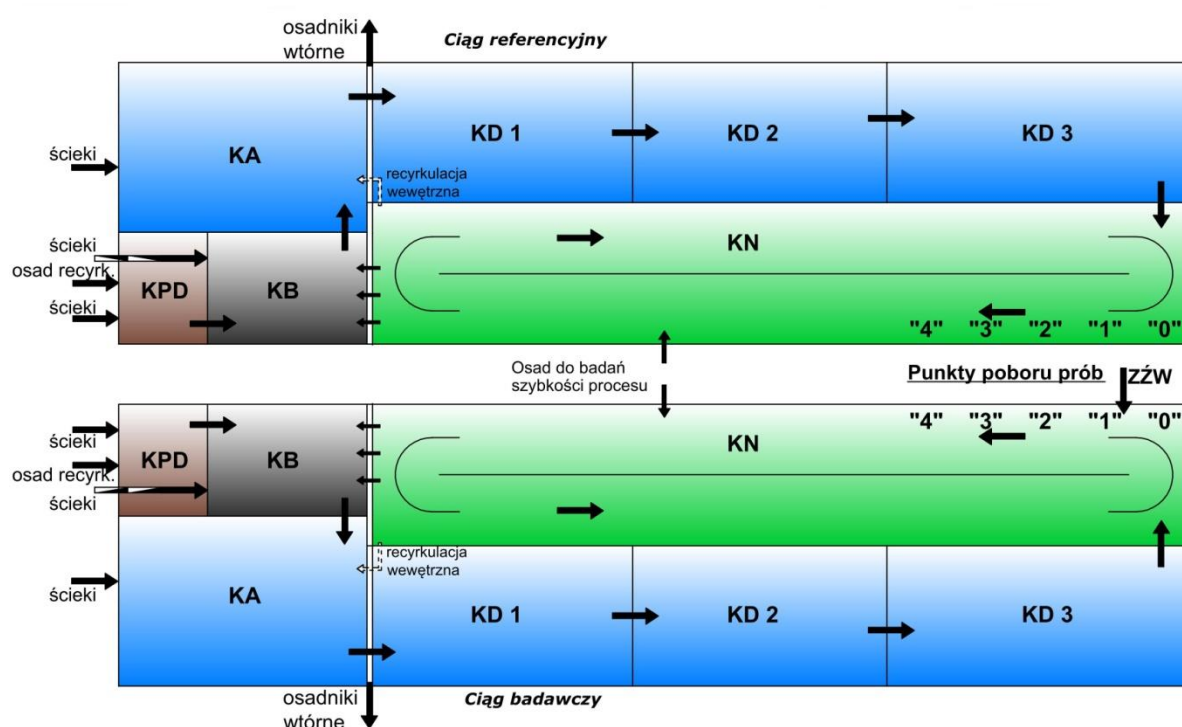
Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone mechanicznie	Ścieki oczyszczone
N_{og}	mg N/dm ³	70 – 100 83,1	70 – 100 83,8	6 – 11 7,7
P_{og}	mg P/dm ³	6 – 14 9,2	7 – 15 11,4	0,2 – 1,0 0,6
PO₄-P	mg P/dm ³	2,5 – 6,6 5,0	3,4 – 9,2 7,3	0,03 – 0,8 0,38
ChZT	mg O ₂ /dm ³	900 – 1600 1113	700 – 1200 836	11 – 38 26,2
Zawiesina ogólna	mg/dm ³	280 – 580 428	140 – 350 242	<5 – 6,9 1,8

Do badań wytypowano dwa sąsiednie ciągi: nr 4 jako ciąg badawczy z dozowaniem ZŻW oraz nr 2 jako ciąg referencyjny bez dodatku ZŻW. Na Rysunku 3.8 przedstawiono schemat obu ciągów, miejsce dozowania ZŻW i lokalizację punktów pomiarowych.

W pierwszym etapie badań do ciągu badawczego dozowano produkt komercyjny - preparat KEM-DN firmy „Kemipol”. Dozowanie odbywało się w okresie od 17.10.2011 r. do 20.10.2011 r. Następnie prowadzono 2-miesięczne badania z dozowaniem oleju fuzlowego. Zewnętrzne źródła węgla były dozowane w sposób ciągły do komory anoksydacyjnej strefy cyrkulacyjnej. Do reaktora biologicznego dozowano preparat KEM-DN w objętości 1 m³/d. Podczas tych badań zużyto 4 m³ preparatu. Natomiast olej fuzlowy w pierwszej części badań (30 d) dozowano w objętości 400 dm³/d. Następnie dozowanie odbywało się przy założonym stężeniu NO₃-N w zakresie 4,0 - 5,5 mg N/dm³ w miejscu dozowania. Pobory prób do analiz laboratoryjnych pobierano systematycznie raz w tygodniu. W miejscu dozowania zewnętrznego źródła węgla umieszczona była sonda rejestrująca w sposób ciągły stężenie NO₃-N w bioreaktorze. Próby do dalszych analiz pobierane były z ciągu badawczego w pięciu

punktach: 0 – przed dodatkiem ZŻW, 1 – w miejscu dozowania ZŻW oraz w pozostałych punktach (2 – 4) za miejscem dozowania. Analogicznie pobierano próby z ciągu referencyjnego. W poszczególnych próbach analizowano stężenia form azotu, frakcji ChZT i fosforu fosforanowego. Analizy wykonywano w laboratorium Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.

Dodatkowo pobierano po 3 dm³ osadu ze strefy napowietrzania komory cyrkulacyjnej obu ciągów i przeprowadzano systematycznie konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji w dwóch równoległych reaktorach laboratoryjnych (testy jednofazowe). W jednym z reaktorów znajdował się osad pochodzący z badanego ciągu, do którego dozowano 0,23 cm³ oleju fuzlowego na początku testu. W drugim reaktorze znajdował się osad z ciągu referencyjnego bez dodatku oleju fuzlowego na początku testu. Do obu reaktorów na początku badań dodawano związek KNO₃ w ilości 216 mg, aby podnieść początkowe stężenie azotu azotanowego o 10 mg N/dm³. Próby do analiz N_{og}, NO₃-N, NO₂-N, ChZT, PO₄-P pobierane były w czasie: 0, 30, 60, 90, 120 min. Na początku badań wstawiano próby do wyznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej.



Rysunek 3.8 Schemat ciągu badawczego i referencyjny GOŚ „Dębogórze” w Gdyni z miejscem dozowania ZŻW i punktami poboru prób

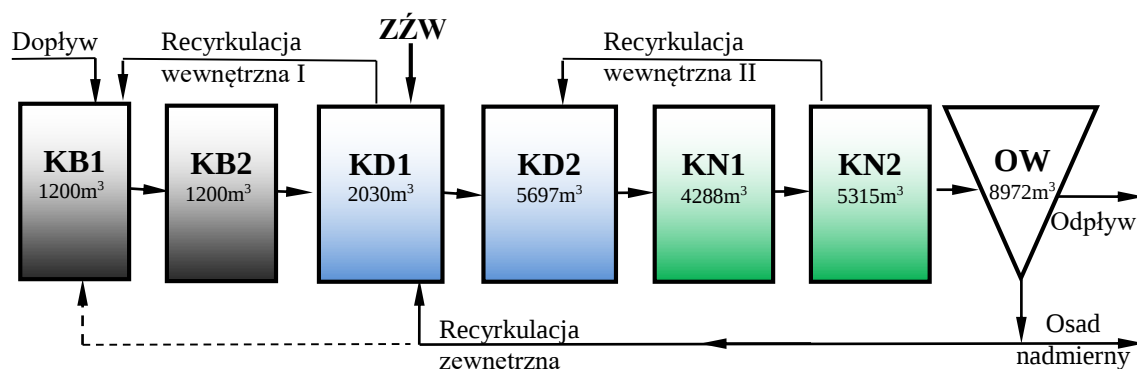
3.2.2 GRUPOWA OCZYSZCZALNA ŚCIEKÓW (GOŚ) W ŁODZI

Grupowa Oczyszczalnia Ścieków położona jest nad rzeką Ner. Do oczyszczalni doprowadzane są ścieki pochodzące z Łodzi, Pabianic, Konstantynowa Łódzkiego, gm. Ksawerowa i Nowosolna. Średnia ilość dopływających ścieków wynosiła ok. 175 700 m³/d (2012 r.). Przepustowość oczyszczalni wynosi 1,026 mln RLM. Proces biologicznego oczyszczania odbywa się w siedmiu prostokątnych komorach osadu czynnego (układ MUCT) o całkowitej objętości 139 300 m³. Schemat technologiczny bioreaktorów przedstawiono na Rysunku 3.9.

Pojedynczy reaktor MUCT składa się z:

- komory beztlenowej (7 x 2 400 m³) – podzielonej na 2 komory: KB1 i KB2, wyposażone w mieszadła,
- komory denitryfikacji (7 x 7 700 m³) – podzielonej na 2 komory: KD1 i KD2, przy czym komora KD1 jest wyposażona w mieszadła, natomiast w KD2 przepływ odbywa się tłokowo,
- komory nitryfikacji (7 x 9 800 m³) – podzielonej na 2 komory: KN1 i KN2, wyposażone w system napowietrzania drobnopęcherzykowego, natomiast przepływ odbywa się tłokowo.

Część biologiczna posiada trzy obiegi recyrkulacyjne. W recyrkulacji zewnętrznej osad czynny z osadników wtórnych recyrkulowany jest do komory anoksydacyjnej – KDN1, lecz istnieje również możliwość recyrkulacji do komór beztlenowych. W recyrkulacji wewnętrznej I osad czynny po denitryfikacji wraz ze ściekami z komory predenitryfikacji KDN1 zawracany jest do komory beztlenowej KB1. Natomiast w recyrkulacji wewnętrznej II osad czynny i ścieki po nitryfikacji z komory tlenowej KN2 recyrkulowane są do komory anoksydacyjnej KDN2. Każda komora osadu czynnego połączona jest z osadnikiem wtórnym (o objętości ok. 9 000 m³). Osad nadmierny odpływa do zbiornika retencyjnego, a osad czynny zawracany jest do ciągu technologicznego.



Rysunek 3.9 Schemat technologiczny reaktorów MUCT w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (KB – komora beztlenowa, KD – komora denitryfikacji, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny)

Wybrane parametry jakości ścieków surowych, ścieków oczyszczonych mechanicznie i biologicznie w okresie luty – marzec 2011 roku przedstawiono w Tabeli 3.2. W tym okresie średnie stężenie azotu ogólnego w odpływie wynosiło $9,0 \text{ mg N/dm}^3$, natomiast fosforu ogólnego $1,0 \text{ mg P/dm}^3$.

Tabela 3.2 Stężenia wybranych parametrów jakości ścieków surowych, ściekach po osadnikach wstępnych i ściekach oczyszczonych (luty - marzec 2011 r.) w GOŚ w Łodzi (zakres, wartość średnia, odch. standardowe) (źródło: GOŚ w Łodzi)

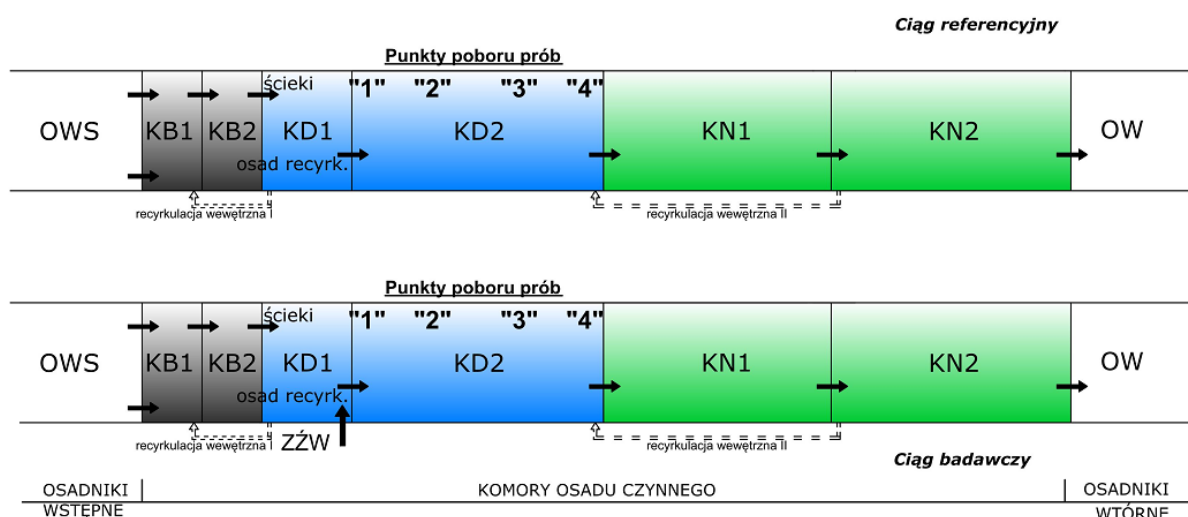
Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone mechanicznie	Ścieki oczyszczone
N_{og}	mg N/dm^3	27 – 62 46 ($\pm 7,9$)	31 – 65 51 ($\pm 5,8$)	6 – 12 9 ($\pm 1,2$)
P_{og}	mg P/dm^3	3 – 11 5,0 ($\pm 1,2$)	3 – 7 5,0 ($\pm 0,8$)	0 – 1 1,0 ($\pm 0,26$)
ChZT	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	241 – 718 254 (± 106)	261 – 542 382 ($\pm 61,9$)	30 – 127 47 (± 15)
Zawiesina ogólna	mg/dm^3	90 – 388 254 (± 59)	90 – 174 124 (± 19)	5 – 87 18 (± 13)

Do ciągu badawczego (ciąg 3.1), dozowano odciek z wywaru pogorzelnianego. Ciągiem referencyjnym, do którego nie dozowano ZŻW, był ciąg 3.6. Schemat z uwzględnieniem ciągu badawczego i referencyjnego, zaznaczonym miejscem dozowania ZŻW i punktami poboru prób przedstawiono na Rysunku 3.10. Odciek z wywaru

pogorzelnianego dozowano w sposób ciągły do komory denitryfikacji (KDN 1) w zmiennej objętości w zakresie 10 - 62 m³/d.

Pobory prób do analiz laboratoryjnych pobierano systematycznie raz w tygodniu. W miejscu dozowania zewnętrznego źródła węgla umieszczona była sonda rejestrująca w sposób ciągły stężenie NO₃-N w bioreaktorze. Próby do dalszych analiz pobierane były z ciągu badawczego w czterech punktach pomiarowych usytuowanych za miejscem dozowania ZŻW. Analogicznie pobierano próby z ciągu referencyjnego. W poszczególnych próbach analizowano stężenia form azotu, frakcji ChZT i fosforu fosforanowego. Analizy wykonywano w laboratorium Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.

Dodatkowo pobierano po 3 dm³ osadu ze strefy komory denitryfikacji. Przeprowadzano konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji w trzech równoległych reaktorach laboratoryjnych (testy jednofazowe). W jednym z reaktorów znajdował się osad pochodzący z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW na początku testu (R1). W drugim reaktorze znajdował się również osad z ciągu badawczego, jednak bez dodatku ZŻW na początku testu (R2). Natomiast w trzecim reaktorze znajdował się osad z ciągu referencyjnego, z dodatkiem ZŻW na początku testu (R3). Do wszystkich reaktorów na początku badań dodawano związek KNO₃ w ilości 216 mg, aby podnieść stężenie azotu azotanowego o 10 mg N/dm³. Próby do analiz N_{og}, NO₃-N, NO₂-N, ChZT, PO₄-P pobierane były w czasie: 0, 30, 60, 90, 120 min. Na początku badań pobierano próby do wyznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej.



Rysunek 3.10 Schemat ciągu badawczego i referencyjnego GOŚ w Łodzi z miejscem dozowania ZŻW i punktami poboru prób

3.2.3 LEWOBRZEŻNA OCZYSZCZALNIA ŚCIEKÓW (LOŚ) W POZNANIU

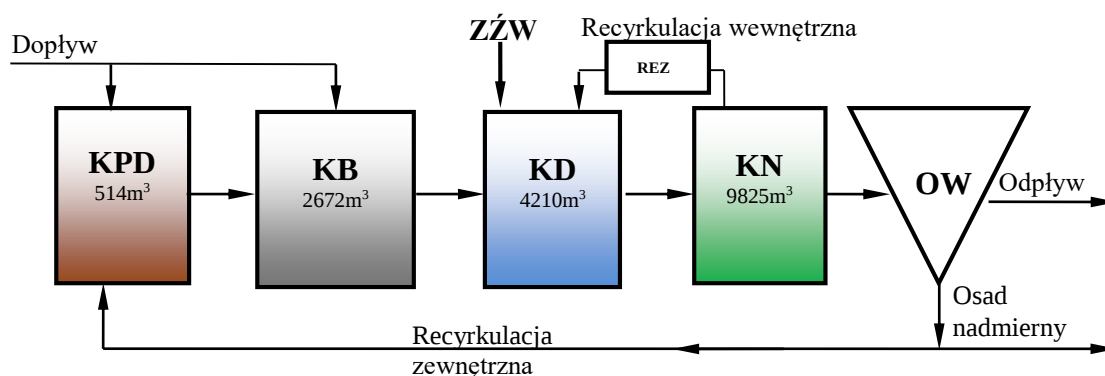
Lewobrzeżna Oczyszczalnia Ścieków (LOŚ) w Poznaniu eksploatowana przez firmę AQUANET S.A. zlokalizowana jest w Poznaniu. Oczyszczalnia pracuje jako mechaniczno-biologiczna z podwyższonym usuwaniem biogenów i pełną przeróbką wytwarzanych osadów ściekowych. Obecna przepustowość hydrauliczna oczyszczalni to około 50 000 m³/d. Ścieki po mechanicznym oczyszczeniu kierowane są do 4 bioreaktorów połączonych parami. Bioreaktory pracują w układzie JHB, którego schemat przedstawiono na Rysunku 3.11.

Pojedynczy reaktor biologiczny składa się z następujących komór:

- predenitryfikacji (514 m³),
- beztlenowej (2 672 m³),
- denitryfikacji (4 210 m³),
- nitryfikacji (9 825 m³),
- odtleniania recyrkulatu wewnętrznego (1 291 m³).

Część biologiczna posiada dwa obiegi recyrkulacyjne. W recyrkulacji zewnętrznej osad czynny z osadników wtórnych recyrkulowany jest do komory predenitryfikacji. Recyrkulacja utrzymywana jest na poziomie 110% $Q_{\text{śc}}$ (stężenie dopływających ścieków). W recyrkulacji wewnętrznej osad czynny po nitryfikacji zawracany jest do komory denitryfikacji z recyrkulacją na poziomie 600% $Q_{\text{śc}}$.

Po odpływie z komory nitryfikacji mieszanina ścieków i osadu czynnego przepływa do 2 osadników wtórnych radialnych (średnicy 47m). Osad pierwotny z osadników kierowany jest do komory predenitryfikacji. Ścieki czyszczone odprowadzane są do rzeki Warty.



Rysunek 3.11 Schemat technologiczny LOŚ w Poznaniu (KPD – komora predenitryfikacji, KB – komora beztlenowa, KD – komora denitryfikacji, KN – komora nitryfikacji, OW – osadnik wtórny, REZ – komora odtleniania recyrkulatu wewnętrznego)

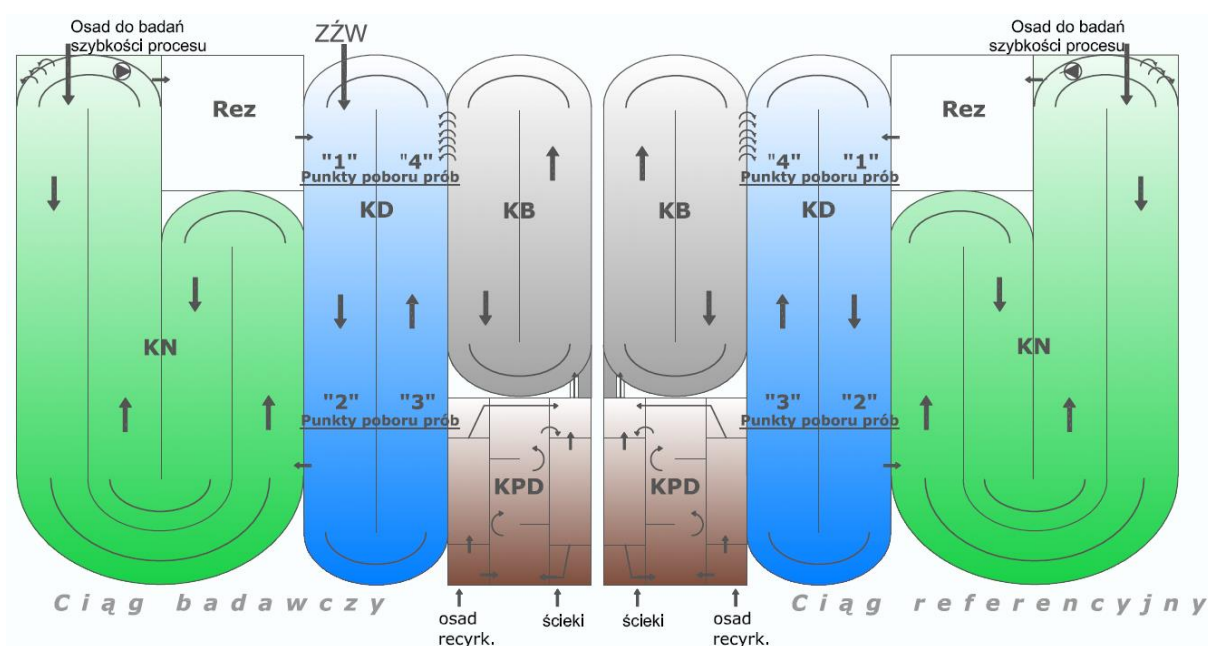
Wybrane parametry jakości ścieków surowych, ścieków oczyszczonych mechanicznie i biologicznie w okresie styczeń 2010 r. – czerwiec 2011 r. przedstawiono w Tabeli 3.3. W tym okresie średnie stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego w odpływie wynosiło odpowiednio 8,6 mg N/dm³ i 0,3 mg P/dm³.

Tabela 3.3 Wybrane parametry jakości ścieków surowych, po osadnikach wstępnych i ściekach oczyszczonych w okresie styczeń 2010 – czerwiec 2011 r. w LOŚ w Poznaniu (zakres, wartość średnia, odch. standardowe) (źródło: Aquanet Poznań)

Parametr	Jednostka	Ścieki oczyszczone mechanicznie	Ścieki oczyszczone
N_{og}	mg N/dm ³	37,5 – 80 61,1 (±7,9)	2,9 – 23,2 8,6 (±2,6)
P_{og}	mg P/dm ³	2,5 – 12 7,1 (±1,4)	0,1 – 8,3 0,3 (±0,8)
ChZT	mg O ₂ /dm ³	296 – 894 542 (±122)	18 – 346 30 (±28)
Zawiesina ogólna	mg/dm ³	38 – 452 157 (±81)	0 – 28,6 5,3 (±7,7)

Do ciągu badawczego, tj. bioreaktora numer 05.1 dozowano olej fuzlowy. Ciągiem referencyjnym, do którego nie dozowano ZŻW, był ciąg numer 05.4. Schemat z uwzględnieniem ciągu badawczego i referencyjnego, zaznaczonym miejscem dozowania ZŻW i punktami poboru prób przedstawiono na Rysunku 3.12. Olej fuzlowy dozowano w sposób ciągły do komory denitryfikacji w objętości ok. 400 dm³/d (ok. 45 cm³/m³ przepływu Q_{śrd} bioreaktora).

Metodyka badań w LOŚ w Poznaniu była prowadzona analogicznie jak w badaniach w GOŚ w Łodzi (pkt. 3.2.2).



Rysunek 3.12 Schemat ciągu badawczego LOŚ w Poznaniu z miejscem dozowania ZŻW i punktami poboru prób

3.3 HARMONOGRAM BADAŃ LABORATORYJNYCH I PEŁNOTECHNICZNYCH

W okresie marzec 2010 r. – lipiec 2012 r. przeprowadzono 8 serii badań laboratoryjnym w reaktorze nieprzepływowym, 3 serie badań w laboratoryjnym układzie przepływowym JHB oraz 4 serie badań w skali pełnotechnicznej.

Tabela 3.4 Harmonogram badań w skali laboratoryjnej i pełnotechnicznej

Okres badań	Liczba serii badań	Opis badań
marzec 2010 r. – sierpień 2012 r.	8	Badania kinetyczne procesu denitryfikacji i biologicznego usuwania fosforu w warunkach laboratoryjnych (w reaktorze nieprzepływowym) z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla
kwiecień 2011 r. – sierpień 2012 r.	3	Badania adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB
październik 2011 r.	1	Badania kinetyczne procesu denitryfikacji w oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni z dozowaniem preparatu KEM-DN
październik 2011 r. – grudzień 2011 r.	1	Badania kinetyczne procesu denitryfikacji w oczyszczalni ścieków Dębogórze w Gdyni z dozowaniem oleju fuzlowego
marzec 2012 r. – maj 2012 r.	1	Badania kinetyczne procesu denitryfikacji w oczyszczalni ścieków GOŚ w Łodzi z dozowaniem odcieku z wywaru pogorzelnianego
marzec 2012 r. – lipiec 2012 r.	1	Badania kinetyczne procesu denitryfikacji w oczyszczalni ścieków LOŚ w Poznaniu z dozowaniem oleju fuzlowego

3.4 POMIARY SZYBKOŚCI DENITRYFIKACJI W REAKTORZE NIEPRZEPŁYWOWYM

3.4.1 KONWENCJONALNY POMIAR SZYBKOŚCI DENITRYFIKACJI

Osad recyrkulowany do badań kinetycznych pobierano z reaktora 7.02 oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Osad rozcieńczano ściekami po oczyszczeniu biologicznym, pochodzącymi również z tej oczyszczalni. Stężenie osadu sprawdzano dwukrotnie - bezpośrednio przy poborze oraz po przywiezieniu osadu do laboratorium. Pobierano próbę o pojemności 100 cm³ w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Przez ponad 12 h przed rozpoczęciem badań, osad mieszano i napowietrzano utrzymując stężenie tlenu na poziomie ok. 2 mg O₂/dm³. W ściekach po oczyszczeniu biologicznym/mechanicznym wykonywano oznaczenia: N_{og}, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, ChZT, PO₄-P i P_{og}.

Ścieki po oczyszczeniu mechanicznym przywożono bezpośrednio przed badaniami. Część przywiezionych ścieków poddawano procesowi koagulacji-flokulacji zgodnie z procedurą opisaną przez Mamaisa i wsp. [1993]. Metoda ta jest oparta o strącanie chemiczne za pomocą 10% roztworu ZnSO₄ przy optymalnym pH dla koagulacji (=10,5). W celu podniesienia pH stosowano roztwór NaOH. Następnie po usunięciu wytrąconych zawiesin i frakcji koloidalnej, wykonywano korektę pH za pomocą roztworu 6M HCl do wartości początkowej. W tak przygotowanej próbce oznaczano N_{og} i ChZT.

Pomiar szybkości denitryfikacji rozpoczynano od uruchomienia łaźni wodnej, nastawiając żadaną temperaturę (aktualną temperaturę w bioreaktorze w badanej oczyszczalni). Następnie odmierzano taką ilość osadu, by stężenie w reaktorach wynosiło ok. 2,5 g/dm³, po dopełnieniu ściekami do objętości 3,5 dm³. Wlewano osad i ścieki do bioreaktorów, jednocześnie uruchamiając mieszanie. Do reaktorów dodawano taką ilość azotanu potasu (KNO₃), aby po podniesieniu stężenie azotu azotanowego wynosiło ok. 20 mg N/dm³ w każdym z reaktorów. W tym celu odmierzoną porcję KNO₃ dokładnie rozpuszczano w wodzie destylowanej i dodawano bezpośrednio do reaktorów. Na początku badań dodawano również ZZW. Objętość obliczano w ten sposób, aby podnieść ChZT o około 150 mg O₂/dm³. Włączano układ pracy w trybie ręcznym i zamykano zawory do komór pomiarowych OUR. Następnie do bioreaktorów opuszczono sondy do pomiaru stężenia tlenu, temperatury, pH i redox. Wszystkie pomiary zapisywane były na bieżąco w pamięci komputera. Po dokładnym wymieszaniu zawartości reaktorów pobrano próbkę 100 cm³ z obu reaktorów do oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Następnie pobierano próbki o pojemności 50 cm³ w czasie: 2, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 240, 300, 360 min. Probki przefiltrowano pod próżnią na filtrze z włókna szklanego

firmy Whatman GF/C (Maidstone, Wielka Brytania) 1,2 μm i przygotowano je do pomiaru stężenia azotu azotanowego ($\text{NO}_3\text{-N}$), fosforu fosforanowego ($\text{PO}_4\text{-P}$) i frakcji ChZT. Po zakończeniu pomiarów powtórnie wykonywano oznaczenie zawiesiny ogólnej i organicznej.

W badaniach założono, iż dodatek wybranych źródeł węgla pozwoli uzyskać wysoką efektywność usuwania azotu. Jako kryterium oceny efektu przyjęto szybkość denitryfikacji (NUR), wyrażoną ubytkiem stężenia azotu azotanowego w jednostce czasu, w przeliczeniu na jednostkę masy organicznej osadu czynnego.

Typowy przebieg zmienności stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$, ChZT i $\text{PO}_4\text{-P}$ podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji przedstawiono na Rysunku 3.13.

Szybkość denitryfikacji (NUR) obliczano za pomocą następującego wzoru:

$$\text{NUR} = \frac{\text{nachylenie } (S_{\text{NO}_3\text{-N},t1} - S_{\text{NO}_3\text{-N},t2})}{\Delta t \cdot X} [\text{mgN/g smo} \cdot \text{h}] \quad (3-1)$$

gdzie:

$S_{\text{NO}_3\text{-N},t}$ – stężenie azotu azotanowego w czasie t [mg N/dm^3]

Δt – czas pomiaru [h]

X – stężenie osadu czynnego [g smo/dm^3]

Pierwsza szybkość denitryfikacji (NUR 1) wynikała z wykorzystania frakcji łatworozkładalnej i wolnorozkładalnej ChZT. Natomiast druga szybkość (NUR 2) związana jest z wykorzystaniem pozostałej frakcji wolnorozkładalnej ChZT.

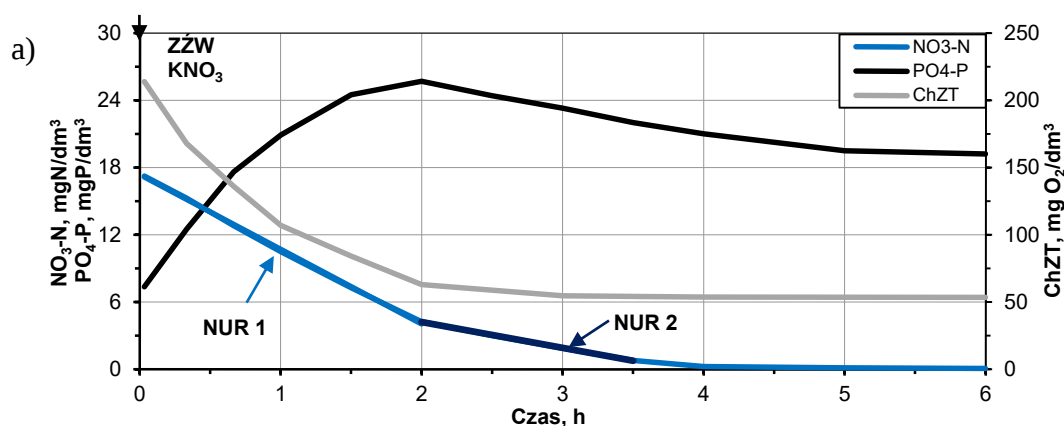
Natomiast wielkość zużycia związków organicznych w procesie denitryfikacji jest wyrażona następującym wzorem:

$$\Delta \text{ChZT} / \Delta \text{N} = \frac{\text{nachylenie } (\text{ChZT}_{t1} - \text{ChZT}_{t2})}{\text{nachylenie } (S_{\text{NO}_3\text{-N},t1} - S_{\text{NO}_3\text{-N},t2})} [\text{mg ChZT/mg N}] \quad (3-2)$$

gdzie:

ChZT_t – stężenie ChZT w czasie t [mg ChZT/dm^3]

$S_{\text{NO}_3\text{-N},t}$ – stężenie azotu azotanowego w czasie t [mg N/dm^3]



Rysunek 3.13 Typowy przebieg zmian stężeń NO₃-N, ChZT i PO₄-P podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji

3.4.2 POMIAR SZYBKOŚCI DENITRYFIKACJI W TRAKCIE UWALNIANIA/ANOKSYCZNEGO POBORU FOSFORANÓW

Wykonano trzy rodzaje pomiarów szybkości denitryfikacji w trakcie dwufazowych testów uwalniania/anoksyicznego poboru fosforanów (ang. PRR/PUR):

- PRR/PUR 1 - pomiar szybkości denitryfikacji w trakcie anoksyicznego poboru fosforanów z dodatkiem ścieków oczyszczanych mechanicznie (na początku testu) oraz dodatkiem zewnętrznego źródła węgla po fazie beztlenowej,
- PRR/PUR 2 - pomiar szybkości denitryfikacji w trakcie anoksyicznego poboru fosforanów z dodatkiem ścieków oczyszczanych biologicznie (na początku testu) oraz dodatkiem zewnętrznego źródła węgla na początku testu i po fazie beztlenowej,
- PRR/PUR 3 - pomiar szybkości denitryfikacji w trakcie anoksyicznego poboru fosforanów z dodatkiem ścieków oczyszczanych biologicznie (na początku testu) oraz dodatkiem ZŻW przed i po fazie beztlenowej, a także chemicznym strącaniem fosforu po fazie beztlenowej.

Do badań szybkości denitryfikacji w trakcie anoksyicznego poboru fosforanów (PUR/PRR) osad i ścieki pobierano z oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Osad recyrkulowany pobierano z reaktora 7.02 oczyszczalni. Osad czynny do badań prowadzonych równoległe z badaniami adaptacji osadu w układzie JHB (patrz pkt. 3.5) pobierano z komory nityfikacji reaktora 3.02. W ściekach po oczyszczeniu biologicznym/mechanicznym wykonywano następujące oznaczenia: N_{og}, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, ChZT, PO₄-P i P_{og}. Odmierzano taką ilość

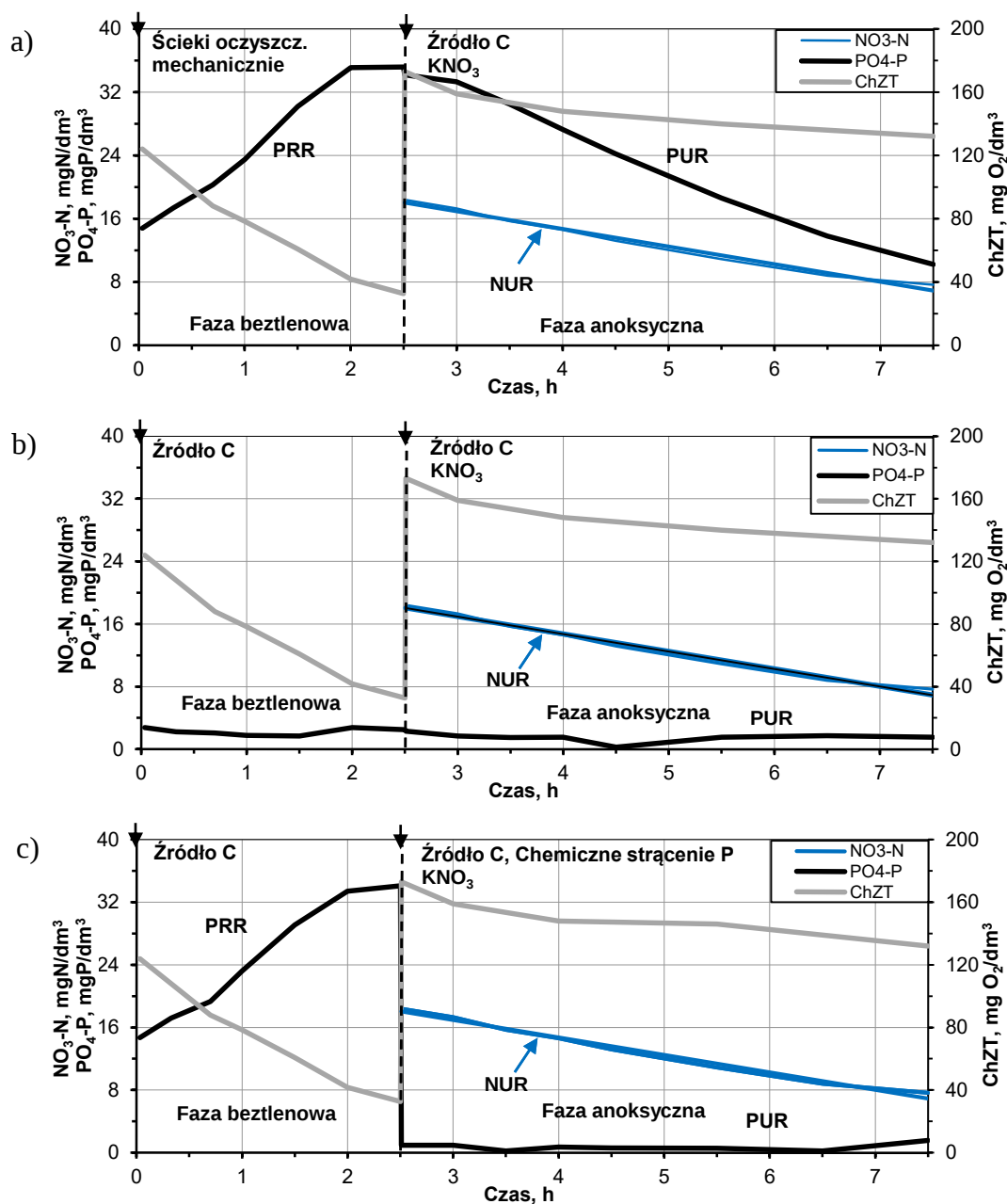
osadu, by stężenie w reaktorach wynosiło ok $2,5 \text{ g/dm}^3$, po dopełnieniu ściekami do objętości $4,0 \text{ dm}^3$. Zarówno ścieki jak i osad przelewano przez sitko, następnie wlewano je do reaktorów nieprzepływowych i uruchamiano mieszanie. Pomiar ten w odróżnieniu od poprzedniego (patrz pkt. 3.4.1), składał się z dwóch faz: beztlenowej (trwającej 150 min) i następnie anoksydacyjnej (trwającej 300 min). Włączano układ pracy w trybie ręcznym i zamykano zawory do komór pomiarowych OUR. Następnie do reaktorów opuszczono sondy do pomiaru stężenia tlenu, temperatury, pH i potencjału redox. Wszystkie pomiary zapisywane były na bieżąco do pamięci komputera. Po dokładnym wymieszaniu zawartości reaktorów pobrano próbkę 100 cm^3 do oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej. Następnie pobierano próbki o pojemności 50 cm^3 w czasie: 2, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 minut. Próbkę filtrowano pod próżnią na filtrze z włókna szklanego firmy Whatman GF/C (Maidstone, Wielka Brytania) o wielkości porów $1,2 \mu\text{m}$. Próbkę przygotowano do pomiaru stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ oraz ChZT. Pobierano również z reaktorów próbkę do oznaczenia zawartości fosforu w osadzie. W tym celu wykonywano pomiar fosforu ogólnego w próbce przed i po przefiltrowaniu. Takie oznaczenia wykonywano w 2, 150 i 450 minucie badań. Na początku fazy anoksydacyjnej do reaktorów dodawano 525 mg azotanu potasu (KNO_3), podnosząc w ten sposób stężenie azotu azotanowego o 20 mg N/dm^3 oraz dodawano ZŻW podnosząc ChZT o ok $150 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Wykonywano również testy z dodatkiem ścieków oczyszczonych biologicznie, pozbawionych łatworozkładalnych związków organicznych. Kolejne analizy wykonywano pobierając próbki odpowiednio w czasie (od początku testu): 155, 165, 180, 195, 210, 240, 270, 330, 390 i 450 minut. Po zakończeniu pomiarów powtórnie wykonywano oznaczenie zawiesiny ogólnej i organicznej.

Badania PUR/PRR 2 różniły się od opisanych powyżej dodatkiem ZŻW na początku badań. Dawka ZŻW była tak dobrana, aby podnieść ChZT o $100 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Badania te wykonywano zarówno na osadzie niezaadaptowanym, jak i na osadzie zaadaptowanym do oleju fuzlowego. W drugim przypadku do badań pobierano osad czynny z komory tlenowej układu przepływowego JHB (patrz pkt. 3.1.1.2).

Testy PUR/PRR 3 różniły się od PUR/PRR 2 tym, iż po fazie beztlenowej wykonano chemiczne strącenie fosforu (150 min). Dodano przeliczoną wcześniej dawkę reagenta PIX 113. Jest to wodny roztwór 40 – 45% siarczanu (VI) żelaza (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Po dodaniu reagenta, korygowano pH za pomocą 6M Na(OH) do wartości wyjściowej. Badania te wykonano zarówno dla osadu niezaadaptowanego, jak i dla osadu zaadaptowanego do oleju fuzlowego. Równolegle wykonano badania bez strącania fosforu dla tego samego ZŻW.

Przykładowy przebieg zmienności stężeń azotu azotanowego, związków organicznych

wyrażonych ChZT i fosforu fosforanowego podczas pomiaru szybkości denitryfikacji w trakcie badań uwalniania/anoksyicznego poboru fosforu fosforanowego przedstawiono na Rysunku 3.14.



Rysunek 3.14 Typowe przebiegi zmiany stężeń azotu azotanowego, związków organicznych wyrażonych ChZT i fosforu fosforanowego podczas dwufazowych testów: a) PRR/PUR 1, b) PRR/PUR 2, c) PRR/PUR 3

Szybkość uwalniania fosforu fosforanowego (PRR) w fazie beztlenowej obliczano za pomocą następującego wzoru:

$$\text{PRR} = \frac{\text{nachylenie}(S_{\text{PO}_4\text{-P},t2} - S_{\text{PO}_4\text{-P},t1})}{\Delta t \cdot X} \text{ [mgP/ g smo} \cdot \text{h]} \quad (3-3)$$

gdzie:

$S_{\text{PO}_4\text{-P},t}$ – stężenie $\text{PO}_4\text{-P}$ w czasie t [mg P/dm³]

t – czas pomiaru [h]

X – stężenie osadu czynnego [g smo/dm³]

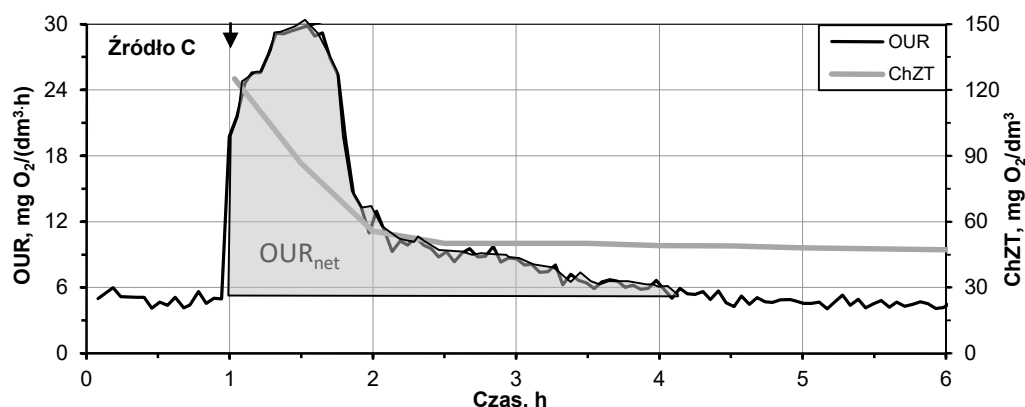
Natomiast szybkość poboru fosforu fosforanowego (PUR) w fazie anoksydacyjnej określa następujący wzór:

$$\text{PUR} = \frac{\text{nachylenie}(S_{\text{PO}_4\text{-P},t1} - S_{\text{PO}_4\text{-P},t2})}{\Delta t \cdot X} \text{ [mg P/g smo} \cdot \text{h]} \quad (3-4)$$

3.5 POMIAR SZYBKOŚCI POBORU TLENU (OUR)

Do badań szybkości poboru tlenu (OUR) wykorzystywano osad recykulowany z reaktora 7.02 z oczyszczalni ścieków „Wschód”. Pobrany osad rozcieńczano: 1) ściekami po oczyszczaniu mechanicznym (bez podczyszczania), 2) ściekami po koagulacji/flokulacji lub 3) ściekami oczyszczonymi biologicznie z dodatkiem ZŻW. Po uruchomieniu łaźni wodnej odmierzano taką ilość osadu recykulowanego, aby po dopełnieniu go ściekami do objętości 3,0 dm³, otrzymać stężenie około 2,5 g/ dm³. Stężenie tlenu rozpuszczonego podczas całego badania utrzymywano w granicach 6 mg O₂/dm³. Na początku badania dodawano 30 mg inhibitora nityfikacji w postaci ATU (Allythiourea). Ustawiano w komputerze automatyczny pomiar szybkości poboru tlenu w fazach 3 minutowych, w komorach do pomiaru do pomiaru OUR umieszczano sondy do pomiaru tlenu Stirrox G firmy WTW (Monachium, Niemcy). Po 60 minutach prowadzenia badań, dodawano do reaktorów ZŻW w ilości ok. 100 mg O₂/dm³. Następnie pobierano próbki i filtrowano przez sączki typu Whatman GF/C oraz poddawano analizom laboratoryjnym w celu określenia stężenia ChZT i N-NH₄, w czasie: 62, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 360 i 420 min. Po zakończeniu badań zgrywano dane z pamięci komputera, w celu ich dalszej analizy i obróbki w arkuszu kalkulacyjnym Excel.

Przykładowy przebieg zmian szybkości poboru tlenu (OUR) i ChZT podczas jednofazowego testu w warunkach tlenowych przedstawiono na Rysunku 3.15.



Rysunek 3.15 Przykładowy przebieg zmiany szybkości poboru tlenu (OUR) i ChZT podczas jednofazowego testu w warunkach tlenowych z dodatkem zewnętrznego źródła węgla

Wartości OUR wyznaczono z następującej zależności:

$$OUR = \frac{\text{nachylenie}(S_{O_2,t2} - S_{O_2,t1})}{\Delta t} \quad [\text{mg O}_2 / \text{dm}^3 \cdot \text{h}] \quad (3-5)$$

gdzie:

S_{O_2} – stężenie tlenu rozpuszczonego $[\text{mg O}_2 / \text{dm}^3]$

Δt – czas pomiaru $[\text{h}]$

Wartość heterotroficznego współczynnika przyrostu osadu dla mikroorganizmów heterotroficznych (Y_H), wyliczano na podstawie całkowitej ilości pobranego tlenu netto, bez uwzględnienia endogennej respiracji ($\int OUR(t)dt$) i stopnia rozkładu związków organicznych ($\Delta ChZT$). Współczynnik przyrostu osadu określa ilość produkowanego osadu nadmiernego i oblicza się go z następującego wzoru (Orhon i wsp., 1995):

$$Y_H = \frac{\Delta ChZT - \int_{t_0}^{t_e} OUR_{net} \cdot V dt}{\Delta ChZT} \quad (3-6)$$

gdzie:

Y_H – współczynnik przyrostu osadu dla mikroorganizmów heterotroficznych $[\text{mg ChZT (biomasa)} / \text{mg ChZT (substrat)}]$,

$\Delta ChZT$ – różnica stężeń substratu na początku i na końcu doświadczenia $[\text{mg O}_2 / \text{dm}^3]$

t_0/t_e – początkowy/końcowy czas doświadczenia $[\text{h}]$

OUR_{net} – szybkość poboru tlenu netto (bez endogennej respiracji) $[\text{mg O}_2 / (\text{dm}^3 \cdot \text{h})]$

V – pojemność reaktora $[\text{dm}^3]$

3.6 ADAPTACJA OSADU CZYNNEGO DO ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA W UKŁADZIE PRZEPŁYWOWYM JHB

Badania adaptacji osadu czynnego do zewnętrznego źródła węgla w układzie przepływowym JHB prowadzono w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku.

Próbki z poszczególnych komór układu JHB oraz ścieki po oczyszczeniu mechanicznym zasilające układ, pobierano do analiz laboratoryjnych raz lub dwa razy w tygodniu. Pobierano próbki objętości 50 cm³ z komory beztlenowej, denitryfikacji i nityfikacji, a następnie przefiltrowano je pod próżnią na filtrze z włókna szklanego firmy Whatman GF/C (Maidstone, Wielka Brytania) o wielkości porów 1,2 µm.

W poszczególnych punktach pomiarowych analizowano następujące parametry:

- w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym (dopływ): N_{og}, NH₄-N, NO₃-N, ChZT, P_{og}
- komora beztlenowa: N_{og}, NO₃-N i PO₄-P,
- komora denitryfikacji: N_{og}, NO₃-N, PO₄-P oraz ChZT,
- komora nityfikacji: N_{og}, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, ChZT, PO₄-P i P_{og} oraz zawiesinę ogólną i zawiesinę organiczną.

Przeprowadzano również proces tzw. koagulacji-flokulacji przygotowywanej według fizyko-chemicznej metody Mamais i wsp. [1993] (opis metody w pkt. 3.4.1). Pełne badania sprawdzające szybkość denitryfikacji, wykonywano początkowo raz w tygodniu (w pierwszej i drugiej serii badań). Natomiast podczas trzeciej serii badań pomiary wykonywano co dwa lub trzy tygodnie.

Pierwszą serię badań w układzie przepływowym JHB rozpoczęto 13 kwietnia 2011 r. i zakończono 11 maja 2011 r. Była to seria wstępna prowadzona głównie w celu weryfikacji założonych parametrów hydraulicznych układu, funkcjonowania aparatury, poprawności metodyki. Dozowanie oleju fuzlowego rozpoczęto 27 kwietnia 2011 r. Szybkości denitryfikacji mierzono w warunkach laboratoryjnych podczas badań pomiaru szybkości denitryfikacji w trakcie uwalniania/anoksyicznego poboru fosforanów (testy dwufazowe). Metodykę prowadzenia badań testów dwufazowych opisano w pkt. 3.1.2.2.

Drugą serię badań w układzie JHB rozpoczęto 24 maja 2011 r. Po siedmiu dniach rozpoczęto dozowanie oleju fuzlowego do układu. Wykonano pierwsze sprawdzenie szybkości denitryfikacji dla osadu z badanego układu i osadu z bioreaktora oczyszczalni. Jednakże w 17 d pracy układu nastąpiła awaria pompy recyrkulacji wewnętrznej i wyciek znacznej ilości osadu. Próba prowadzenia dalszych badań mimo utraty osadu nie powiodła się. W takiej sytuacji przerwano badania tej serii badań.

Badania szybkości procesu podczas pierwszej i drugiej serii prowadzono w laboratorium Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, korzystając z urządzenia laboratoryjnego (reaktorów nieprzepływowych) opisanego w pkt. 3.1.1.1).

Trzecią serię badań przeprowadzono w okresie od 6 marca do 18 czerwca 2012 r. (106 dni). Przez cały okres badań utrzymywano wartość recyrkulacji zewnętrznej na stałym poziomie około 150% $Q_{\text{śc}}$ (natężenie dopływających ścieków). Recyrkulację wewnętrzną zwiększono w 14 dobie pracy z wartości około 400 % $Q_{\text{śc}}$ do około 500% $Q_{\text{śc}}$. Badania szybkości procesu denitryfikacji w trakcie trzeciej serii adaptacji osadu prowadzono stosując konwencjonalny pomiar szybkości procesu denitryfikacji (testy jednofazowe). Testy wykonywano w laboratorium oczyszczalni ścieków „Wschód”, natomiast analizy pobranych próbek przywożono i oznaczano w laboratorium Politechniki Gdańskiej. Przygotowano 3 zlewki o pojemności 5 dm³ i ustawiano na mieszkadle magnetycznym. Pobrano ok. 6,5 dm³ osadu z komory nityfikacji układu JHB oraz ok. 4 dm³ ze strefy nityfikacji reaktora 3.02 oczyszczalni. W jednym z reaktorów znajdował się osad pochodzący z badanego układu z dodatkiem ZŻW na początku testu (R1). W drugim reaktorze również znajdował się osad z badanego układu, lecz bez dodatku ZŻW na początku testu (R2). Natomiast w trzecim reaktorze umieszczano osad z bioreaktora oczyszczalni z dodatkiem ZŻW na początku testu (R3). Do wszystkich reaktorów na początku badań dodawano związek KNO₃ w ilości 216 mg, aby podnieść stężenie NO₃-N o 10 mg N/dm³. Próby do analiz: N_{og}, NO₃-N, NO₂-N, ChZT, PO₄-P pobierane były w czasie: 0, 30, 60, 90, 120 min. Na początku badań pobierano próby do wyznaczenia zawiesiny ogólnej i zawiesiny organicznej.

Efektywność usuwania zanieczyszczeń N_{og} i P_{og} obliczono jako iloraz różnicy stężenia w dopływie (C_o) i odpływie (C) do stężenia w dopływie (C_o) z następującego wzoru:

$$\eta = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100\% \quad (3-7)$$

Wyniki badań opracowywano statystycznie podając zakres, wyznaczając średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe.

3.7 METODY ANALITYCZNE

Oznaczenia azotu ogólnego wykonywano przy pomocy analizatora węgla organicznego firmy Shimadzu TOC (TOCVCSN), połączonego z modułem TN TNM-1 Shimadzu, TOC-Vcsn/TNN-1 (Kioto, Japonia). Natomiast oznaczenia $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, P_{og} , $\text{PO}_4\text{-P}$ i ChZT wykonano metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 firmy Hach Lange GmbH (Dusseldorf, Niemcy). Zastosowane w pracach badawczych procedury analityczne, zaadoptowane przez firmy Dr Lange GmbH i Shimadzu, bazowały na metodach standardowych APHA [1995]. Stężenie azotu organicznego obliczano jako różnicę azotu ogólnego i azotu nieorganicznego (suma stężeń $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NO}_2\text{-N}$) [Czewionka i Mąkinia, 2009]. Do analizy ChZT wykorzystywano mineralizator wysokotemperaturowy, wyposażony w dwanaście kieszeni na badane próby. Stężenie zawiesiny ogólnej (Z_{og}) i zawiesiny organicznej (Z_{org}), mierzono metodą wagową zgodnie z polską normą PN-72/C-04559. Wykorzystano wagę firmy Carbolite ELF 11/148 (Hope Valley, Wielka Brytania).

Szczegółowy skład oleju fuźlowego z 8 próbek pochodzących z różnych zakładów przemysłowych analizowano na zawartości wybranych związków organicznych przy zastosowaniu chromatografu gazowego z detektorem FID, Autosystem XL (Perkin Ellmer Inc, USA).

4 WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

4.1 CHARAKTERYSTYKA BADANYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA

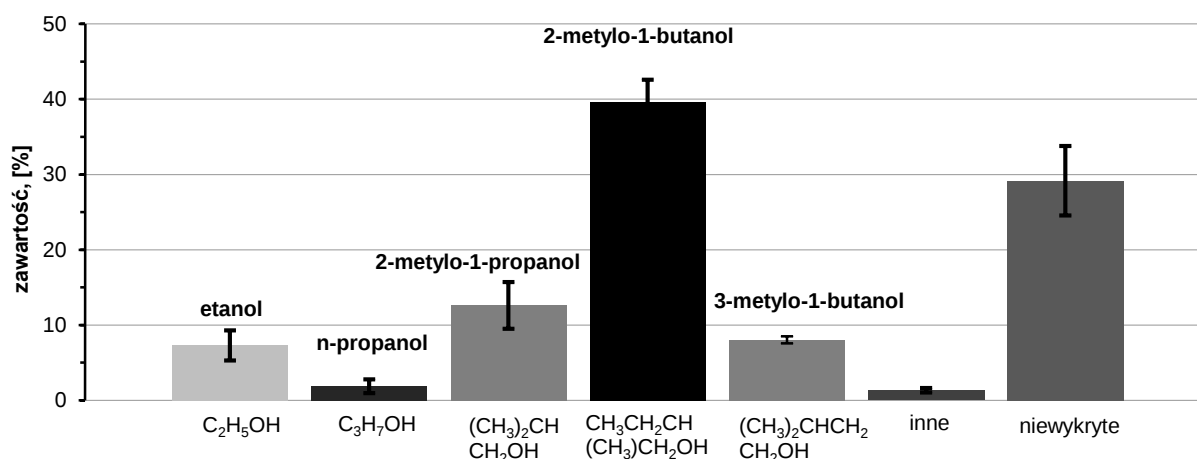
Do badań szybkości denitryfikacji wykorzystywano ścieki oczyszczone mechanicznie oraz wybrane konwencjonalne i alternatywne ZŻW w postaci produktów odpadowych z gorzelni i destylarni. Spośród konwencjonalnych źródeł zastosowano etanol i kwas octowy, natomiast źródeł alternatywnych - olej fuzlowy, alkohol rektyfikowany, surowy alkohol, zacier, syrop i odciek pogorzelniany. Dodatkowo sprawdzono komercyjny produkt o nazwie KEM-DN firmy Kemipol. Charakterystykę źródeł węgla wykorzystywanych w badaniach przedstawiono w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Charakterystyka źródeł węgla wykorzystywanych w badaniach (wartość średnia stężeń i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	ChZT mgO ₂ /dm ³	ChZT _f mgO ₂ /dm ³	N _{og} mgN/dm ³	NH ₄ -N mgN/dm ³	NO ₃ -N mgN/dm ³	P _{og} mgP/dm ³	PO ₄ -P mgP/dm ³
<i>Wewnętrzne źródło węgla</i>							
Ścieki oczyszczone mechanicznie	590 (±66)	210 (±50)	77 (±5)	52 (±6)	0,2 (±0,1)	18 (±4)	12 (±2)
<i>Konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla</i>							
Etanol	1 680 000	1 680 000					
Kwas octowy	913 000	913 000					
<i>Alternatywne zewnętrzne źródła węgla</i>							
Olej fuzlowy	1 732 000 (± 116 320)		867 (± 65)	3,2 (± 2,1)	96 (± 33)	2,0 (± 0,6)	1,0 (± 0,1)
Syrop z gorzelni	400 000	234 000	586	213	126		
Odciek z gorzelni	59 700 (± 13 260)			7,9 (± 2,6)	41 (± 23)	21	18
Zacier	101 000 (± 2 830)			9,0 (± 1,1)	47 (± 4)		
Surowy alkohol	1 177 000			1,1	0,8	0	0
Alkohol rektyfikowany	1 442 000 (± 241 000)		77 (± 1)	0,5	160 (± 78)	1,2	1,1
Komercyjny produkt KEM-DN (Kemipol)	550 000		675				

Do badań pobierano średniodobowe próbki ścieków po oczyszczeniu mechanicznym. Średnie stężenie związków organicznych wyrażonych ChZT w ściekach wynosiło 590 (± 66) mg O₂/m³. Stężenie związków organicznych wyrażonych ChZT dla konwencjonalnych źródeł węgla wykorzystywanych do badań wynosiło 913 000 (kwas octowy) i 1 680 000 mg O₂/m³ (etanol). Natomiast dla alternatywnych źródeł węgla stężenie wahało się od 59 700 (odciek z gorzelni) do 1 732 000 ($\pm 116 320$) mg O₂/m³ (olej fuzlowy). Olej fuzlowy charakteryzował się także niskimi stężeniami azotu i fosforu, przez co stosunek ChZT/N dla oleju fuzlowego wynosił średnio 1 920.

Dla oleju fuzlowego wykonano analizy chromatograficzne jego składu z 8 próbek pochodzących z zakładów przemysłu alkoholowego (Rysunek 4.1 oraz Tabela 4.2). Wyniki analizy wykazały, że w skład oleju fuzlowego wchodzi głównie wyższe alkohole. Dominującym składnikiem jest 2-metylo-1-butanol (C₅H₁₁OH), stanowiący od 32,5 do 50,2% wszystkich substancji wchodzących w skład oleju fuzlowego. Innymi istotnymi elementami składowymi oleju fuzlowego są: 2-metylo-1-propanol ((CH₃)₂CHCH₂OH), stanowiący 3,0 – 20,6%, 3-metylo-1-butanol (CH₃)₂CHCH₂CH₂OH, stanowiący 7,2 – 9,5% i etanol (C₂H₅OH), stanowiący 2,9 – 12% wszystkich związków. Około 30% masy oleju fuzlowego stanowią związki nierozpoznane za pomocą analizy chromatograficznej.



Rysunek 4.1 Skład oleju fuzlowego z 8 próbek pochodzących z różnych zakładów przemysłowych [Mąkinia i wsp., 2014]

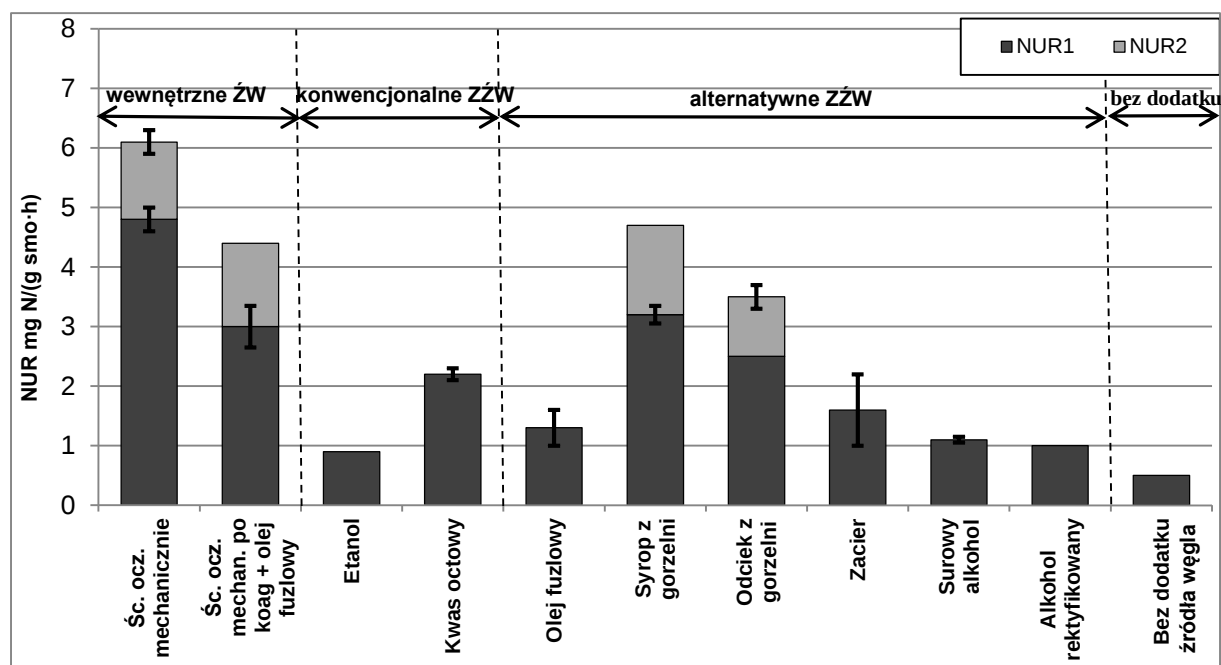
Tabela 4.2 Charakterystyka chromatograficzna składu oleju fuzlowego z 8 próbek pochodzących z różnych destylarni i gorzelni

Nazwa związku	Próba oleju fuzlowego							
	1 [%]	2 [%]	3 [%]	4 [%]	5 [%]	6 [%]	7 [%]	8 [%]
acetaldehyd	0,0096	0,0034	0,0106	0,0067	0,0061	0,0009	0,0000	0,1850
metanol	0,0208	0,0191	0,0158	0,0154	0,0111	0,0166	0,0170	0,0400
etanol	11,2500	11,3500	3,6100	4,2700	3,9600	2,9400	11,9700	9,0200
aceton	0,0061							
i-propanol	1,8345		0,0033	0,0034	0,0032	0,0022	0,0028	0,0033
octan metylu	0,0018	0,0114					0,0000	
n-propanol	0,5548	0,6070	1,0666	2,2657	2,4223	2,0873	5,7905	0,2091
octan etylu	0,0023			0,0151	1,8469	0,0007		0,2321
i-butanol	0,0175	0,0166	0,0032	0,0060	0,0055	0,0033	0,0320	0,0006
2-metylo-1-propanol	6,9868	7,7692	12,6652	14,9025	15,8135	20,5754	19,1871	3,0331
kwas octowy	0,2500	0,2500	0,0300	0,0500	0,0500	0,0270	0,0240	0,0440
n-butanol	0,1178	0,1207	0,1143	0,1808	0,2036	0,6646	0,1491	0,1690
propionian etylu	0,0040	0,0009	0,0011	0,0012	0,0011	0,0240		0,0111
i-pentanol	0,0048	0,0015	0,0031	0,0042	0,0060	0,0020	0,0037	0,0239
2-metylo-1-butanol	32,5122	32,9756	37,1689	37,3307	42,2746	43,4967	41,3334	50,1633
3-metylo-1-butanol	7,2662	7,4835	7,2379	7,2665	8,4374	9,4499	7,6728	9,5139
n-pentanol	0,0267	0,0223	0,0119	0,0129	0,0125	0,0094	0,0116	0,0094
butanionian etylu	0,0090	0,0053	0,0006	0,0031	0,0033	0,0062	0,0004	0,0204
cyklopentanol	0,0280	0,0240	0,0104	0,0142	0,0168	0,0056	0,0155	0,0079
methyl pyrazine	0,0269	0,0219	0,0352	0,0436	0,0429	0,0448	0,0365	0,0075
4-methyl-1-pentanol	0,0060	0,0023	0,0007	0,0008	0,0006	0,0020	0,0032	0,0012
3-methyl-1-pentanol	0,0068	0,0022	0,0008	0,0010	0,0014	0,0029	0,0020	0,0012
octan izoamylu	0,0007				0,0001	0,0018	0,0023	0,0003
2-furfural	0,0107	0,0055	0,0134	0,0199	0,0241	0,0038	0,0035	0,0101
n-heksanol	0,0319	0,0221	0,0057	0,0060	0,0085	0,0026	0,0186	0,0078
gliceryna	0,4584	0,4674	0,0822	0,0533	0,0822	0,0027	0,0004	0,0353
octan octylu	0,0050	0,0000	0,0010		0,0026	0,0009	0,0017	0,0011
octan decylu	0,0096	0,0110	0,0162	0,0109	0,0112	0,0100	0,0178	0,0129
niewykryte	38,54	38,80	37,89	33,51	24,75	20,61	13,70	27,24

4.2 KINETYKA PROCESU DENITRYFIKACJI I BIOLOGICZNEGO USUWANIA FOSFORU W WARUNKACH LABORATORYJNYCH Z DODATKIEM RÓŻNYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA

4.2.1 KONWENCJONALNY POMIAR SZYBKOŚCI DENITRYFIKACJI (TESTY JEDNOFAZOWE)

Metodykę prowadzenia badań w laboratoryjnym reaktorze nieprzepływowym opisano w rozdziale „Metodyka badań” (pkt. 3.1.2). Wykonano łącznie 39 konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji dla wewnętrznych źródeł węgla, bez dodatku i z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla organicznego. Średnie szybkości denitryfikacji wyrażone zużyciem azotu azotanowego (NUR) dla różnych źródeł węgla przedstawiono na Rysunku 4.2 oraz w Tabeli 4.3 i Tabeli 4.4.



Rysunek 4.2 Zestawienie szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych podczas konwencjonalnego pomiaru procesu z użyciem zewnętrznych i wewnętrznych źródeł węgla

W trakcie badań ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie zaobserwowano dwie szybkości denitryfikacji. Pierwsza szybkość denitryfikacji (NUR 1) wynikała z wykorzystania frakcji łatworozkładalnej i wolnorozkładalnej ChZT. Natomiast druga szybkość (NUR 2) była związana z wykorzystaniem pozostałej frakcji wolnorozkładalnej ChZT. Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji mierzone w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczaniu mechanicznym oraz ściekami po oczyszczaniu mechanicznym,

przeprowadzeniu procesu koagulacji-flokulacji i dodatku oleju fuzlowego, przedstawiono odpowiednio na Rysunku 4.3 i Rysunku 4.4.

Tabela 4.3 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N}$ zmierzone podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji z użyciem wewnętrznych źródeł węgla (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	Liczba testów	NUR 1	NUR 2	$\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N}$	Temp.
		mg N/(g smo·h)		mg O ₂ /mg N	°C
Ścieki oczyszczone mechanicznie	4	4,0 – 5,5 4,8 (±0,7)	0,8 – 1,7 1,3 (±0,4)	4,8 – 8,4 6,6 (±1,9)	13,4 -21,0
Ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji-flokulacji z dodatkiem oleju fuzlowego	2	2,1 – 3,9 3,0 (±1,3)	0,6 – 2,1 1,4 (±1,1)	7,7 – 8,0 7,9 (±0,2)	13,4 -16,9

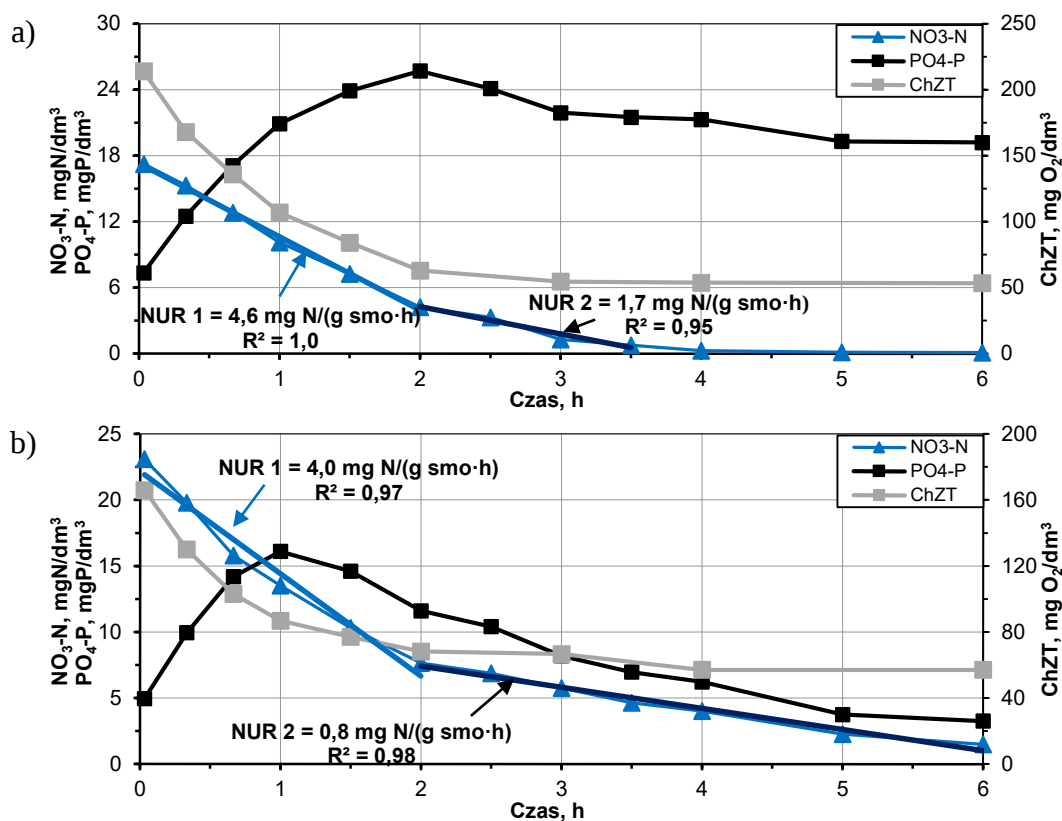
W badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie, średnie wartości szybkości NUR 1 i NUR 2 wynosiły odpowiednio 4,8 (±0,7) mg N/(g smo·h) i 1,3 (±0,4) mg N/(g smo·h). Podobne wartości szybkości denitryfikacji prezentowane były w literaturze. Dla ścieków komunalnych z 8 europejskich oczyszczalni ścieków [Naidoo i Buckley, 1998] podawali wartości NUR 1 w zakresie 3,3 – 5,7 mg N/(g smo·h) oraz NUR 2 w zakresie 1,6 – 3,6 mg N/(g smo·h) w temperaturze 20°C. Natomiast dla frakcji łatworozkładalnej Henze i wsp. [1995] podali szybkości w granicach 3,7 - 5,0 mg N/(g smo·h) w temperaturze 20 °C (Tabela 2.4). Rodriguez i wsp. [2007] prowadzili badania w reaktorze SBR w temperaturze 20°C otrzymując podobne wartości wynoszące NUR 1 4,3 mg N/(g smo·h) i NUR 2 2,1 mg N/(g smo·h).

Wyniki badań są również zbliżone do wartości otrzymanych we wcześniejszych badaniach prowadzonych w oczyszczalni ścieków „Wschód” ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie. Swinarski i wsp. [2009] uzyskali średnie wartości szybkość NUR 1 i NUR 2 na poziomie odpowiednio 5,4 (±1,8) i 2,6 (±1,8) mg N/(g smo·h), przy czym pomiary były prowadzone w wyższych temperaturach 18,8 – 23,2 °C. Natomiast dla temperatury w zakresie 11,8 – 20,5 °C wyniki podawane przez Mąkinia i wsp. [2010] wynosiły odpowiednio 3,7 - 5,0 mg N/(g smo·h) dla NUR 1 oraz 1,3 - 1,7 mg N/(g smo·h) dla NUR 2.

Tabela 4.4 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ uzyskane podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji z użyciem ZŻW (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

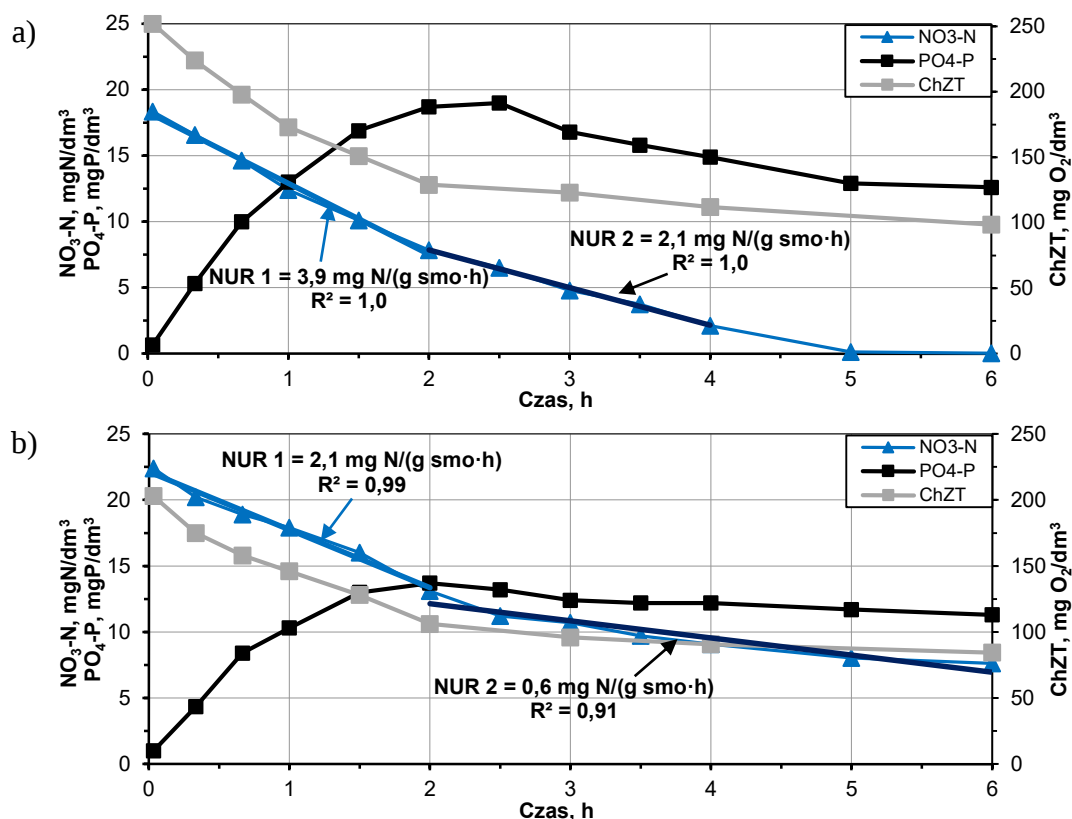
Źródło węgla	Liczba testów	NUR 1 mg N/(g smo·h)	NUR 2	$\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ mg ChZT/mg N	Temperatura °C
<i>Konwencjonalne ZŻW</i>					
Etanol	5	0,7 – 1,1 0,9 ($\pm 0,2$)		4,3 – 6,7 5,8 ($\pm 1,0$)	13,5 – 22,8
Kwas octowy	3	2,0 – 2,6 2,4 ($\pm 0,3$)		7,2 – 8,1 7,6 ($\pm 0,5$)	13,4 – 17,0
<i>Alternatywne ZŻW</i>					
Olej fuzlowy	15	0,7 – 2,6 1,3 ($\pm 0,6$)		4,5 – 9,0 5,9 ($\pm 1,4$)	13,0 – 21,8
Syrop z gorzelnii	1	3,2	1,5	4,0	14,5
Odciek z gorzelnii	3	1,6 – 3,3 2,2 ($\pm 0,9$)	0,7 – 1,3 1,1 ($\pm 0,3$)	4,3 – 5,9 5,1 ($\pm 1,1$)	14,5 – 20,1
Zacier	2	1,4 – 1,5 1,5 ($\pm 0,1$)		3,7 – 5,0 4,4 ($\pm 0,9$)	19,8 – 20,1
Surowy alkohol	1	1,1		4,8	20,9
Alkohol rektyfikowany	2	0,6 – 1,3 1,0 ($\pm 0,5$)		5,8 – 6,7 6,3 ($\pm 0,6$)	14,3 – 16,8
<i>Endogenne źródło</i>					
Bez dodatku	1	0,4		0,6	20,3

Niższe wartości szybkości denitryfikacji uzyskano w testach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie po przeprowadzeniu procesu koagulacji, flokulacji i dodatku oleju fuzlowego (Rysunek 4.4). Średnia wartość NUR 1 wynosiła wtedy 3,0 ($\pm 1,3$) mg N/(g smo·h), a wartość NUR 2 = 1,4 ($\pm 1,1$) mg N/(g smo·h). Związane jest to z usunięciem zamieszczonej frakcji wolnorozkładalnej.



Rysunek 4.3 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym: (a) $T=16,6^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,46 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=13,4^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,96 \text{ kg smo/m}^3$

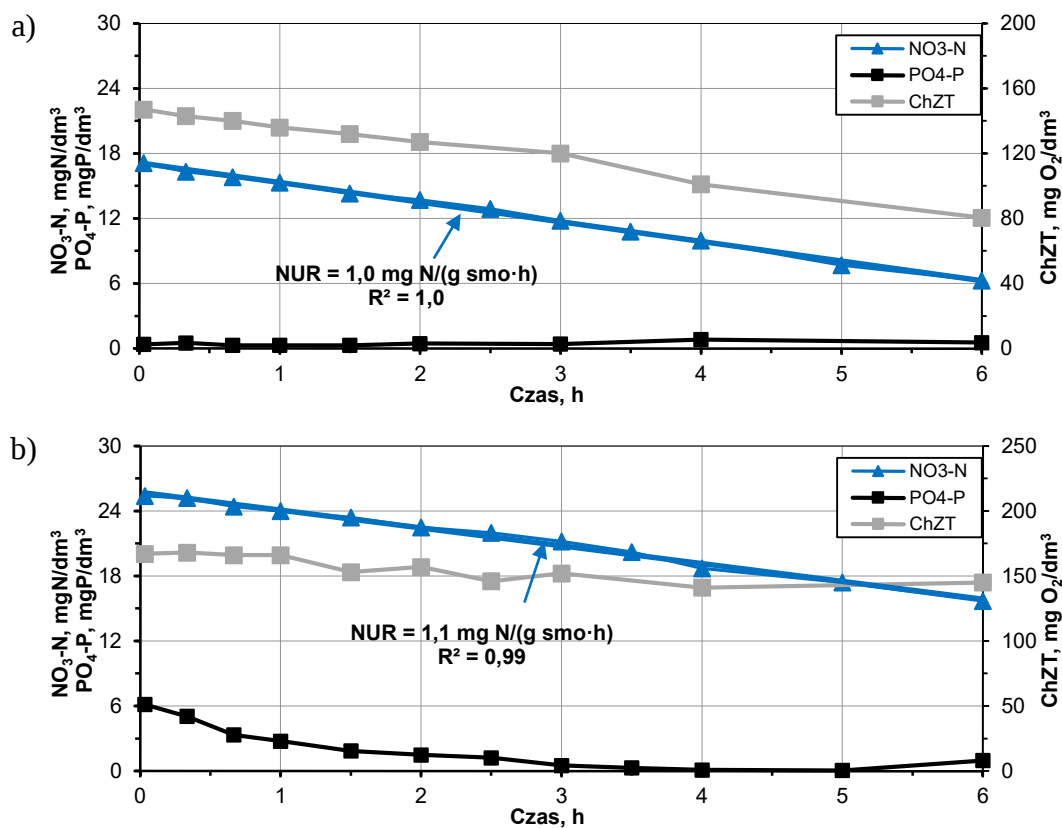
Podczas pomiarów ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie, na początku badań zaobserwowano uwalnianie fosforu fosforanowego. Uwalnianie trwało do momentu wyczerpania substratu łatworozkładalnego w reaktorze (pomimo wysokiego stężenia azotu azotanowego). Potwierdziły to zmiany szybkości denitryfikacji. Podczas uwalniania $\text{PO}_4\text{-P}$ uzyskiwano wyższą szybkość denitryfikacji (NUR 1). Natomiast po wykorzystaniu frakcji łatworozkładalnej i rozpoczęciu pobierania $\text{PO}_4\text{-P}$, uzyskano niższą szybkość denitryfikacji (NUR 2). Wnioski te są zgodne z prezentowanymi przez Yuan i Oleszkiewicza [2008], iż uwalnianie $\text{PO}_4\text{-P}$ odbywa się do czasu, gdy obecny jest substrat w fazie beztlenowej, bez względu na stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$.



Rysunek 4.4 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym, przeprowadzeniu procesu koagulacji-flokulacji i dodatku oleju fuzlowego: (a) $T=16,9^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,38 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=13,4^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $2,07 \text{ kg smo/m}^3$

W trakcie konwencjonalnych jednofazowych pomiarów szybkości denitryfikacji dla alternatywnych ZŻW, tj. oleju fuzlowego, syropu i odcieku z gorzelnii, zacieru, surowego alkoholu i alkoholu rektyfikowanego, uzyskane szybkości denitryfikacji były zbliżone do szybkości uzyskanych dla etanolu i kwasu octowego (Tabela 4.4).

W trakcie badań z etanolem zaobserwowano pojedynczą szybkość denitryfikacji. Średnia szybkość NUR, wynosząca $0,9 (\pm 0,2) \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ w temperaturze $13,5 - 22,8^\circ\text{C}$, jest to jednak poniżej zakresu szybkości $1,3 - 2,5 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ prezentowanych w literaturze (Tabela 2.5). Natomiast w badaniach prowadzonych wcześniej w oczyszczalni ścieków „Wschód” z dodatkiem etanolu, Swinarski i wsp. [2007, 2009] uzyskali średnie wartości szybkość NUR $2,0 (\pm 0,2) \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ w temperaturze $19,9 - 21,5^\circ\text{C}$.

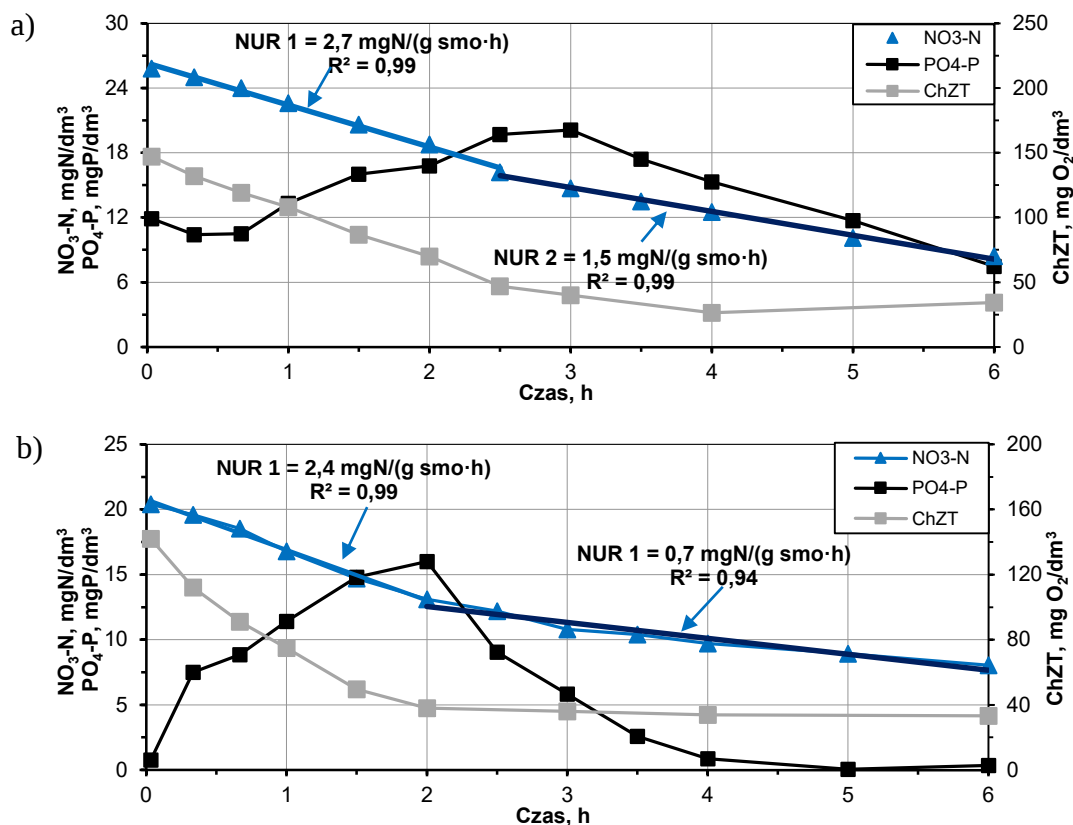


Rysunek 4.5 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: a) $T=22,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,90\text{ kg smo/m}^3$; b) $T=16,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,50\text{ kg smo/m}^3$

Szybkość denitryfikacji przy zastosowaniu kwasu octowego ($2,4 (\pm 0,3)\text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$) była około dwukrotnie wyższa w porównaniu do etanolu i oleju fuzlowego (Tabela 4.4 i Rysunek 4.6). Na początku testu obserwowano uwalnianie fosforu fosforanowego trwające do momentu wyczerpania substratu łatworozkładalnego, a następnie pobór fosforu fosforanowego przez bakterie PAO. Podobne badania z dodatkiem kwasu octowego przeprowadził Kłaczyński [2013]. Zaobserwował on, że przy niskich wartościach wskaźnika $\text{LKT/P} \leq 3,22\text{ mg CH}_3\text{COOH/mg P}$, następowało zahamowanie uwalniania i początek poboru fosforu fosforanowego ze ścieków.

Morgan-Sagastume i wsp. [2008] otrzymali szybkości denitryfikacji dla kwasu octowego w zakresie od $4,0$ do $6,4\text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ w temperaturze $22,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, podczas gdy dla etanolu szybkości zmieniały się w zakresie $1,6 - 2,1\text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Wartości te są wyższe od przedstawianych w niniejszej pracy, gdyż zaobserwowana szybkość denitryfikacji dla kwasu octowego wynosiła $2,4 (\pm 0,3)\text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ w temperaturze $13,4 - 17,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Różnice wynikały przede wszystkim z wyższej temperatury w czasie badań opisywanych w literaturze.

Szybkości denitryfikacji są niższe od otrzymanych w badaniach z dodatkiem kwasu octowego, prowadzonych wcześniej w oczyszczalni ścieków „Wschód”. Swinarski i wsp. [2009] podają średnią wartość szybkości denitryfikacji $3,5 (\pm 0,5) \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$. Wyższa wartość wynikała jednak z prowadzenia badań w wyższych temperaturach $18,4 - 20,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

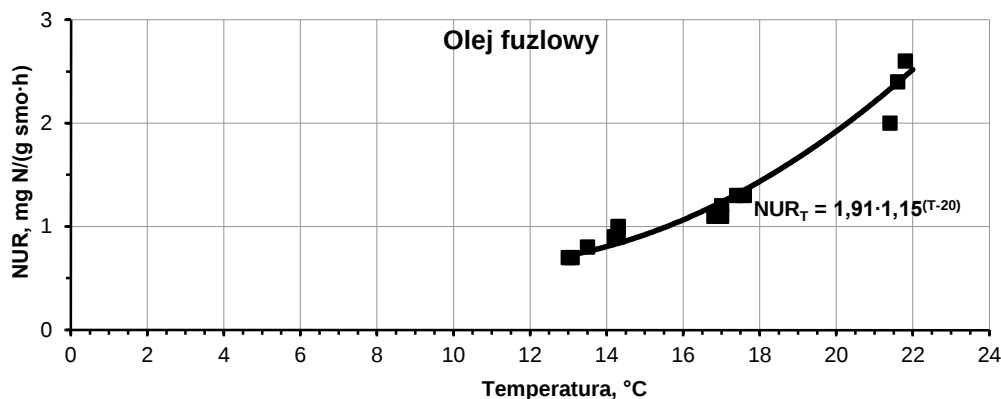


Rysunek 4.6 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego: (a) $T=17,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,45 \text{ kg smo}/\text{m}^3$; (b) $T=13,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,62 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

W badaniach z olejem fuzlowym zaobserwowano, iż szybkość denitryfikacji wrastała wraz ze wzrostem temperatury. Szybkość denitryfikacji wzrastała od wartości $0,7 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$ w temperaturze $13,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do wartości $2,6 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$ w temperaturze $21,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Szybkość denitryfikacji w temperaturze $21,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$, była więc ponad 3-krotnie wyższa od szybkości denitryfikacji w temperaturze $13,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Wykres zależności szybkości denitryfikacji od temperatury i równanie Arrheniusa ($1,91 \cdot 1,15^{(T-20)}$) dla oleju fuzlowego przedstawiono na Rysunku 4.7. Współczynnik temperaturowy Arrheniusa dla oleju fuzlowego był wysoki i wyniósł $\theta = 1,15$.

Zależność wzrostu szybkości denitryfikacji od temperatury uzyskana w badaniach jest zgodna z doniesieniami w literaturze dla różnych źródeł węgla. Elefsiniotis i Li [2006]

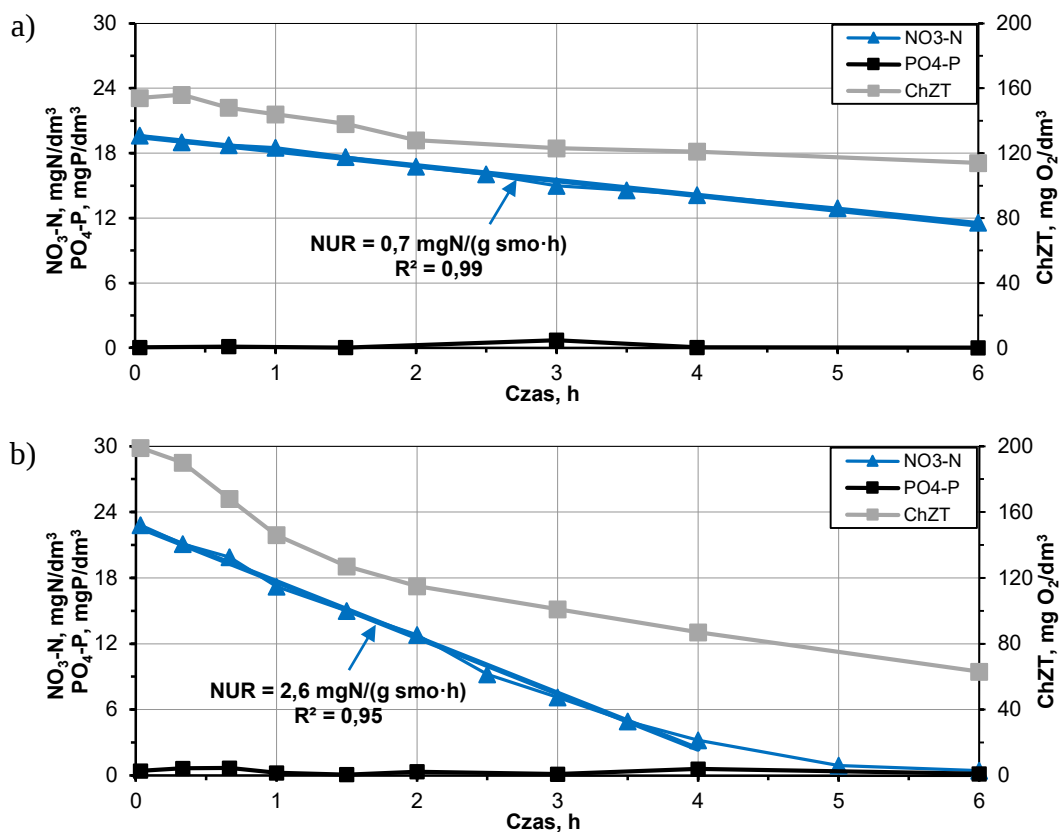
w przeprowadzonych badaniach z dodatkiem kwasu octowego również zaobserwowali zależność szybkości denitryfikacji od temperatury. W zakresie temperatury 10 - 20 °C współczynnik temperaturowy Arrheniusa wynosił $1,21(\pm 0,03)$. Natomiast przy kolejnym wzroście od 20 do 30 °C, odnotowano niższy współczynnik $\theta = 1,07 (\pm 0,03)$. W literaturze prezentowane są wartości współczynnika temperaturowego θ dla metanolu w zakresie od 1,04 do 1,13 [Lopez-Vazquez i wsp., 2014; Dold i wsp., 2008; Nichols i wsp., 2007] (Tabela 2.2).



Rysunek 4.7 Wykres zależności szybkości denitryfikacji (NUR) od temperatury dla oleju fuzlowego podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji [Mąkinia i wsp., 2014]

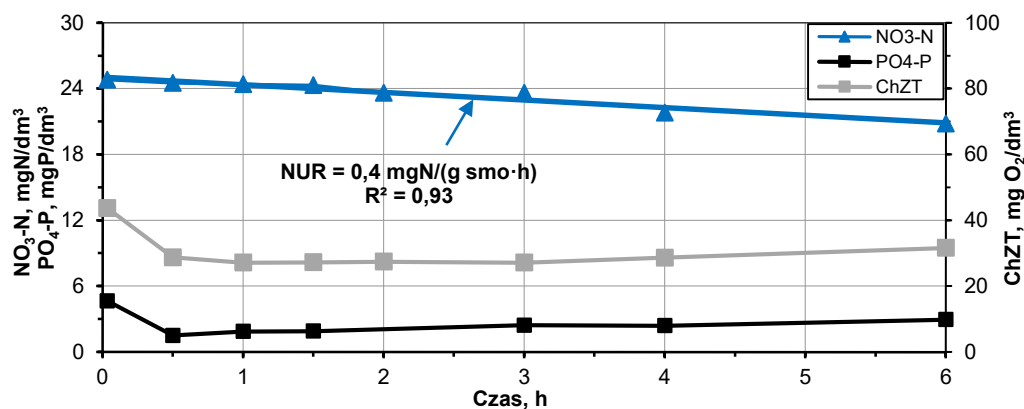
W trakcie badań nie zaobserwowano uwalniania fosforu fosforanowego, jak w przypadku badań ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie. Natomiast średnia wartość NUR dla oleju fuzlowego $1,3 (\pm 0,6)$ mg N/(g smo·h) była zbliżona do wartości uzyskanych dla frakcji wolnorozkładalnej w ściekach oczyszczonych mechanicznie (NUR 2) $1,3 (\pm 0,4)$ mg N/(g smo·h). Dla porównania Monteith i wsp. [1980] dozowali olej fuzlowy, uzyskując średnią wartość szybkości denitryfikacji $13,8$ g N/(kg smo·h) z 30 pomiarów. Stanowi to wartość ponad 5 razy wyższą w porównaniu z najwyższą szybkością NUR $2,6$ mg N/(g smo·h) w temperaturze $21,8$ °C w niniejszej pracy. Tak wysoka wartość szybkości denitryfikacji prawdopodobnie wynika z adaptacji osadu do oleju fuzlowego.

Wyniki badań prezentowane w niniejszej pracy są zbliżone do otrzymanych w podobnych badaniach prowadzonych wcześniej w oczyszczalni ścieków „Wschód”. Swinarski i wsp. [2009] podają średnie wartości szybkości NUR z dodatkiem oleju fuzlowego $2,4 (\pm 0,3)$ mg N/(g smo·h) w zakresie temperatur $21,4 - 21,8$ °C.



Rysunek 4.8 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuzlowego: (a) $T=13,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,96\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=21,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,92\text{ kg smo/m}^3$

Dla porównania wykonano dodatkowe pomiary szybkości endogennej denitryfikacji, w których do ścieków oczyszczonych biologicznie nie dodawano zewnętrznego źródła węgla. Uzyskano w tym przypadku niewielką szybkość denitryfikacji, wynoszącą $0,4\text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Szybkość ta jest znacznie niższa od szybkości uzyskanych w badaniach z dodatkiem zarówno konwencjonalnych, jak i alternatywnych źródeł węgla.

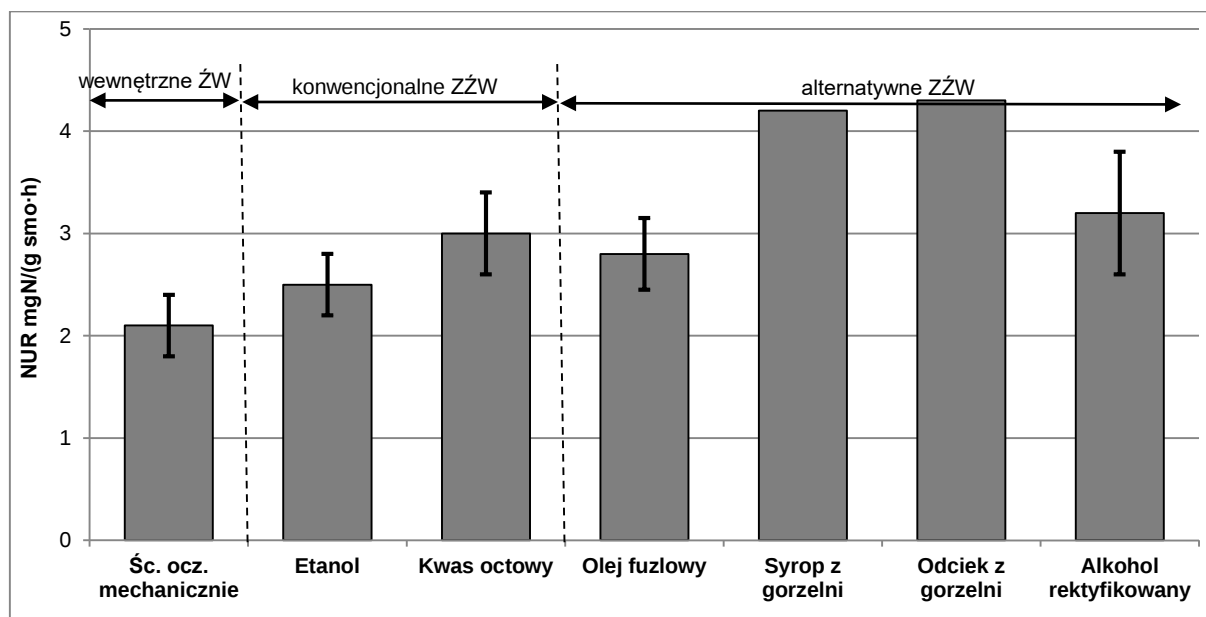


Rysunek 4.9 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych bez dodatku ZŻW: $T=20,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $2,04\text{ kg smo/m}^3$

4.2.2 POMIAR Szybkości DENITRYFIKACJI W TRAKCIE UWALNIANIA / ANOKSYCZNEGO POBORU FOSFORANÓW (TESTY DWUFAZOWE)

Przeprowadzono badania szybkości denitryfikacji w trakcie testów dwufazowych zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale „Metodyka badań” (punkt 3.2). Wykonano trzy rodzaje pomiarów szybkości denitryfikacji w trakcie dwufazowych testów uwalniania/anoksyicznego poboru fosforanów (PRR/PUR 1, PRR/PUR 2, PRR/PUR 3)

Łącznie wykonano 25 testów PRR/PUR 1 ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie i dodatkiem ZŻW. Obliczone jednostkowe szybkości denitryfikacji, uwalniania fosforanów oraz poboru fosforanów przedstawiono na Rysunku 4.10 oraz zestawiono w Tabeli 4.5 oraz Tabeli 4.6. Dodatkowo wykonano 21 badań ze ściekami po oczyszczeniu biologicznym z dodatkiem ZŻW przed każdą z dwóch faz (PRR/PUR 2) i ze ściekami po oczyszczeniu biologicznym z dodatkiem ZŻW przed każdą z dwóch faz oraz z chemicznym strąceniem fosforu po fazie beztlenowej (PRR/PUR 3).



Rysunek 4.10 Zestawienie szybkość denitryfikacji (NUR) uzyskane podczas testów dwufazowych (PRR/PUR 1) z użyciem zewnętrznych i wewnętrznych źródeł węgla organicznego

Średnia wartość szybkości denitryfikacji w badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie wynosiła $2,1 (\pm 0,6)$ mg N/(g smo·h) w przedziale temperatur 11,9 – 17,6 °C. Jest to szybkość niższa niż otrzymana podczas badań PRR/PUR 1 z dodatkiem zewnętrznego źródła

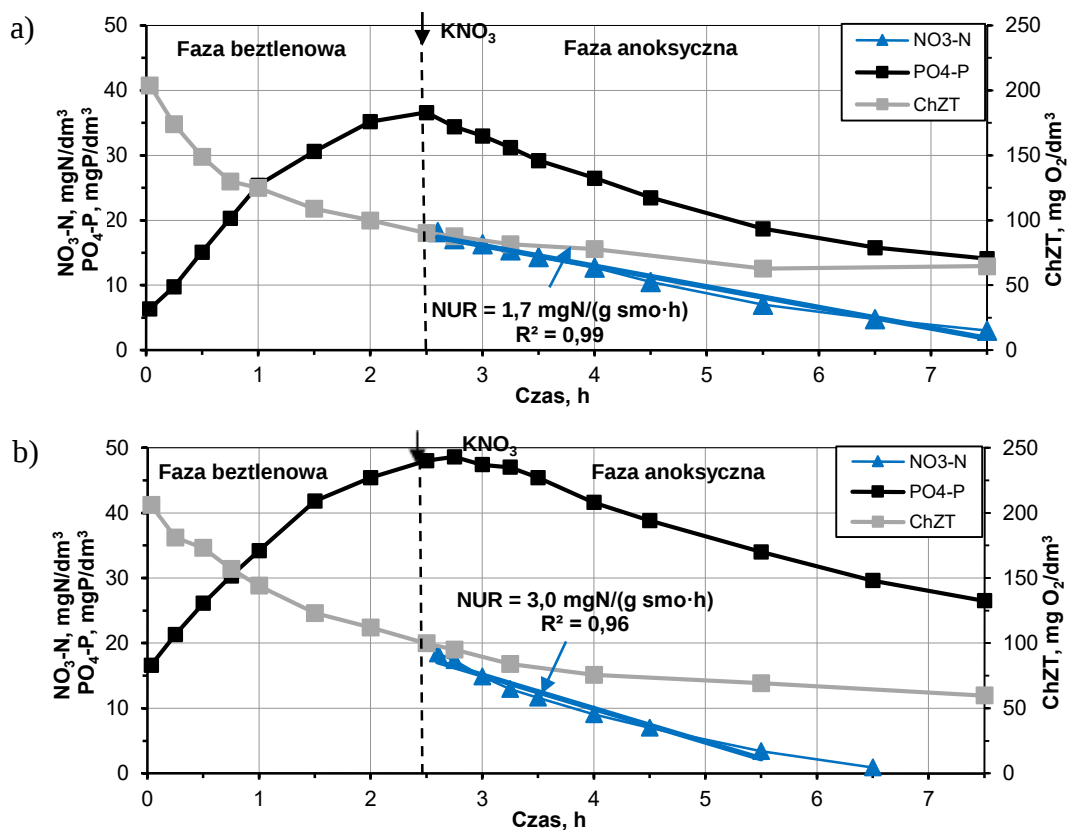
węgla ($2,5 (\pm 0,7)$ do $4,3 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$) (Tabela 4.6). W przeprowadzonych wcześniej badaniach w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku [Mąkinia i wsp., 2010], szybkości denitryfikacji mieściły się w zakresie od $1,6$ do $2,1 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Natomiast w badaniach Swinarskiego i wsp. [2009], zaobserwowano wyższą szybkość denitryfikacji w trakcie testów dwufazowych, wynoszącą $3,1 (\pm 0,9) \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Tak istotna różnica w porównaniu do omawianych wyników, wynikała ze znacznie wyższej temperatury w trakcie wcześniejszych pomiarów ($19,9 - 24,5 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 4.5 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz uwalniania/poboru fosforanów (PRR/PUR) z użyciem wewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	Liczba testów	NUR	PRR	PUR	Temp.
		mg N/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	°C
Ścieki oczyszczone mechanicznie	5	$1,7 - 3,0$ $2,1 (\pm 0,6)$	$6,2 - 10,1$ $8,4 (\pm 1,7)$	$2,0 - 2,9$ $2,5 (\pm 0,4)$	$11,9 - 17,6$

Szybkości uwalniania (PRR) i poboru fosforu fosforanowego (PUR) w badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie wynosiły średnio $8,4 (\pm 1,7)$ i $2,5 (\pm 0,4) \text{ mg P/(g smo}\cdot\text{h)}$. Uzyskane wyniki są na tym samym poziomie co wyniki podawane w literaturze [Kosińska, 2005; Puig i wsp., 2008]. W podobnych badaniach średnia szybkość uwalniania fosforu fosforanowego pod wpływem ścieków komunalnych wynosiła $2,1 \text{ mg P/(g smo}\cdot\text{h)}$, natomiast dla ścieków z przetwórstwa spożywczego (przetwórstwa ziemniaków) $4,8 \text{ mg P/(g smo}\cdot\text{h)}$ [Kosińska, 2005]. Puig i wsp. [2008] uzyskali szybkość usuwania fosforu fosforanowego w badaniach kontrolnych ze ściekami (bez dodatku zewnętrznego substratu) na poziomie $2,8 \text{ mg P/(g smo}\cdot\text{h)}$.

Badania szybkości uwalniania i poboru fosforu fosforanowego w trakcie testów dwufazowych przeprowadzili również Swinarski i wsp. [2007, 2009] otrzymując średnią wartość szybkości PUR wynoszącą $3,2 (\pm 1,1) \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Badania prowadzone były w wyższych temperaturach ($21,1 - 23,8 \text{ }^\circ\text{C}$) niż omawiane badania, dlatego otrzymane szybkości są około 20% wyższe.



Rysunek 4.11 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie: (a) $T=12,9\text{ }^\circ\text{C}$, stężenie osadu $2,05\text{ g smo/m}^3$; (b) $T=17,1\text{ }^\circ\text{C}$, stężenie osadu $1,72\text{ g smo/m}^3$

Stosunkowo wysokie są szybkości denitryfikacji przy zastosowaniu odpadów z produkcji alkoholu jako źródła węgla organicznego na początku fazy anoksydacyjnej. Dla oleju fuzlowego średnia wartość NUR wynosiła $2,8 (\pm 0,7)\text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ (Tabela 4.7). Wartość ta znajdowała się w zakresie szybkości otrzymanych w badaniach z konwencjonalnymi źródłami, tj. etanolem ($2,5 (\pm 0,7)\text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$) oraz kwasem octowym ($3,0 (\pm 0,8)\text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$). Natomiast najwyższe wartości szybkości denitryfikacji w badaniach z alternatywnymi źródłami, otrzymano dla syropu i odcieku $4,2$ i $4,3\text{ mg N}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$ w stosunkowo niskiej temperaturze ($13,7\text{ }^\circ\text{C}$).

Otrzymane szybkości denitryfikacji w badaniach z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla organicznego były wyższe niż w badaniach ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym. Szybkości denitryfikacji dla oleju fuzlowego, w trakcie konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji (testy jednofazowe), były znacznie niższe niż w testach dwufazowych. Związane jest to z magazynowaniem PHA przez bakterie fosforowe PAO.

Badania szybkości denitryfikacji w trakcie testów dwufazowych z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla przeprowadzono wcześniej w oczyszczalni ścieków „Wschód”

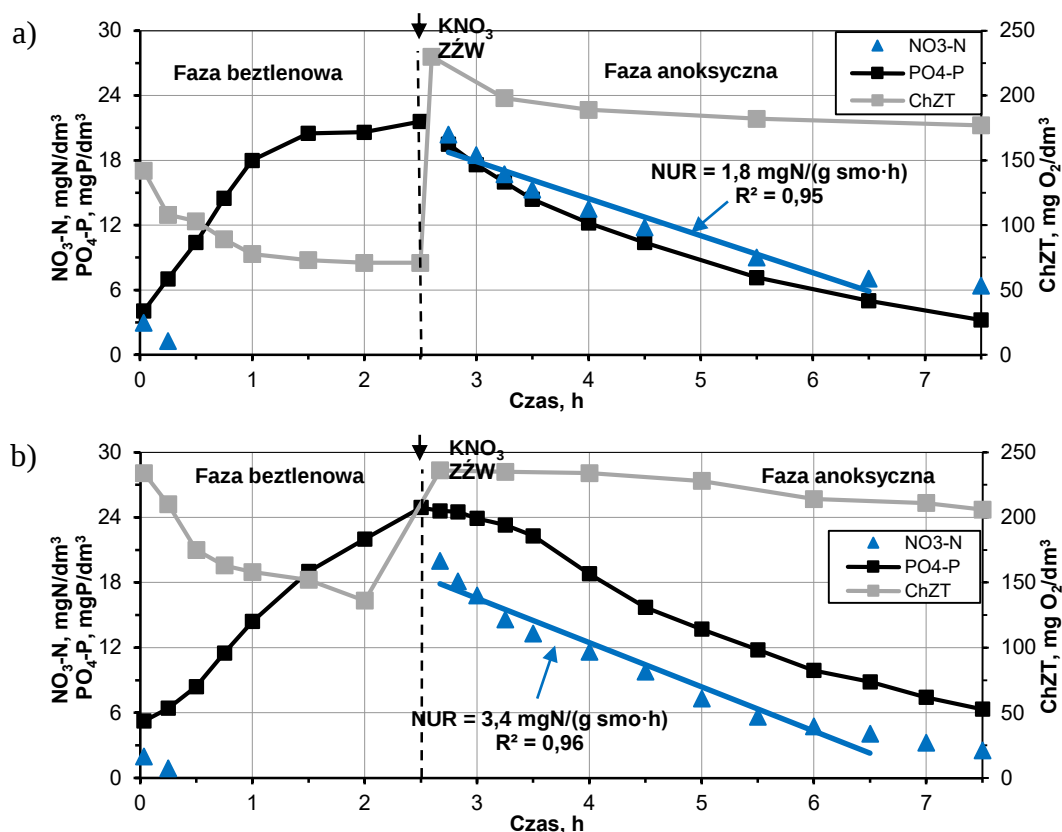
w Gdańsku [Swinarski i wsp., 2007, 2009]. Najwyższe szybkości denitryfikacji uzyskano dla alkoholu surowego ($4,1 \pm 0,4$ g N/(kg smo·h)) i oleju fuzlowego ($4,2 \pm 0,7$ g N/(kg smo·h)). Porównywalne wyniki uzyskano dla kwasu octowego ($3,8 \pm 0,4$ g N/(kg smo·h)) i etanolu ($4,3 \pm 0,6$ g N/(kg smo·h)).

Tabela 4.6 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz poboru fosforanów (PUR) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z osadem niezaadoptowanym (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	Liczba testów	NUR	PUR	Temp.
		mg N/(g smo·h))	mg P/(g smo·h)	°C
Konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla				
Etanol	3	1,8 – 3,1 2,5 (±0,7)	1,9 – 2,3 2,2 (±0,2)	12,5 - 16,3
Kwas octowy	3	2,5 – 3,0 2,7 (±0,3)	0 – 2,3 1,3 (±1,3)	12,5 - 16,5
Alternatywne zewnętrzne źródła węgla				
Olej fuzlowy	10	1,8 - 3,6 2,8 (±0,7)	1,7 – 4,2 2,9 (±0,8)	11,8 - 17,8
Syrop z gorzelnii	1	4,2	2,8	13,7
Odciek z gorzelnii	1	4,3	3,0	13,7
Alkohol rektyfikowany	2	2,3 – 4,0 3,2 (±1,2)	3,7 – 4,2 4,0 (±0,4)	14,2 - 16,6

Podczas wszystkich badań stężenie $\text{NO}_2\text{-N}$ utrzymywało się na niskim poziomie (<1 mg N/dm³), co nie wpływało na proces denitryfikacji oraz uwalniania i poboru fosforu fosforanowego.

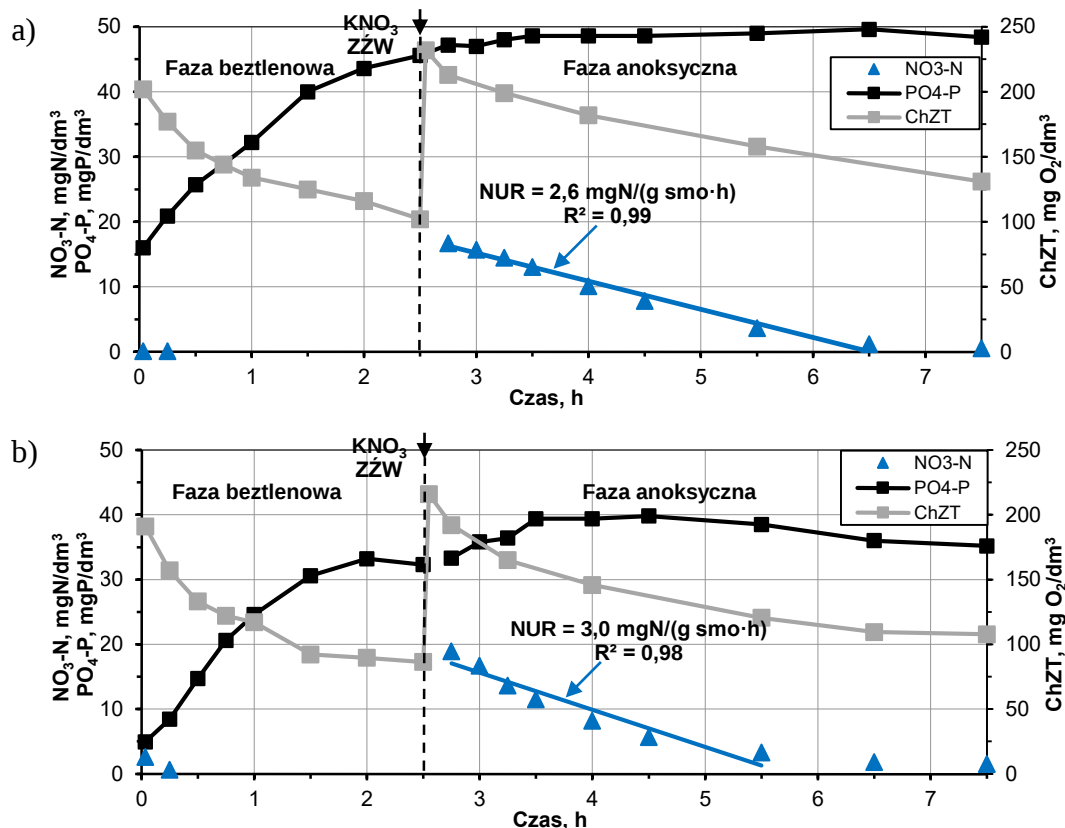
We wszystkich przeprowadzonych badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie w warunkach beztlenowych zaobserwowano uwalnianie fosforu fosforanowego, najszybsze w początkowej fazie trwania testu. Następnie po rozpoczęciu fazy anoksydacyjnej, następował ich pobór ze ścieków. Średnie wartości szybkości poboru fosforu fosforanowego dla alternatywnych zewnętrznych źródeł węgla mieściły się w zakresie 2,8 – 4,0 mg P/(g smo·h). Są to wartości wyższe niż średnia szybkość, wynosząca 2,5 mg P/(g smo·h) w badaniach z wewnętrznym źródłem węgla. Uzyskane wyniki mogą świadczyć o adaptacji osadu do alternatywnych źródeł węgla oraz o pozytywnym wpływie zewnętrznych alternatywnych źródeł węgla na proces usuwania fosforu ze ścieków.



Rysunek 4.12 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuzlowego (PRR/PUR 1): (a) $T=11,9$ °C, stężenie osadu 1, 93 $\text{kg smo}/\text{m}^3$; (b) $T=16,5$ °C, stężenie osadu 1,22 $\text{kg smo}/\text{m}^3$

Jednakże w badaniach z dodatkiem kwasu octowego w warunkach anoksydacyjnych zaobserwowano zarówno uwalnianie jak i pobór fosforu fosforanowego. Może to być uzależnione od stosunku LKT/P. Zmiany stężeń fosforu fosforanowego w badaniach z dodatkiem kwasu octowego przedstawiono na Rysunku 4.13. Komorowska i Mejcherek [2003] prowadzili badania laboratoryjne z dodatkiem octanu sodu w oczyszczalni ścieków w Śremie. Zaobserwowali oni, iż szybkość uwalniania fosforu fosforanowego w warunkach beztlenowych i poboru warunkach anoksydacyjnych rosły wraz ze wzrostem LKT/P w przedziale 2 – 22 $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{mg P}$. Natomiast malały w dalszym wzroście tego stosunku. Badania ich wykazały, iż w warunkach anoksydacyjnych podczas wysokiego stosunku $\text{LKT}/\text{P} > 20 \text{ mg CH}_3\text{COOH}/\text{mg P}$ następowało dalsze uwalnianie fosforu fosforanowego do ścieków. Szybkość poboru fosforu fosforanowego rosła wraz ze wzrostem stosunku LKT/P w całym zakresie wartości tego stosunku (2 – 33 $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{mg P}$). Szybkości poboru fosforu fosforanowego były znacznie niższe niż w warunkach anoksydacyjnych. Natomiast szybkość poboru fosforu fosforanowego w badaniach prowadzonych przez Klaczyńskiego [2013] wynosiła od 1,3 do 2,3 $\text{mg P}/(\text{g smo}\cdot\text{h})$. Janczukowicz i wsp. [2011] otrzymali szybkości poboru

fosforu fosforanowego 1,6 i 2,8 mg P/(g smo·h) w badaniach laboratoryjnych z dodatkiem odpowiednio kwasu octowego i kwasu izowalerianowego. Z kolei Puig i wsp. [2008] zaobserwowali szybkości poboru fosforu fosforanowego w osadzie niezaadaptowanym w badaniach z dodatkiem kwasu octowego, etanolu i metanolu na poziomie odpowiednio 5,6 mg P/(g smo·h), 2,4 mg P/(g smo·h) i 0,7 mg P/(g smo·h).

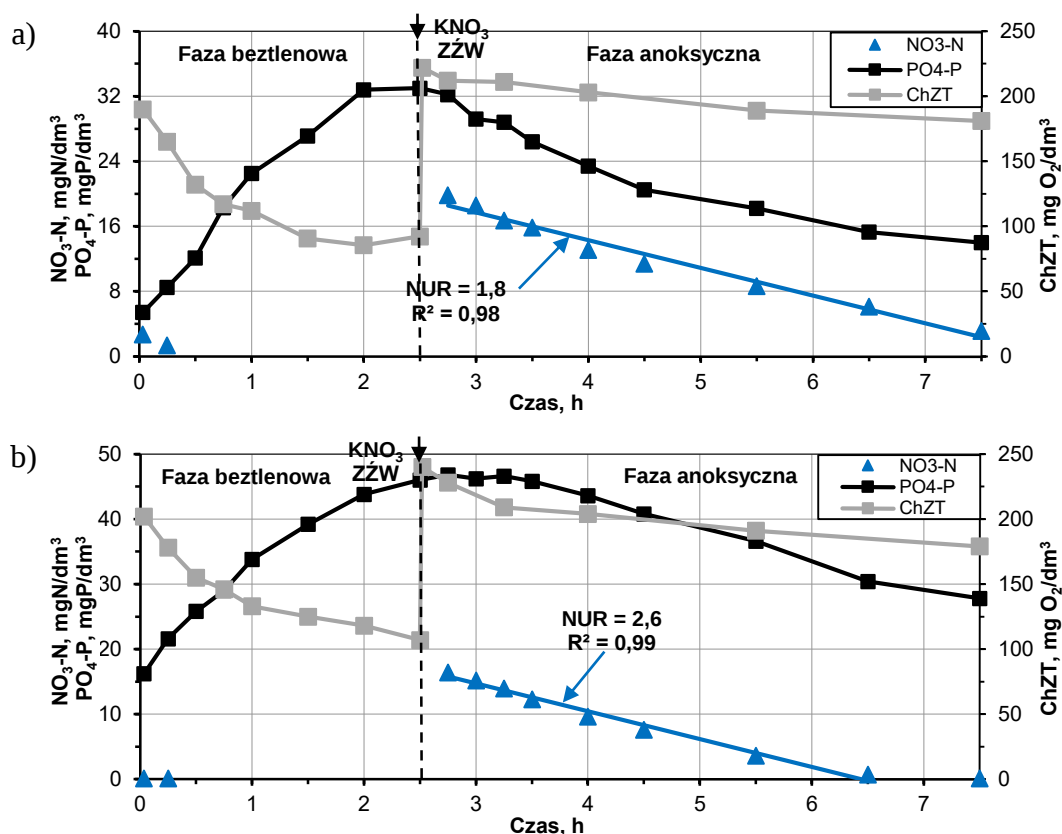


Rysunek 4.13 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego: (a) $T=16,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,86\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,92\text{ kg smo/m}^3$

Jak podaje literatura [Yuan i Oleszkiewicz 2008] uwalnianie fosforu fosforanowego trwa do czasu, gdy w fazie beztlenowej obecny jest substrat łatwo rozkładalny (np. kwas octowy) bez względu na stężenie azotu azotanowego. Stosunkowo wysokie szybkości poboru fosforu fosforanowego w fazie anoksydacyjnej otrzymano dla alternatywnych źródeł węgla. Szybkość dla oleju fuzlowego wynosiła w granicach 1,7 – 4,2 mg P/(g smo·h) w temperaturze 11,8 – 17,8 °C, a dla alkoholu rektyfikowanego 3,7 – 4,2 mg P/(g smo·h) w temperaturze 14,2 – 16,6 °C.

Przedstawione wyniki wskazują, iż dodatek zewnętrznych źródeł węgla w postaci oleju fuzlowego, alkoholu rektyfikowanego oraz syropu i odcieku z gorzelnii może poprawiać

proces denitryfikacji bez znacznego wpływu na proces poboru fosforu fosforanowego. Potwierdzają to przeprowadzone wcześniej badania Swinarskiego i wsp [2007, 2009]. Dodatek etanolu, kwasu octowego, alkoholu surowego i oleju fuzlowego poprawiał szybkość procesu denitryfikacji bez istotnego wpływu na proces anoksyicznego poboru fosforanów. Natomiast podczas badań z dodatkiem metanolu, ścieków z browaru i ścieków z przemysłu rybnego, nie odnotowano pozytywnego wpływu zarówno na proces denitryfikacji poboru fosforu fosforanowego w porównaniu do testów ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie.



Rysunek 4.14 Wyniki testów dwufazowych uzyskanych w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: (a) $T=12,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,9\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,00\text{ kg smo/m}^3$

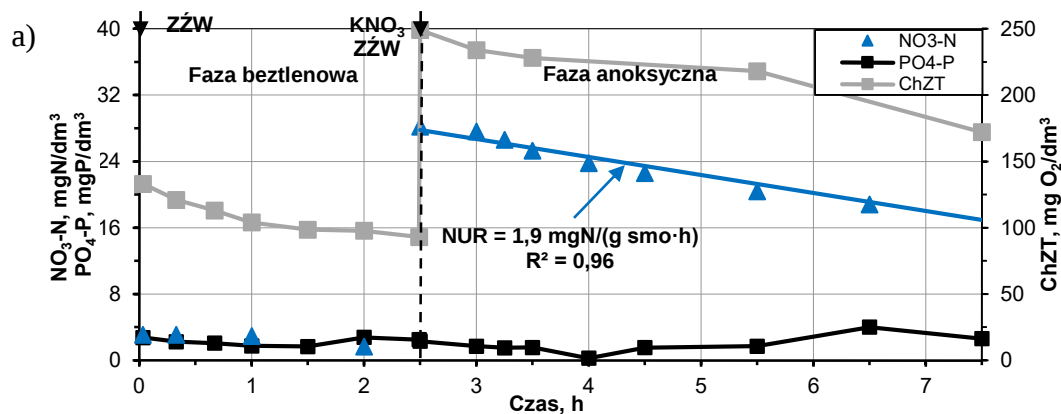
W badaniach szybkości denitryfikacji w trakcie anoksyicznego poboru fosforu fosforanowego (PRR/PUR 2) wewnętrzne źródło węgla (ścieki oczyszczone mechanicznie) zastąpiono dodatkiem zewnętrznego źródła węgla zarówno na początku testu, jak i po fazie beztlenowej. Szybkość denitryfikacji otrzymana w tych badaniach wynosiła średnio $1,7 (\pm 0,7)\text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ i $1,3 (\pm 0,5)\text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$, odpowiednio dla badań z dodatkiem oleju fuzlowego i etanolu (Tabela 4.7). Dla obu źródeł węgla szybkości denitryfikacji były niższe, niż otrzymane wcześniej w badaniach z wewnętrznym źródłem węgla i dodatkiem oleju

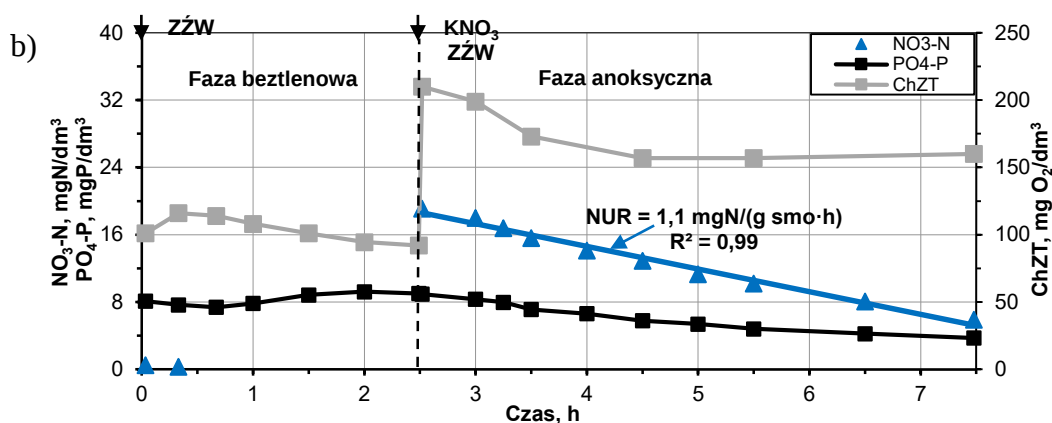
fuzlowego, bądź etanolu po fazie beztlenowej (Tabela 4.6). Na proces denitryfikacji w fazie anoksydacyjnej wpływa obecność związków organicznych łatwo rozkładalnych i wolno rozkładalnych obecnych w ściekach oczyszczonych mechanicznie, nieużytych w fazie beztlenowej przez bakterie fosforowe (PAO). Dlatego w czasie badań ze ściekami oczyszczonymi biologicznie i z dodatkiem zewnętrznego źródła węgla na początku testu i po fazie beztlenowej, odnotowano niższą szybkość denitryfikacji, niż w badaniach w ściekach oczyszczonych mechanicznie. Wyniki badań testów dwufazowych (PUR/PRR 2) uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych przedstawiono na Rysunkach 4.15 i 4.16 oraz Tabeli 4.7.

Tabela 4.7 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz poboru fosforanów (PUR) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z dodatkiem ZŻW przed i po fazie beztlenowej (PRR/PUR 2) (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

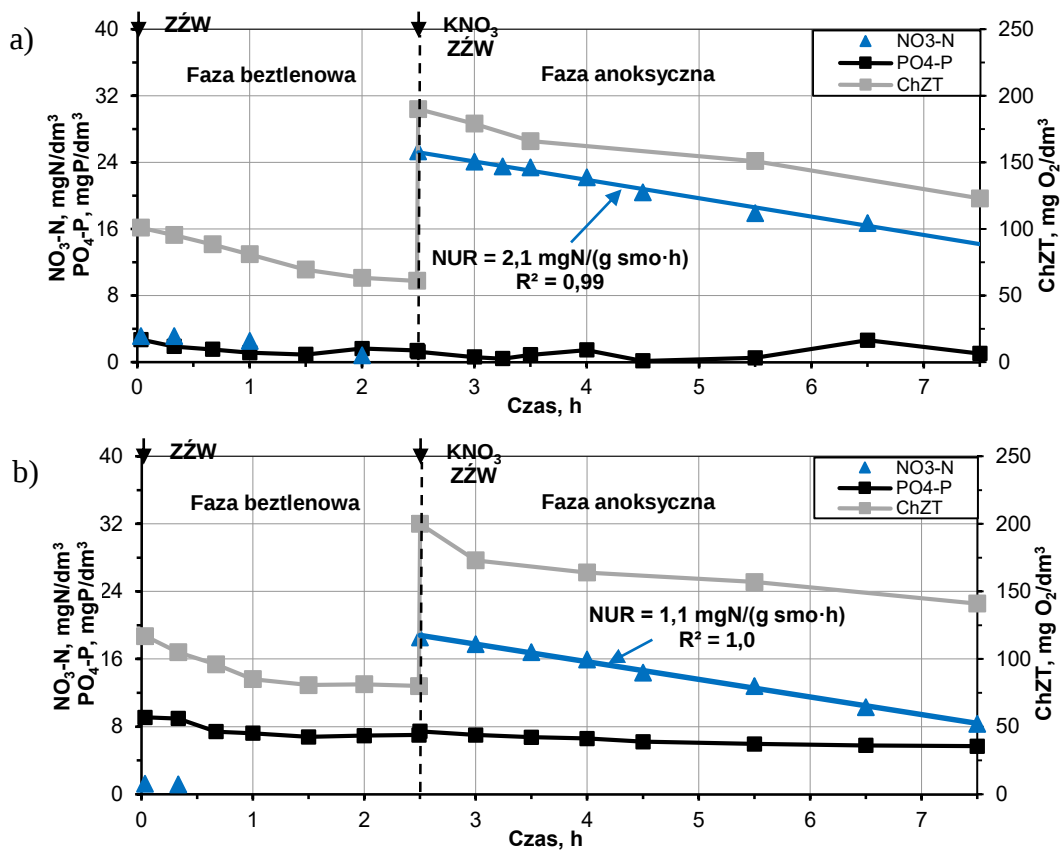
Źródło węgla	Liczba testów	NUR	PUR	Temp.
		mg N/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	°C
Olej fuzlowy	4	1,0 – 2,5 1,7 ($\pm 0,7$)	0,5 – 1,0 0,9 ($\pm 0,2$)	20,0 – 27,5 ¹⁾
Etanol	3	1,0 – 1,9 1,3 ($\pm 0,5$)	0,2 – 1,2 0,5 ($\pm 0,6$)	19,8 – 23,5

1) Wysokie temperatury spowodowane były awarią układu chłodzącego





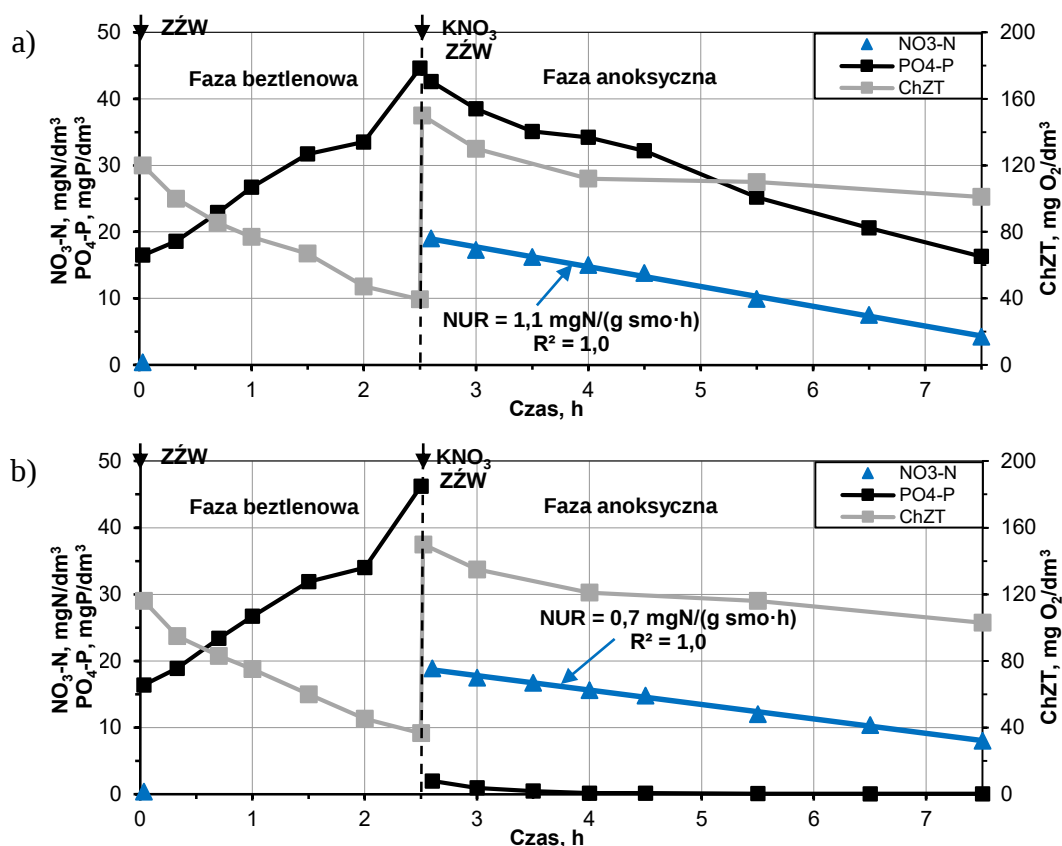
Rysunek 4.15 Wyniki testów dwufazowych (PUR/PRR 2) uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuzlowego: (a) $T=23,2^\circ\text{C}$, stężenie osadu $1,05 \text{ kg smo}/\text{m}^3$; (b) $T=20,5^\circ\text{C}$, stężenie osadu $2,35 \text{ kg smo}/\text{m}^3$



Rysunek 4.16 Wyniki testów dwufazowych (PUR/PRR 2) uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: (a) $T=23,5^\circ\text{C}$, stężenie osadu $1,14 \text{ kg smo}/\text{m}^3$; (b) $T=19,8^\circ\text{C}$, stężenie osadu $1,94 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

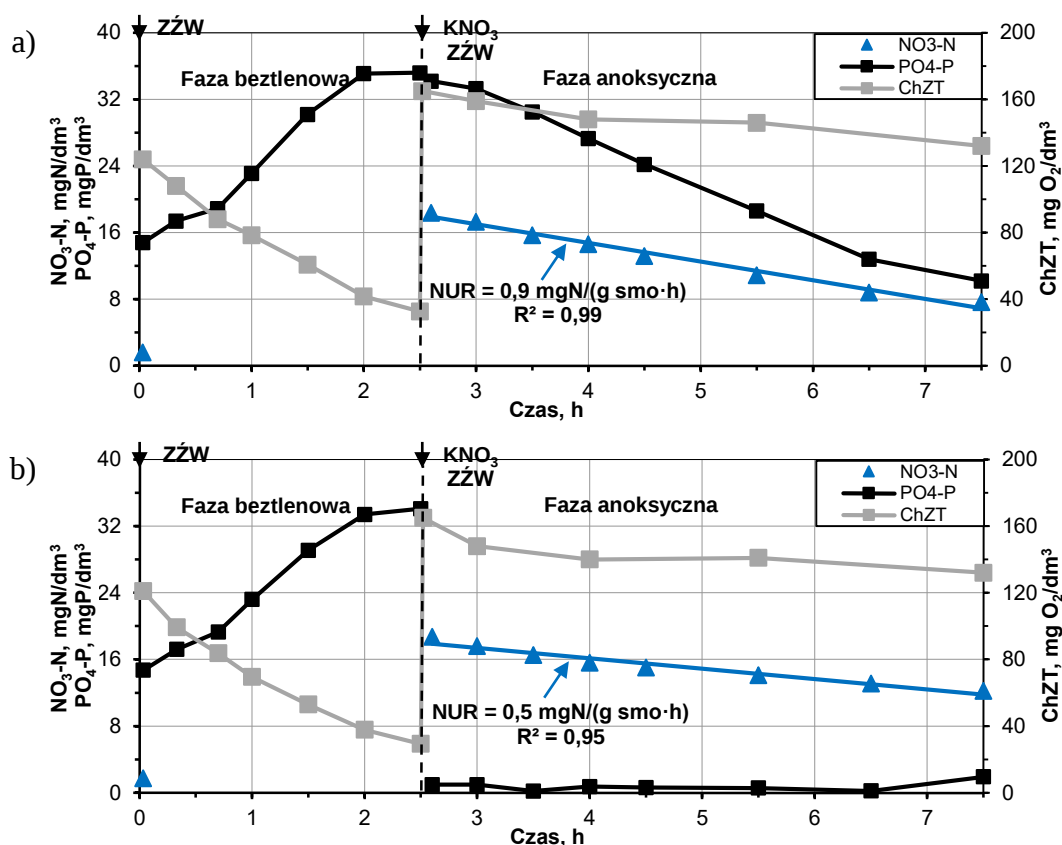
Wpływ bakterii fosforowych (PAO) na proces denitryfikacji analizowano wykonując dodatkowo badania z chemicznym strącaniem fosforu po fazie beztlenowej (PRR/PUR 3). Analizowano wpływ oleju fuzlowego i etanolu jako zewnętrznego źródła węgla na proces

biologicznego usuwania fosforu. Wyniki przedstawiano na Rysunkach 4.17 i 4.18 oraz w Tabeli 4.8.



Rysunek 4.17 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego przed fazą beztlenową i oleju fuzlowego przed fazą anoksydacyjną: (a) T=14,2°C, stężenie osadu 2,66 kg smo/m³; (b) z chemicznym strąceniem fosforu T=14,1°C, stężenie osadu 2,51 kg smo/m³

Uzyskane szybkości denitryfikacji w badaniach z chemicznym strąceniem fosforu są do około 30% niższe w porównaniu do prowadzonych podobnych badań ale bez chemicznego strącenia. Taką zależność zaobserwowano w badaniach z dodatkiem obu źródeł węgla. Wynika to z tego, iż niektóre bakterie fosforowe (PAO) wykorzystują NO₃-N jako akceptory elektronów, umożliwiając jednocześnie usuwanie fosforu i denitryfikację. Wyższa szybkość denitryfikacji w badaniach bez chemicznego strącenia fosforu, wynikała więc z dodatkowego wykorzystywania NO₃-N przez bakterie PAO do usuwania fosforu. Podczas gdy w reaktorze z chemicznym strąceniem fosforu proces denitryfikacji przebiegał w warunkach braku PO₄-P.



Rysunek 4.18 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego przed fazą beztlenową i etanolu przed fazą anoksydacyjną: (a) $T=14,5^\circ\text{C}$, stężenie osadu $2,28 \text{ kg smo/m}^3$; (b) z chemicznym strąceniem fosforu $T=14,5^\circ\text{C}$, stężenie osadu $2,62 \text{ kg smo/m}^3$

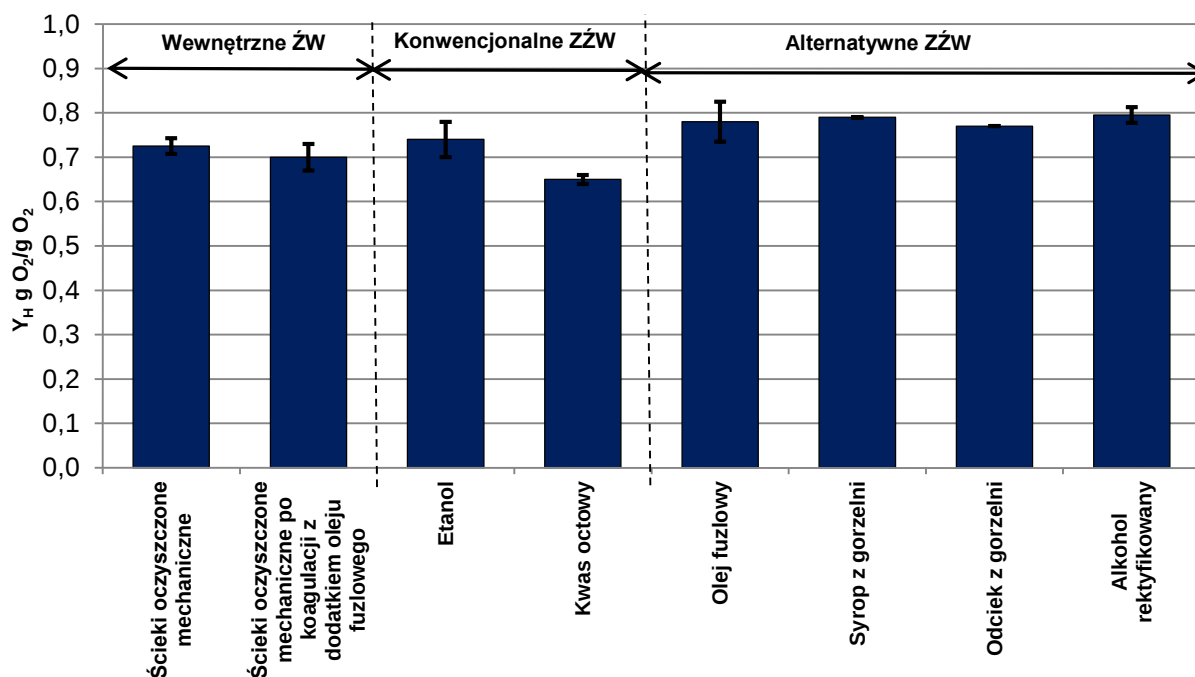
Tabela 4.8 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz poboru fosforanów (PRR/PUR 3) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z dodatkiem ZŻW przed i po fazie beztlenowej oraz z chemicznym strącaniem fosforu po fazie beztlenowej (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	Liczba testów	NUR	PUR	Temp.
		mg N/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	°C
Badania bez chemicznego strącenia				
Kwas octowy/ Olej fuzłowy	2	1,1 – 1,6 1,4 (±0,4)	2,0 – 3,3 2,7 (±0,9)	13,9 – 14,2
Kwas octowy/ Etanol	3	0,8 – 1,1 0,9 (±0,2)	1,8 – 2,8 2,2 (±0,5)	13,8 – 14,8
Badania z chemicznym strąceniem				
Kwas octowy/ Olej fuzłowy	2	0,7 – 1,1 0,9 (±0,3)	-	13,9 – 14,1
Kwas octowy/ Etanol	3	0,5 – 0,9 0,6 (±0,2)	-	13,9 – 14,8

4.3 POMIAR SZYBKOŚCI POBORU TLENU Z DODATKIEM RÓŻNYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA

Pomiary respirometryczne szybkości poboru tlenu są ważnym czynnikiem służącym do oceny biologicznej aktywności w procesach osadu czynnego. Przyrost osadu uzależniony jest w dużej mierze od zastosowanego źródła węgla [Fernandez-Nava i wsp., 2010].

Współczynnik przyrostu osadu (Y_H) obliczono na podstawie wyników badań pomiaru szybkości poboru tlenu (ang. OUR). Metodę prowadzenia badań i obliczania współczynnika przyrostu osadu opisano w rozdziale „Metodyka badań” (punkt 3.1.2.3). Wykonano 35 pomiarów szybkości poboru tlenu z dodatkiem zewnętrznych i wewnętrznych źródeł węgla organicznego. Średnie wartości heterotroficznego współczynnika przyrostu osadu (Y_H) przedstawiono na Rysunku 4.19 oraz w Tabeli 4.9.



Rysunek 4.19 Zestawienie średnich wartości współczynnika przyrostu osadu uzyskane podczas badań pomiaru szybkości poboru tlenu z użyciem zewnętrznych i wewnętrznych źródeł węgla

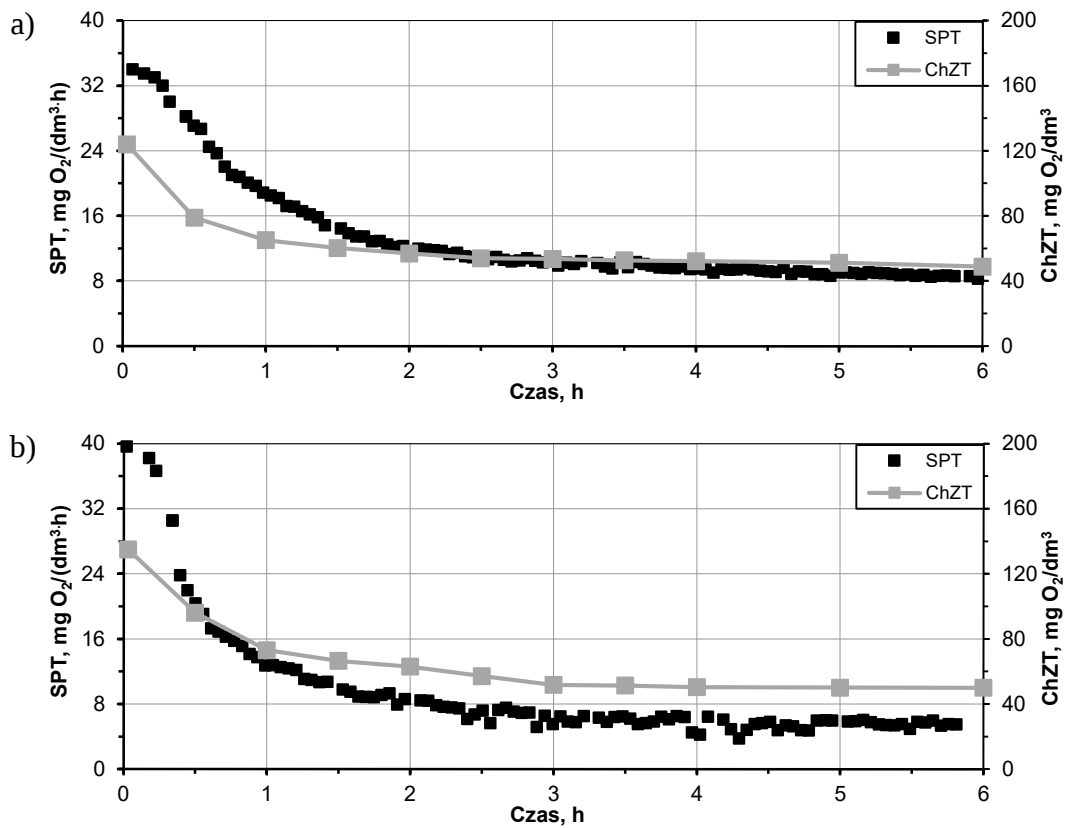
W badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez korekty składu) zaobserwowano, iż szybciej zachodzą procesy przyrostu osadu w porównaniu do ścieków poddanych koagulacji i flokulacji z dodatkiem oleju fuzlowego. Wartość średnia Y_H w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym wynosiła 0,73 ($\pm 0,04$) g O₂/ g O₂, natomiast po koagulacji i flokulacji z dodatkiem oleju fuzlowego 0,69 ($\pm 0,04$) g O₂ / g O₂. W obu przypadkach

w początkowym okresie zaobserwowano wysoki pobór tlenu, co wiąże się z dużą zawartością frakcji łatworozkładalnej. Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym oraz ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym, korekcie składu (koagulacji-flokulacji) i dodatku oleju fuzlowego przedstawiono na Rysunku 4.20 i Rysunku 4.21.

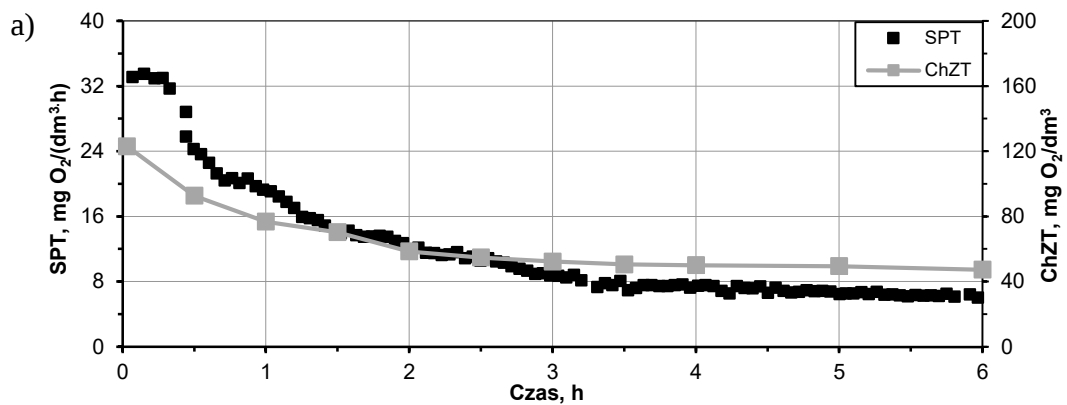
Tabela 4.9 Współczynnik przyrostu osadu (Y_H) uzyskany w oparciu o wyniki pomiarów szybkości poboru tlenu (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	Liczba testów	Y _H	Temp.
		g O ₂ / g O ₂	°C
Wewnętrzne źródło węgla			
Ścieki oczyszczone mechanicznie	2	0,70 – 0,75 0,73 (±0,04)	13,3 – 16,3
Ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji-flokulacji z dodatkiem oleju fuzlowego	2	0,65 – 0,73 0,69 (±0,04)	13,3 – 16,3
Konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla			
Etanol	3	0,67 – 0,82 0,74 (±0,08)	14,4 – 14,8
Kwas octowy	2	0,63 – 0,66 0,65 (±0,02)	14,3 – 14,6
Alternatywne zewnętrzne źródła węgla			
Olej fuzlowy	11	0,63 – 0,89 0,78 (±0,09)	13,9 – 17,3
Syrop z gorzelnii	1	0,79	15,2
Odciek z gorzelnii	1	0,77	15,0
Alkohol rektyfikowany	2	0,77 – 0,82 0,80 (±0,04)	14,8 - 16,5

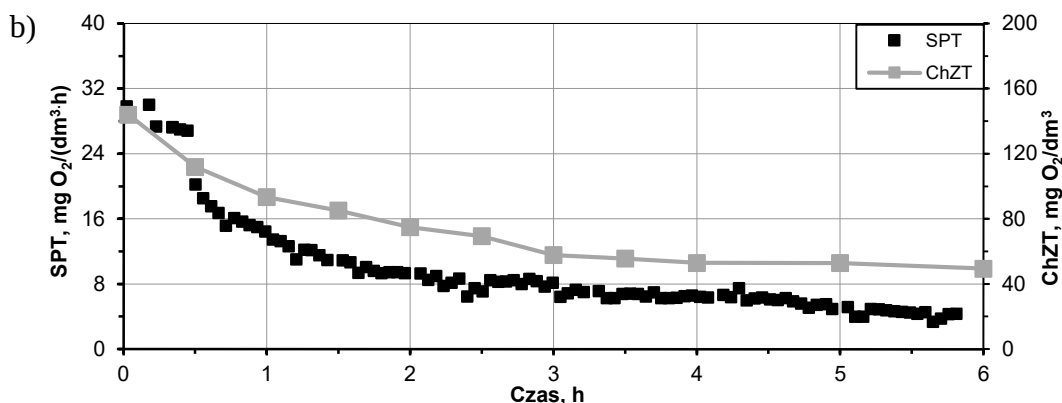
Literatura podaje podobne wartości współczynnika przyrostu osadu w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym w zakresie 0,64 – 0,67 g O₂/ g O₂ [Sollfrank i Gujer, 1990; Swinarski, 2009]. Drewnowski [2014] w badaniach ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym otrzymał Y_H w zakresie 0,59 – 0,72 g O₂/ g O₂, natomiast w ściekach poddanych koagulacji i flokulacji 0,56 – 0,70 g O₂/ g O₂. Podczas gdy w przeprowadzonych wcześniej badaniach w oczyszczalni ścieków „Wschód” przez Swinarskiego i wsp [2007, 2009], wartości Y_H uzyskane dla łatworozkładalnego substratu obecnego w ściekach oczyszczonych mechanicznie wynosiły 0,64 – 0,67 g ChZT/g ChZT.



Rysunek 4.20 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym: (a) $T=16,3^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,67 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=13,3^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,50 \text{ kg smo/m}^3$

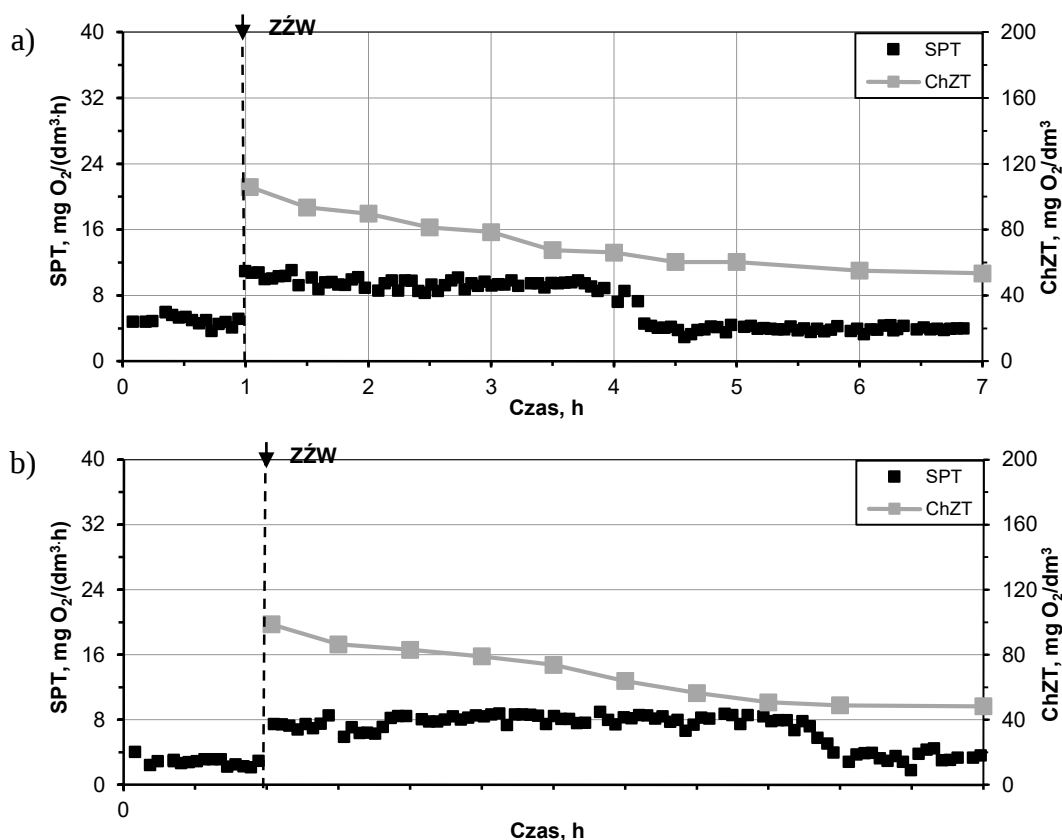


Rysunek 4.21 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym i korekcie składu (koagulacji-flokulacji) oraz dodatku oleju fuzlowego: $T=16,2^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $= 1,71 \text{ kg smo/m}^3$



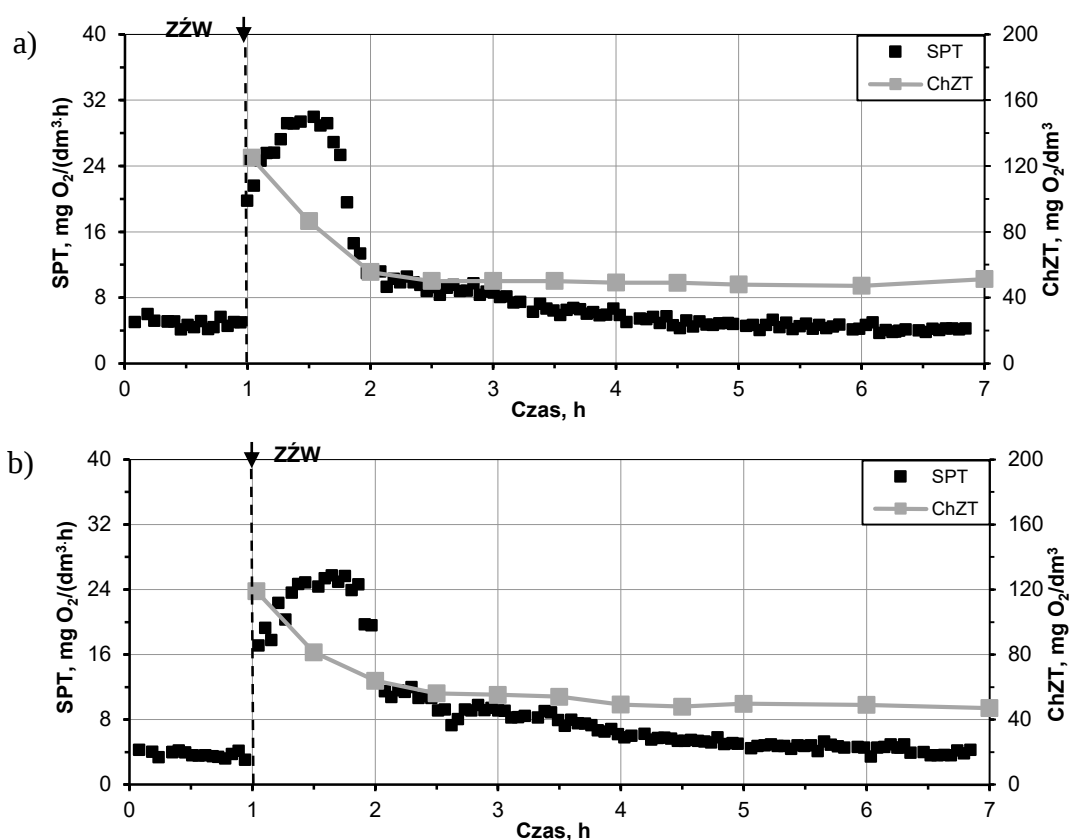
Rysunek 4.21 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym i korekcie składu (koagulacji-flokulacji) oraz dodatku oleju fuzlowego: $T=16,2^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,71 \text{ kg smo/m}^3$

Wartości współczynników przyrostu osadu w badaniach z alternatywnymi źródłami wahały się w szerokim zakresie od 0,63 do 0,89 g $\text{O}_2/\text{g O}_2$. Dla porównania z konwencjonalnymi źródłami węgla otrzymano średnią wartość dla etanolu $Y_H = 0,74 (\pm 0,08)$ g $\text{O}_2/\text{g O}_2$, natomiast dla kwasu octowego $Y_H = 0,65 (\pm 0,02)$ g $\text{O}_2/\text{g O}_2$.

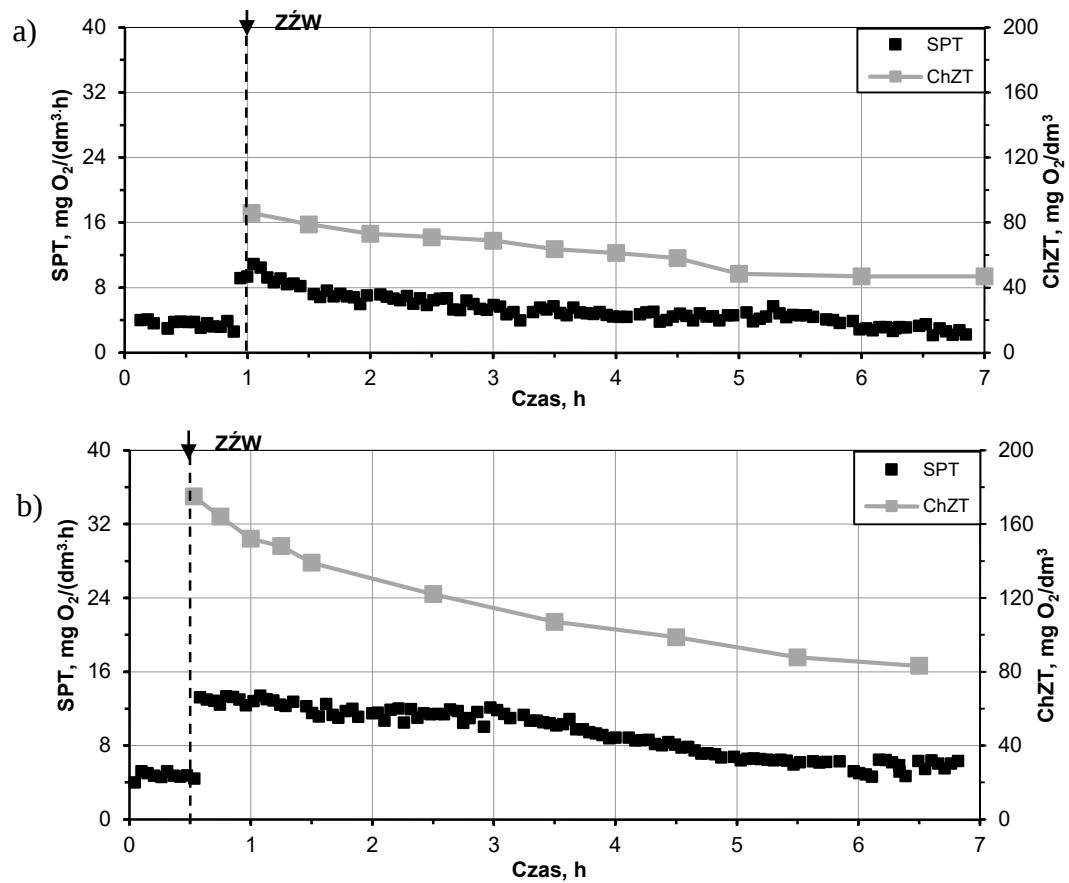


Rysunek 4.22 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: (a) $T=14,3^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,41 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=14,8^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,88 \text{ kg smo/m}^3$

Średnie wartości Y_H uzyskane dla alternatywnych źródeł węgla były wyższe niż w przypadku ścieków komunalnych. Wiąże się to z większą ilością osadu nadmiernego, co należy brać pod uwagę podczas eksploatacji w oczyszczalniach ścieków. Dircks i wsp. [1999] wykazali, iż wysokość współczynnika Y_H uzależniona jest od rodzaju substratu. Prowadzili oni badania z użyciem kwasu octowego i etanolu, otrzymując odpowiednio wartości 0,71 – 0,72 i 0,66 – 0,67 g O_2 / g O_2 . Znacznie wyższe wartości otrzymali oni w badaniach z dodatkiem glukozy 0,79 – 0,91 g O_2 / g O_2 . Kujawa i Klapwijk [1999] podają wartość 0,66 g O_2 / g O_2 dla kwasu octowego. Natomiast Sage i wsp. [2006] wykonywali badania z dodatkiem ścieków z mleczarni otrzymując wartość Y_H wynoszącą 0,59 g O_2 / g O_2 .



Rysunek 4.23 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego: (a) $T=14,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $2,18\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=14,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,95\text{ kg smo/m}^3$



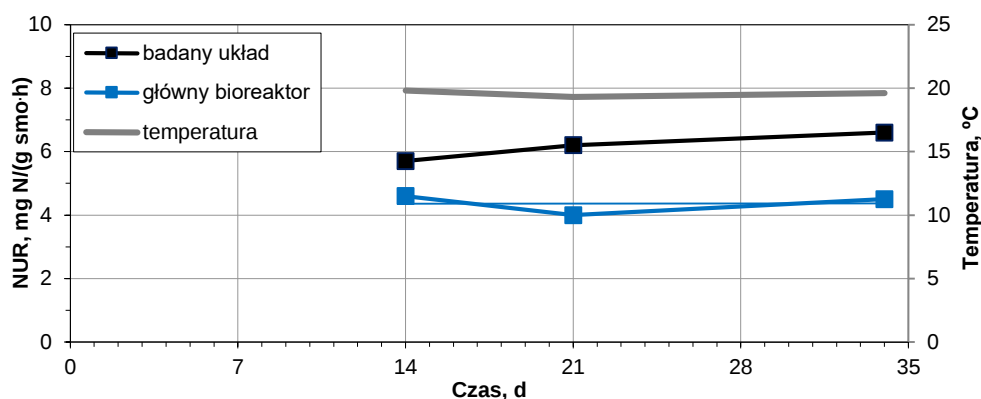
Rysunek 4.24 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuźlowego: (a) T=14,0°C, stężenie osadu = 1,76 kg smo/m³; (b) T=16,5°C, stężenie osadu = 1,16 kg smo/m³

4.4 ADAPTACJA OSADU CZYNNEGO DO ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA W UKŁADZIE PRZEPŁYWOWYM JHB Z DODATKIEM ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA

Badania adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB prowadzono w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Wykonano trzy serie pomiarowe. Szczegółową metodykę prowadzenia badań przedstawiono w rozdziale „Metodyka badań” (pkt. 3.6).

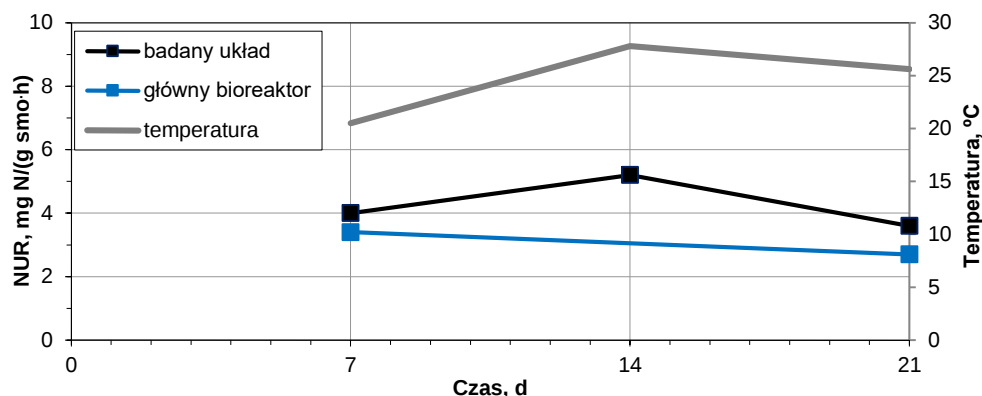
Pierwszą (wstępną) serię badań w układzie przepływowym JHB rozpoczęto 13 kwietnia 2011 r. i zakończono 11 maja 2011 r. (po 24 d adaptacji). Wyniki uzyskanych szybkości przedstawiono na Rysunku 4.25. Dodatek zewnętrznego źródła węgla do komory denitryfikacji układu JHB, w postaci oleju fuzlowego rozpoczął się od dnia 27 kwietnia 2011 r. (14 d testu). Szybkości denitryfikacji mierzono w warunkach laboratoryjnych podczas badań pomiaru szybkości denitryfikacji w trakcie uwalniania/anoksyicznego poboru fosforu fosforanowego (testy dwufazowe). Szybkości denitryfikacji dla badanego układu wzrastały od wartości początkowej 5,7 mg N/(g smo·h) w 14 dobie pracy układu do 6,6 mg N/(g smo·h) w 34 dobie. Badania wykonywano przy stałej temperaturze 19,6 – 19,9 °C. Wzrost szybkości denitryfikacji wskazuje na stopniowe adoptowanie się osadu czynnego do oleju fuzlowego.

Podczas prowadzenia badań pierwszej serii pomiarowej szybkości denitryfikacji dla osadu pochodzącego z układu JHB były wyższe od otrzymanych dla osadu z głównego bioreaktora oczyszczalni. Szybkości denitryfikacji dla osadu z głównego bioreaktora oczyszczalni mieściły się w zakresie od 4,0 do 4,5 mg N/(g smo·h).



Rysunek 4.25 Szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB – porównanie wyników badań dla osadu z badanego układu JHB oraz z głównego bioreaktora oczyszczalni (pierwsza seria badań) oraz temperatura w układzie JHB

Drugą serię badań w układzie JHB rozpoczęto 24 maja 2011 r. i prowadzono ją do 14.06.2011 r (21 d). Po siedmiu dobach pracy układu (31.05.2011 r.) rozpoczęto dozowanie oleju fuzlowego do komory anoksydacyjnej. Wykonano w tym dniu pierwsze sprawdzenie szybkości denitryfikacji dla osadu z badanego układu oraz osadu z bioreaktora oczyszczalni. Wzrost szybkości denitryfikacji od początkowej wartości 4,0 do wartości 5,2 mg N/(g smo·h) zaobserwowano już między 7 a 14 dobą prowadzenia badań. Wzrost szybkości denitryfikacji wynikał zarówno z adaptacji osadu, jaki i ze wzrostu temperatury w reaktorze. Niestety w 17 dobie pracy układu nastąpiła awaria pompy recyrkulacji wewnętrznej i wyciek znacznej ilości osadu. Sprawdzona szybkość denitryfikacji w kolejnym teście obniżyła się do wartości 3,6 mg N/(g smo·h), z tego powodu przerwano dalsze prowadzenie badań.



Rysunek 4.26 Szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB – porównanie wyników badań dla osadu z badanego układu JHB oraz z głównego bioreaktora oczyszczalni (druga seria badań)

Trzecią serię badań w układzie przepływowym JHB przeprowadzono w najdłuższym okresie, tj. od 6 marca do 18 czerwca 2012 r. (106 dób). Przez cały okres badań utrzymywano wartość recyrkulacji zewnętrznej na stałym poziomie około 150% $Q_{\text{śc}}$ (natężenie dopływu ścieków). Recyrkulację wewnętrzną zwiększono w 14 dniu pracy z wartości około 400 % $Q_{\text{śc}}$ do około 500% $Q_{\text{śc}}$. Badania szybkości procesu denitryfikacji w trzeciej serii badań prowadzono podczas badań konwencjonalnego pomiaru denitryfikacji (testy jednofazowe). Metodykę opisano szczegółowo w rozdziale „Metodyka badań” (punkt 3.4.1).

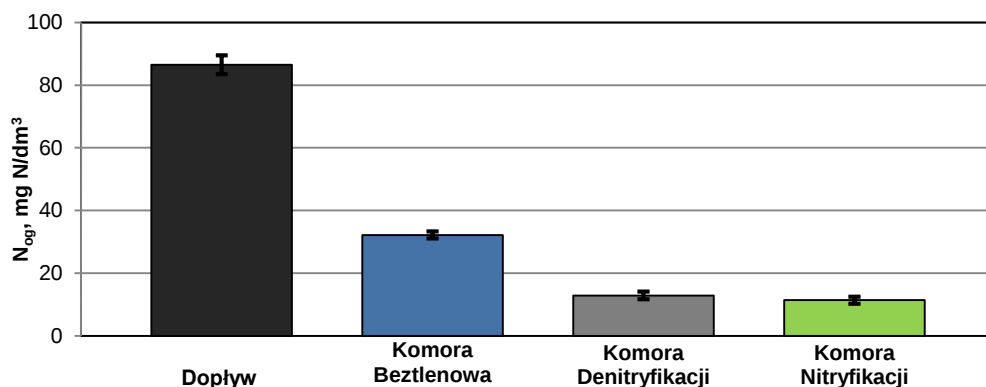
W okresie prowadzenia badań systematycznie sprawdzano stężenia poszczególnych parametrów w ściekach doprowadzanych do układu i w poszczególnych komorach układu JHB. Ścieki oczyszczone mechanicznie podawane do układu charakteryzowały się dużą zmiennością składu. Stężenie związków organicznych wyrażonych ChZT wahało się w zakresie od 450 do 968 mg O_2/dm^3 . Stężenie N_{og} w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym wahało się od 73,1

do 95,6 mg N/dm³. Główną formą azotu był azot amonowy, a jego stężenie wynosiło od 54,8 do 74,5 mg N/dm³. Stężenie NO₃-N utrzymywało się na poziomie poniżej 0,5 mg N/dm³. Stężenie P_{og} wahało się w granicach 9,7 do 18,7 mg P/dm³. Otrzymane wyniki przedstawiono szczegółowo w Tabeli 4.10.

Stężenie N_{og} w komorze beztlenowej w czasie badań wahało się w zakresie od 28,9 do 37,9 mg N/dm³, natomiast fosforu fosforanowego od 20,2 do 56,7 mg P/dm³. W komorze anoksydacyjnej (denitryfikacji) dodawano zewnętrzne źródło węgla w postaci oleju fuzlowego dla wspomagania procesu denitryfikacji. Stężenie NO₃-N w komorze denitryfikacji w trakcie prowadzenia badań zmniejszyło się od wartości 3,4 mg N/dm³ w pierwszej dobie do wartości poniżej 0,5 mg N/dm³, utrzymującej się stabilnie w kolejnych dobach trwania badań. W komorze tlenowej (nitryfikacji) stężenie NO₃-N po wstępnej stabilizacji utrzymywało się w zakresie 7 – 10 mg N/dm³, natomiast stężenie NH₄-N utrzymywało się poniżej 0,5 mg N/dm³.

Tabela 4.10 Stężenia N_{og}, NO₃-N, PO₄-P, P_{og} i związków organicznych wyrażonych ChZT w dopływie do układu i poszczególnych komorach (zakres, średnia i odchylenie standardowe)

	Dopływ	Komora Betzlenowa	Komora Denitryfikacji	Komora Nitryfikacji
<i>N_{og} [mg N/dm³]</i>				
Zakres	73,1 – 95,6	28,9 – 37,9	10,9 – 18,9	9,40 – 17,9
Średnia	86,5	32,2	12,9	11,4
Odch. standardowe	5,99	2,30	2,37	2,25
<i>NO₃-N [mg N/dm³]</i>				
Zakres	0,25 – 0,95	0,26 – 0,76	0,24 – 3,37	7,02 – 13,8
Średnia	0,43	0,44	0,62	8,92
Odch. standardowe	0,19	0,14	0,64	1,52
<i>P_{og} [mg P/dm³]</i>				
Zakres	9,68 – 18,7	-	-	0,30 – 3,07
Średnia	13,0	-	-	0,94
Odch. standardowe	2,35	-	-	0,84
<i>P0₃-P [mg P/dm³]</i>				
Zakres	-	20,2 – 56,7	1,25 – 18,6	0,06 – 2,59
Średnia	-	31,0	11,0	0,55
Odch. standardowe	-	7,36	3,71	0,62
<i>ChZT [mg O₂/dm³]</i>				
Zakres	450 - 968	-	48,6 – 115	41,2 – 128
Średnia	695	-	74,4	69,0
Odch. standardowe	148	-	24,4	28,6

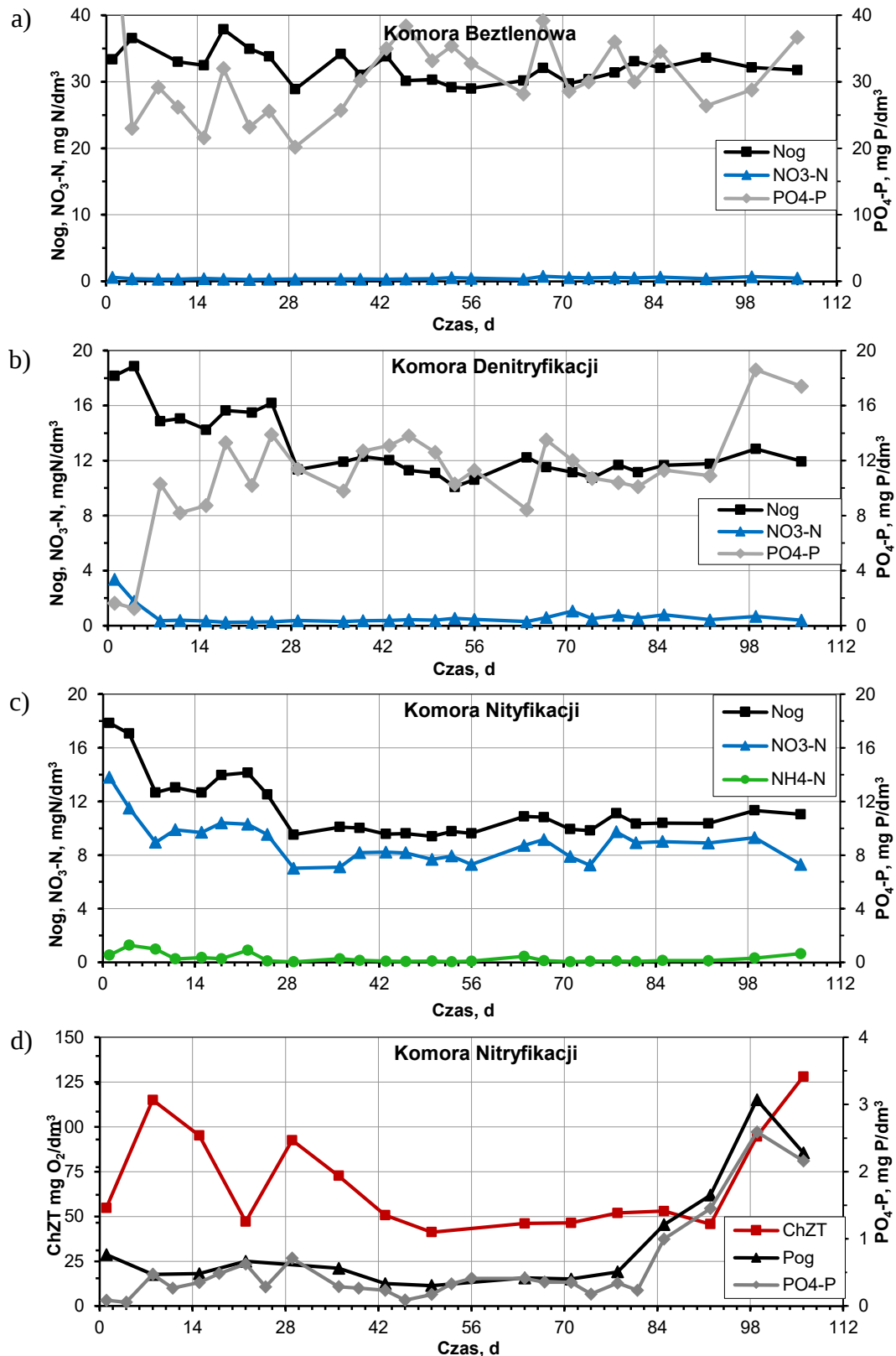


Rysunek 4.27 Stężenia N_{og} w układzie przepływowym JHB (średnie stężenia i odchylenia standardowe) w dopływie i poszczególnych komorach układu

Przebieg zmian stężeń N_{og} , NO_3-N , NH_4-N , PO_4-P , P_{og} i związków organicznych wyrażonych ChZT w trakcie prowadzenia badań adaptacji do oleju fuzlowego w poszczególnych komorach układu przepływowego JHB przedstawiono na Rysunku 4.28.

Efektywność usuwania N_{og} w układzie wahała się w zakresie 85% – 89%. Średnie stężenie N_{og} w odpływie z układu przekraczało 10 mg N/dm³. Jednakże wartość maksymalna otrzymana na początku pracy układu, wynosząca 17,9 mg N/dm³, sukcesywnie spadała i po miesiącu pracy układu była już poniżej 10 mg N/dm³. Jest to dopuszczalna wartość stężenia N_{og} określona w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 grudnia 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [Dz. U. z 2014 r., poz. 1800] dla dużych oczyszczalni (> 100 000 RLM). Natomiast efektywność usuwania azotu amonowego w czasie prowadzenia badań była na stabilnym poziomie 99 %.

Efektywność usuwania fosforu ogólnego w układzie JHB podczas całego okresu pracy utrzymywała się na wysokim poziomie, wynosiła ponad 90%. Średnie stężenie fosforu ogólnego w odpływie z układu wynosiło 0,94 mg P/dm³. Wartości te mieszczą się w wymaganiach podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [2014], które wynoszą odpowiednio 1 mg P/dm³ (redukcja 90%) dla dużych oczyszczalni (> 100 000 RLM), do. Tylko w jednym pomiarze (99 doba testu) efektywność usuwania fosforu spadła do 75%.



Rysunek 4.28 Wyniki badań w układzie przepływowym JHB - zmienność stężeń N_{og} , $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, P_{og} i ChZT w poszczególnych komorach układu przepływowego JHB w trakcie adaptacji do oleju fuzlowego (trzecia seria badań): a) komora beztlenowa, b) komora denitryfikacji, c) i d) komora nityfikacji

Usuwanie P_{og} w układzie JHB podczas całego okresu pracy utrzymywało się na poziomie ponad 90%. Olej fuzlowy nie powodował uwalniania PO_4-P i nie wpływał na pogorszenie efektywności usuwania fosforu. Dla porównania, według Puig i wsp. [2008], Louzeiro i wsp. [2002] oraz Randalla i wsp. [1997] metanol nie jest wykorzystywany jako źródło węgla przez bakterie PAO nawet po okresowej adaptacji. Natomiast w badaniach adaptacji osadu do etanolu w reaktorze SBR otrzymano wysoką efektywność usuwania azotu, wynoszącą 96% oraz usuwania fosforu na poziomie 99,9% [Puig i wsp., 2007].

W trakcie badań laboratoryjnych w układzie przepływowym JHB zaobserwowano pozytywny efekt adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego. W pierwszym dniu pracy układu szybkość denitryfikacji (NUR) wynosiła 1,8 mg N/(g smo·h). Szybkość ta sukcesywnie wzrastała w pierwszych czterech tygodniach prowadzenia badań do wartości 5,1 mg N/(g smo·h). Kolejny test sprawdzający szybkość denitryfikacji wykonano w 50 dobie pracy układu. Od tego okresu szybkości tego procesu ustabilizowały się na poziomie powyżej 6,0 mg N/(g smo·h).

W całym okresie badawczym, szybkości denitryfikacji dla osadu pochodzącego z laboratoryjnego układu JHB były znacznie wyższe od otrzymanych dla osadu z głównego bioreaktora oczyszczalni. W drugim przypadku wartości te mieściły się w zakresie 0,8 - 2,1 mg N/(g smo·h). Wzrost szybkości denitryfikacji (NUR) przedstawiono na Rysunku 4.29 i opisano funkcją czasu.

Dla badanego układu z dozowaniem oleju fuzlowego:

$$NUR(t) = 1,66 \cdot t^{0,30} \quad (4-1)$$

gdzie:

t – czas adaptacji osadu [d]

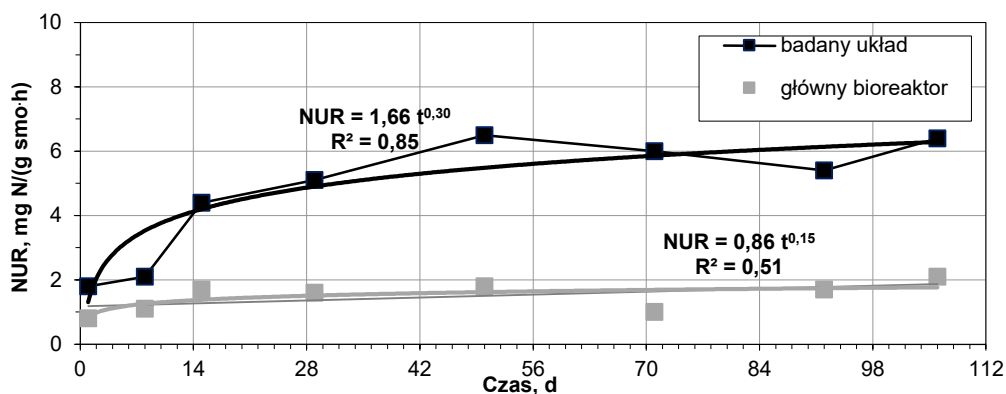
Natomiast dla biomasy z głównego bioreaktora:

$$NUR(t) = 0,86 \cdot t^{0,15} \quad (4-2)$$

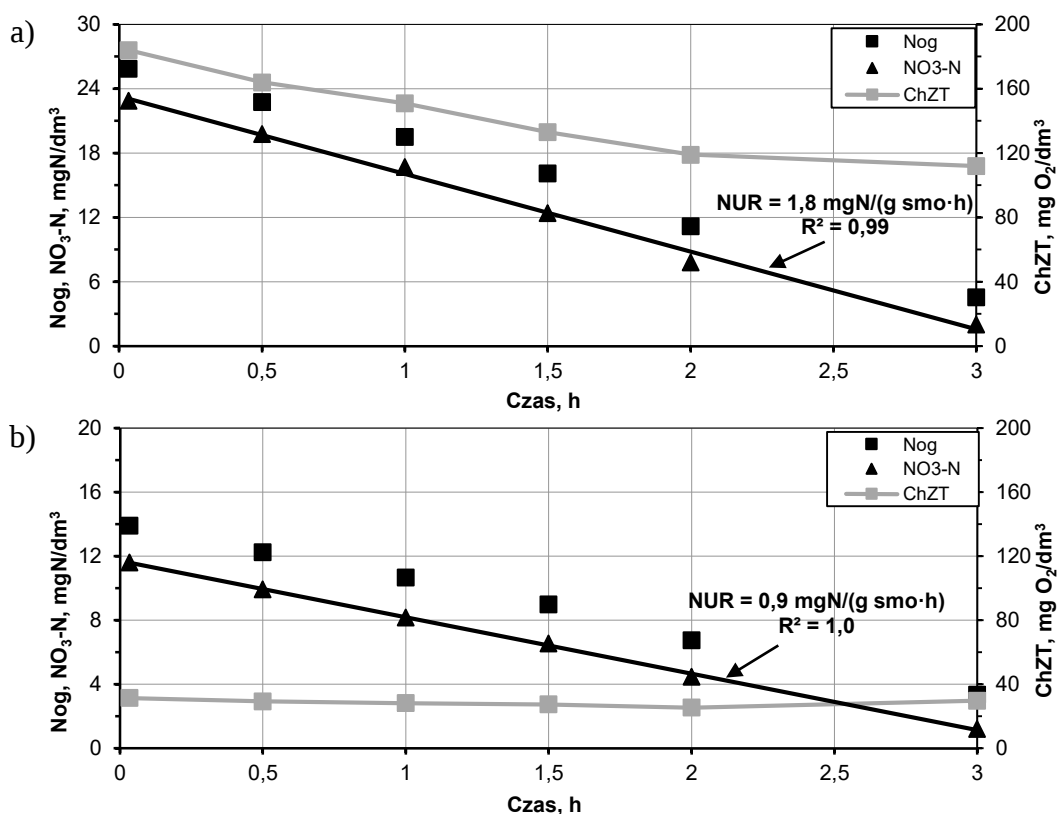
Powyższe funkcje opisujące wykresy wybrano ze względu na najwyższy współczynnik korelacji. Wyniki pomiarów konwencjonalnej szybkości denitryfikacji w trakcie badań adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego przedstawiono na Rysunkach 4.30 – 4.32.

W dniu rozpoczęcia dozowania oleju fuzlowego przeprowadzono test konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji. Szybkość $NUR = 1,8$ mg N/(g smo·h) otrzymano dla osadu pochodzącego z układu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego, przy stosunku $\Delta ChZT/\Delta N = 3,4$ g O_2 /g N. Natomiast w reaktorze z osadem z głównego bioreaktora

szybkość denitryfikacji była o 50% niższa i wynosiła 0,9 mg N/(g smo·h), przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 0,2 \text{ g O}_2/\text{g N}$.

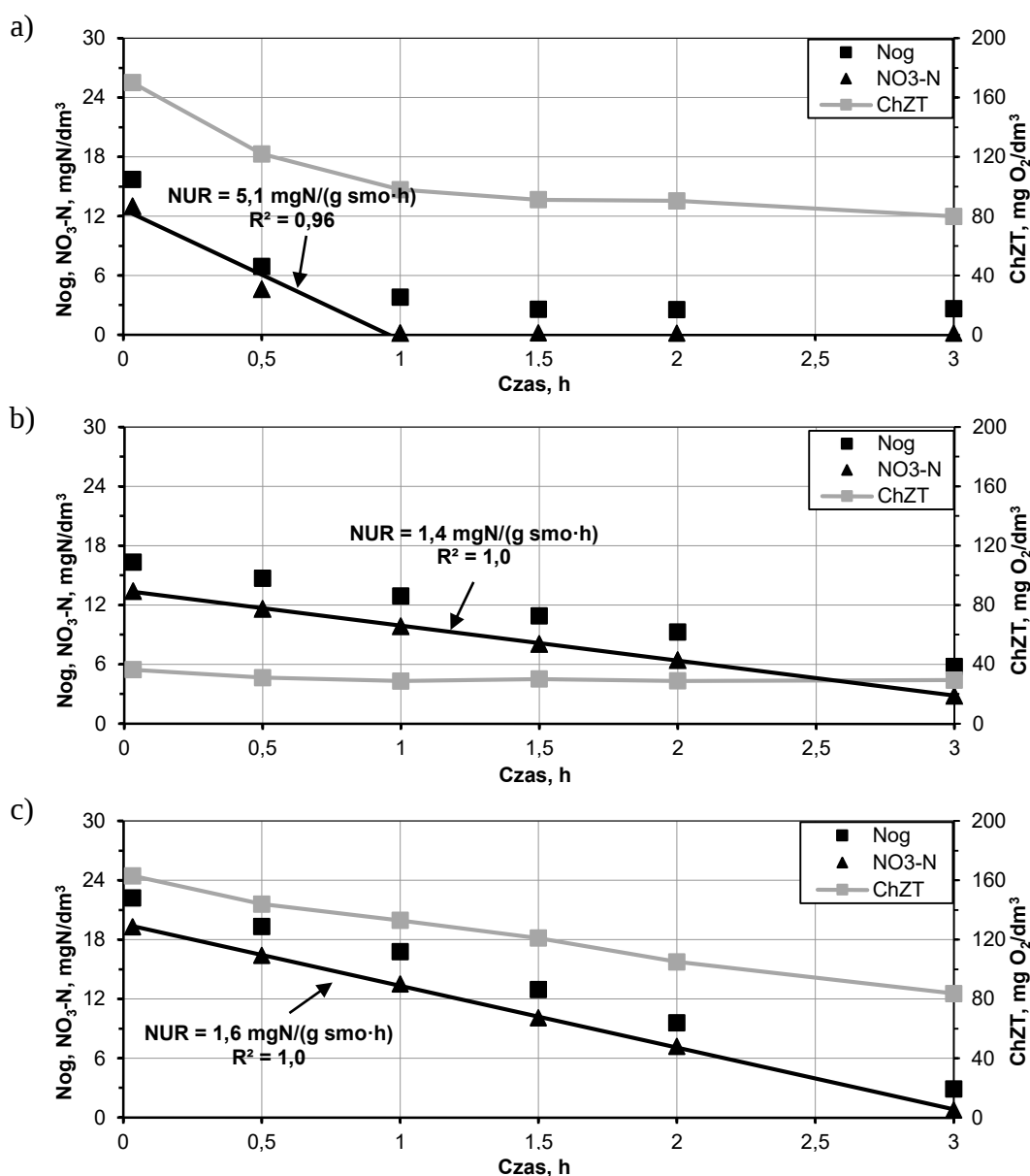


Rysunek 4.29 Konwencjonalna szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB – wyniki badań dla osadu z badanego układu oraz z głównego bioreaktora oczyszczalni w trzeciej serii badań



Rysunek 4.30 Zmiany stężeń N_{og} , $\text{NO}_3\text{-N}$ i związków organicznych wyrażonych z ChZT w trakcie konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji prowadzone w dniu rozpoczęcia dozowania oleju fuzlowego do układu JHB: (a) osad czynny z układu JHB (test z dodatkiem ZŻW), stężenie osadu = $4,07 \text{ kg smo}/\text{m}^3$, (b) osad czynny z głównego bioreaktora oczyszczalni (test bez dodatku ZŻW), stężenie osadu = $4,10 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

W 29 dobie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego szybkość denitryfikacji wynosząca 5,1 mg N/(g smo·h) otrzymano przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 6,3$ g ChZT/g N. W pozostałych reaktorach szybkości były znacznie mniejsze. W reaktorze 2 (osad z układu JHB bez dodatku oleju fuzlowego na początku testu) szybkość denitryfikacji wynosiła 1,4 mg N/(g smo·h) przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 0,5$ g ChZT/ g N i stężeniu osadu 2,61 kg smo/m³. Szybkość ta była porównywalna z szybkością zmierzoną dla osadu z głównego ciągu badawczego oczyszczalni ścieków (z dodatkiem oleju fuzlowego), która wynosiła 1,6 mg N/(g smo·h) przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 4,2$ g ChZT/ g N i stężeniu osadu 3,87 kg smo/m³ (Rysunek 4.31).

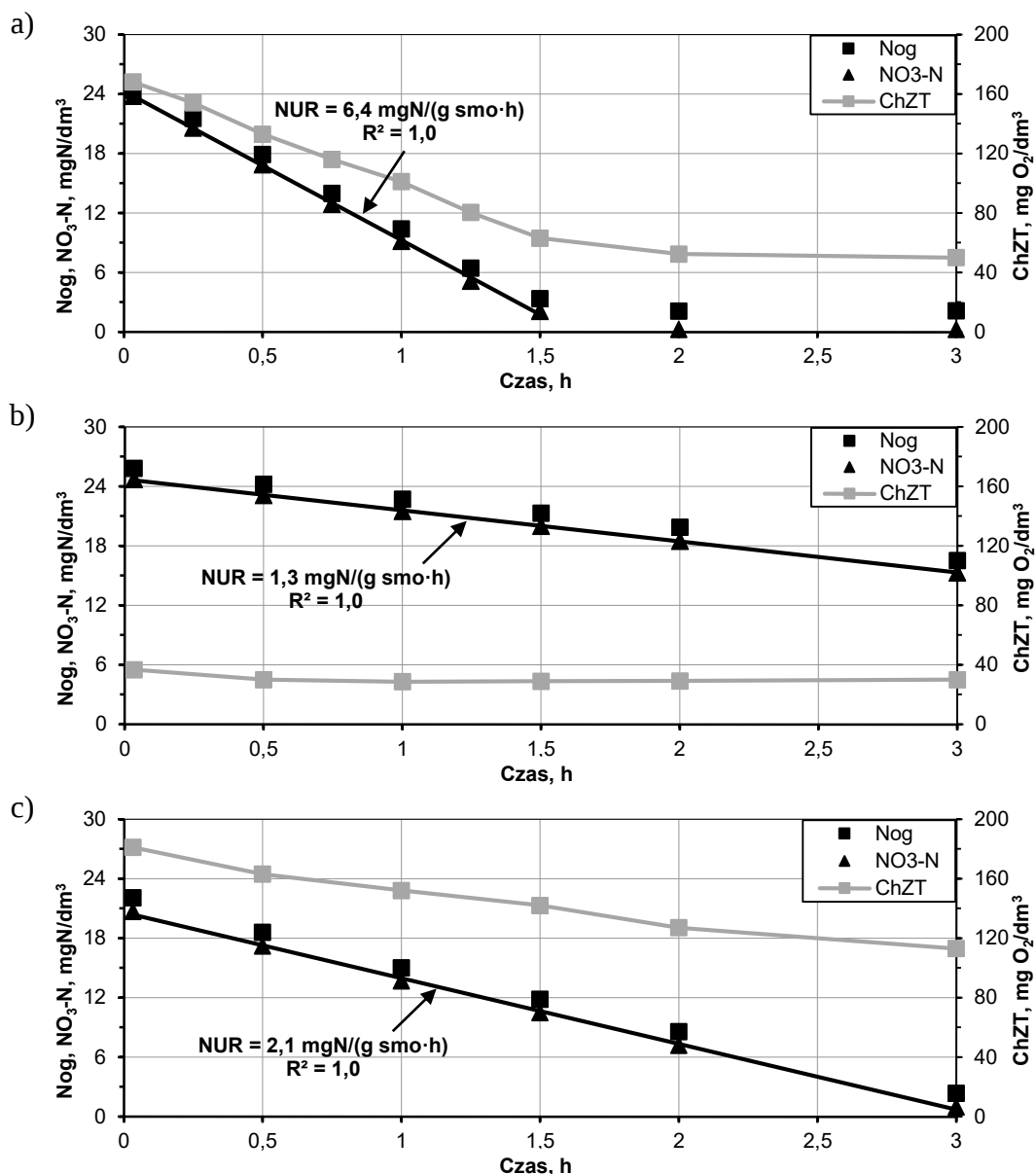


Rysunek 4.31 Zmiany stężeń N_{og}, NO₃-N i ChZT w trakcie konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji w 29 dobie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego: (a) osad czynny z układu z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = 2,61 kg smo/m³, (b) osad czynny z układu bez dodatku ZŻW, (c) osad czynny z głównego bioreaktora oczyszczalni z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = 3,87 kg smo/m³

Ostatni konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji przeprowadzono w 106 dobie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego. Największą szybkości denitryfikacji, $NUR = 6,4$ mg N/(g smo·h), otrzymano analogicznie jak w poprzednich dniach badań dla osadu pochodzącego z laboratoryjnego układu JHB przy stosunku $\Delta ChZT/\Delta N = 4,9$ g ChZT/ g N. W pozostałych reaktorach szybkości były znacznie mniejsze. W reaktorze 2 (osad z układu JHB bez dodatku oleju fuzlowego) szybkość denitryfikacji wynosiła $1,3$ mg N/(g smo·h) przy stosunku $\Delta ChZT/\Delta N = 0,5$ g ChZT/g N. Szybkość ta była również niższa od szybkości zmierzonej dla osadu z głównego ciągu badawczego oczyszczalni ścieków (z dodatkiem oleju fuzlowego), która wynosiła $2,1$ mg N/(g smo·h) przy stosunku $\Delta ChZT/\Delta N = 3,4$ g ChZT/ g N (Rysunek 4.32).

Zala i wsp. [1999] w swoich badaniach dodawali olej fuzlowy jako zewnętrzne źródło węgla, otrzymując efektywność denitryfikacji na poziomie 95%. Wyniki otrzymane przez Mąkinię i wsp. [2011] uzyskane w laboratoryjnym reaktorze sekwencyjnym SBR wskazują na równie szybki wzrost szybkości denitryfikacji z dodatkiem oleju fuzlowego lub etanolu. Podczas 3-tygodniowej pracy układu odnotowano wzrost od wartości poniżej 1 do ponad 10 mg N/(g smo·h).

Wartości szybkości denitryfikacji zmierzone w trakcie badań w układzie JHB z dozowaniem oleju fuzlowego były wyższe niż podawane w literaturze dla osadu zaadoptowanego do metanolu. Nyberg i wsp., [1996] podają, iż w doświadczeniach z metanolem w oczyszczalni ścieków w Malmö, potrzebny był 50 – 70 dobowy okres adaptacji do otrzymania szybkości wynoszącej od $1,0$ do $3,3$ mg N/(g smo·h). W badaniu Hallin i Pell [1998] proces adaptacji był bardzo powolny i szybkość denitryfikacji wzrastała od wartości $1,2$ do $2,0$ mg N/(g smo·h) przez cały okres badań, tj. 50 dób. Podobne wyniki ($3,2$ mg N/(g smo·h)), otrzymali Peng i wsp. [2007] dla okresu adaptacji wynoszącego 40 dób. Na podstawie danych literaturowych, Gu i Onnis-Hayden [2010] podają szybkość denitryfikacji dla osadu zaadoptowanego do metanolu w zakresie $2,3$ – $6,1$ mg N/(g smo·h). Badania prowadzone w oczyszczalni w Zurychu w dwóch równoległych ciągach (z dozowaniem metanolu oraz bez dozowania) wykazały, iż dodatek metanolu przyczynił się wzrostu efektywności usuwania azotu o ok. 40% [Purtschert i wsp., 1996]. W swoich badaniach Swinarski i wsp. [2009] odnotowali wzrost szybkości denitryfikacji z początkowej wartości $0,4$ do $6,2$ mg N/(g smo·h), w temperaturze $T=20,6^{\circ}\text{C}$ po 36 dniach adaptacji do metanolu.



Rysunek 4.32 Zmiany stężeń N_{og} , NO_3-N i ChZT w trakcie konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji w 106 dobie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego: (a) osad czynny z układu z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = $2,33 \text{ kg smo}/\text{m}^3$, (b) osad czynny z układu bez dodatku ZŻW, (c) osad czynny z głównego bioreaktora oczyszczalni z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = $3,21 \text{ kg smo}/\text{m}^3$

W prowadzonych badaniach w układzie przepływowym JHB ustawiano recyrkulację wewnętrzną na poziomie 500% stężenia dopływu ścieków. Oh i Silverstein [1999] podają, iż recyrkulacja wewnętrzna powinna wynosić od 500 do 700% dopływu ścieków. W badaniach przeprowadzonych w komunalnej oczyszczalni ścieków w Tyrowie k. Ostródy badano wpływ wzrostu recyrkulacji wewnętrznej w badaniach w skali technicznej w układzie z denitryfikacją wstępną [Kalinowska i wsp., 2006]. Wykazano, iż zwiększenie denitryfikacji z 530 do 800% pozwoliło na 1,4-krotne obniżenie stężenia NO_3-N w oczyszczonych ściekach. Stężenie tlenu

w komorach denitryfikacji utrzymywało się na stałym poziomie, czyli nie dostawała się nadmierna ilość tlenu do tych komór ze strefy nityfikacji. Badania prowadzone przez Rodgers i Zhan [2004] potwierdziły zwiększenie efektywności usuwania azotu z 77 do 82%, przy wzroście stosunku recyrkulacji wewnętrznej do zewnętrznej z 1,54 do 2,54. Natomiast Taka i wsp. [1997] w badaniach z zastosowaniem zewnętrznego źródła węgla uzyskali efektywność denitryfikacji na poziomie 70% przy recyrkulacji wewnętrznej wynoszącej 400%.

Badania szybkości denitryfikacji i uwalniania/poboru fosforu fosforanowego przeprowadzono również z osadem zaadoptowanym do oleju fuzlowego. Osad do badań pobierano z komory nityfikacji układu przepływowego JHB. Otrzymane szybkości przedstawiono w Tabeli 4.11. W badaniach z osadem zaadoptowanym zaobserwowano wyższe średnie wartości szybkości poboru fosforu fosforanowego $4,5 (\pm 0,9)$ (w pierwszej serii badań adaptacji osadu do oleju fuzlowego) i $3,5 (\pm 0,8)$ mg P/(g smo·h) (w drugiej serii badań adaptacji osadu do oleju fuzlowego) w porównaniu do osadu niezaadoptowanego ($2,8 (\pm 0,8)$ mg P/(g smo·h)).

Tabela 4.11 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz uwalniania/poboru fosforanów (PRR/PUR) z użyciem oleju fuzlowego podczas testów dwufazowych z osadem zaadoptowanym do oleju fuzlowego (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	Liczba testów	NUR	PRR	PUR	Temp.
		mg N/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	°C
Konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla					
Olej fuzlowy ¹⁾	3	5,7 – 6,6 6,2 (±0,7)	5,9 – 12,7 9,0 (±3,7)	3,7 – 4,6 4,5 (±0,9)	19,3 – 19,8
Olej fuzlowy ²⁾	2	4,0 – 5,2 4,6 (±0,8)	6,1 – 6,3 6,2 (±0,1)	3,0 – 4,1 3,5 (±0,8)	20,5 – 27,8

1) Wyniki badań pierwszej serii badań adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB

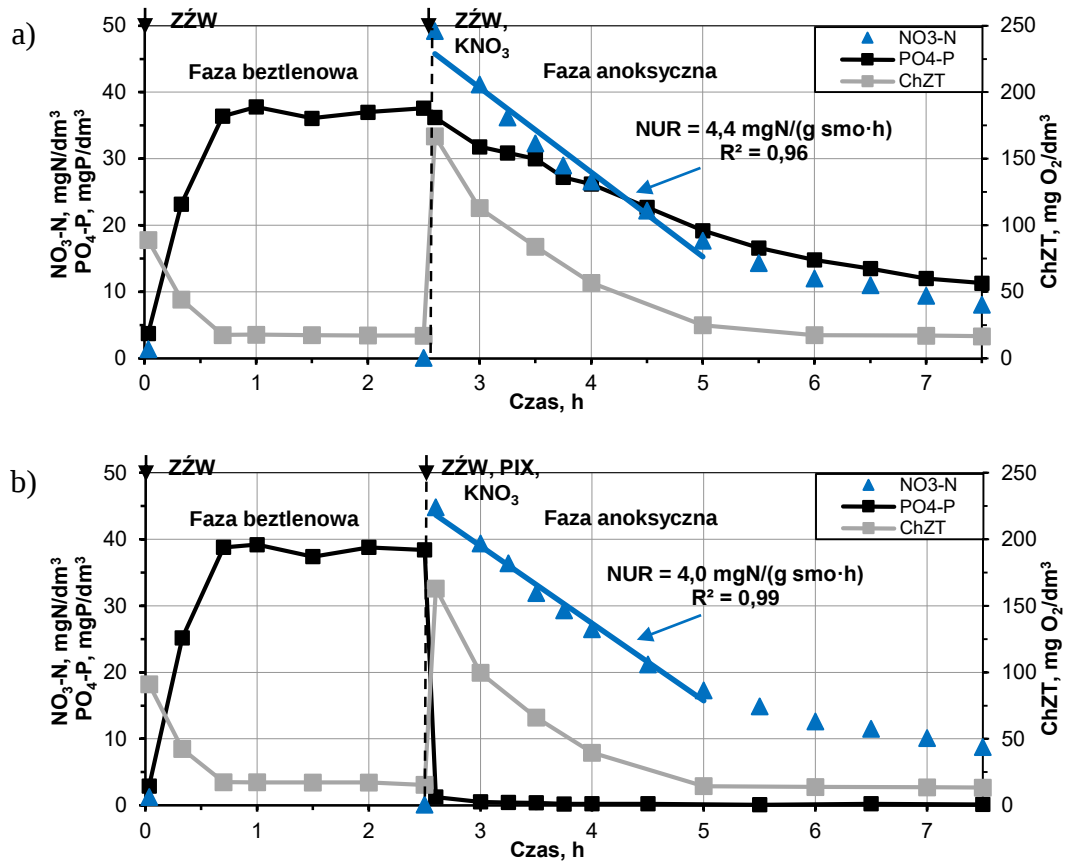
2) Wyniki badań drugiej serii badań adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB

Podobne wyniki uzyskali Puig i wsp., [2007, 2008] prowadząc badania z adaptacją osadu do etanolu w układzie laboratoryjnym SBR. W badaniach z osadem niezaadoptowanym (z dodatkiem etanolu) osad czynny nie był zdolny do całkowitego usunięcia fosforu. Po okresie adaptacji osadu, zaobserwowano wzrost uwalniania i poboru fosforu fosforanowego. W trakcie adaptacji osadu do etanolu w układzie SBR szybkość poboru fosforu fosforanowego wzrosła od 1,5 mg P/(g smo·h) dla osadu po 30 dobach adaptacji do wartości 7,0 mg P/(g smo·h) dla osadu po 140 dobach adaptacji.

Wpływ bakterii fosforowych (PAO) na proces denitryfikacji analizowano wykonując dodatkowo badania z chemicznym strącaniem fosforu po fazie beztlenowej (PRR/PUR 3). Analizowano wpływ oleju fuzlowego, jako zewnętrznego źródła węgla na proces biologicznego usuwania fosforu dla osadu zaadoptowanego do oleju fuzlowego. Wyniki przedstawiano w Tabeli 4.12 oraz na Rysunku 4.33. Uzyskane szybkości denitryfikacji w badaniach z chemicznym strącaniem fosforu są do około 20% niższe w porównaniu do prowadzonych badań bez chemicznego strącenia. Średnia wartość szybkości denitryfikacji z dodatkiem oleju fuzlowego po fazie beztlenowej wynosiła $4,8 (\pm 0,6)$ mg P/(g smo·h). Natomiast w równoległe prowadzonych badaniach z dodatkowym chemicznym strącaniem po fazie beztlenowej, wartość ta wynosiła średnio $4,1 (\pm 0,1)$ mg P/(g smo·h). Oznacza to, iż olej fuzlowy może poprawiać proces usuwania azotu bez negatywnego wpływu na proces usuwania fosforu. Wynika to z tego, iż niektóre bakterie fosforowe (PAO) wykorzystują $\text{NO}_3\text{-N}$ jako akceptory elektronów, umożliwiając jednoczesne usuwanie fosforu i denitryfikację. Wyższa szybkość denitryfikacji w badaniach bez chemicznego strącenia fosforu, wynikała więc z dodatkowego wykorzystywania $\text{NO}_3\text{-N}$ przez bakterie PAO do usuwania fosforu. Podczas gdy w reaktorze z chemicznym strącaniem fosforu proces denitryfikacji przebiegał w warunkach braku $\text{PO}_4\text{-P}$. Taką samą zależność zaobserwowano w badaniach z osadem niezaadoptowanym do oleju fuzlowego.

Tabela 4.12 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz uwalniania/poboru fosforanów (PRR/PUR) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z dodatkiem ZŻW (przed i po fazie beztlenowej) oraz z dodatkowym chemicznym strącaniem fosforu po fazie beztlenowej (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Źródło węgla	Liczba testów	NUR	PRR	PUR	Temp.
		mg N/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	mg P/(g smo·h)	°C
Badania bez chemicznego strącenia					
Kwas octowy/ Olej fuzlowy	2	4,4 – 5,2 4,8 (±0,6)	3,7 – 7,2 5,5 (±2,5)	1,0 – 1,8 1,4 (±0,6)	17,6 – 20,0
Badania z chemicznym strąceniem					
Kwas octowy/ Olej fuzlowy	2	4,0 – 4,1 4,1 (±0,1)	3,9 – 7,5 5,7 (±2,5)	-	17,6 – 20,0



Rysunek 4.33 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z osadem zaadaptowanym (dodatek kwasu octowego następował przed fazą beztlenową i olej fuzlowy przed fazą anoksyczną): (a) $T=20,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $2,92\text{ kg smo/m}^3$; (b) ze strąceniem fosforu $T=20,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $2,90\text{ kg smo/m}^3$ (114 doba adaptacji osadu)

4.5 KINETYKA I EFEKTYWNOŚĆ PROCESU DENITRYFIKACJI Z DODATKIEM ZEWNĘTRZNYCH ŹRÓDEŁ WĘGLA W SKALI TECHNICZNEJ

4.5.1 GRUPOWA OCZYSZCZALNA ŚCIEKÓW W ŁODZI

Podczas badań w skali pełnoteknicznej w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi dozowano odciek z wywaru pogorzelnianego do ciągu badawczego, tj. komory osadu czynnego ciągu numer 3.1. Odciek pogorzelniany jest odpadem z produkcji alkoholu w gorzelnii Prusinowicach koło Łodzi. Ciągiem referencyjnym, do którego nie dozowano zewnętrznego źródła węgla, był ciąg numer 3.6. Schemat z uwzględnieniem ciągu badawczego i referencyjnego, zaznaczonym miejscem dozowania ZZW oraz metodykę prowadzenia badań w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi przedstawiono w rozdziale Metodyka badań (pkt. 3.2.2).

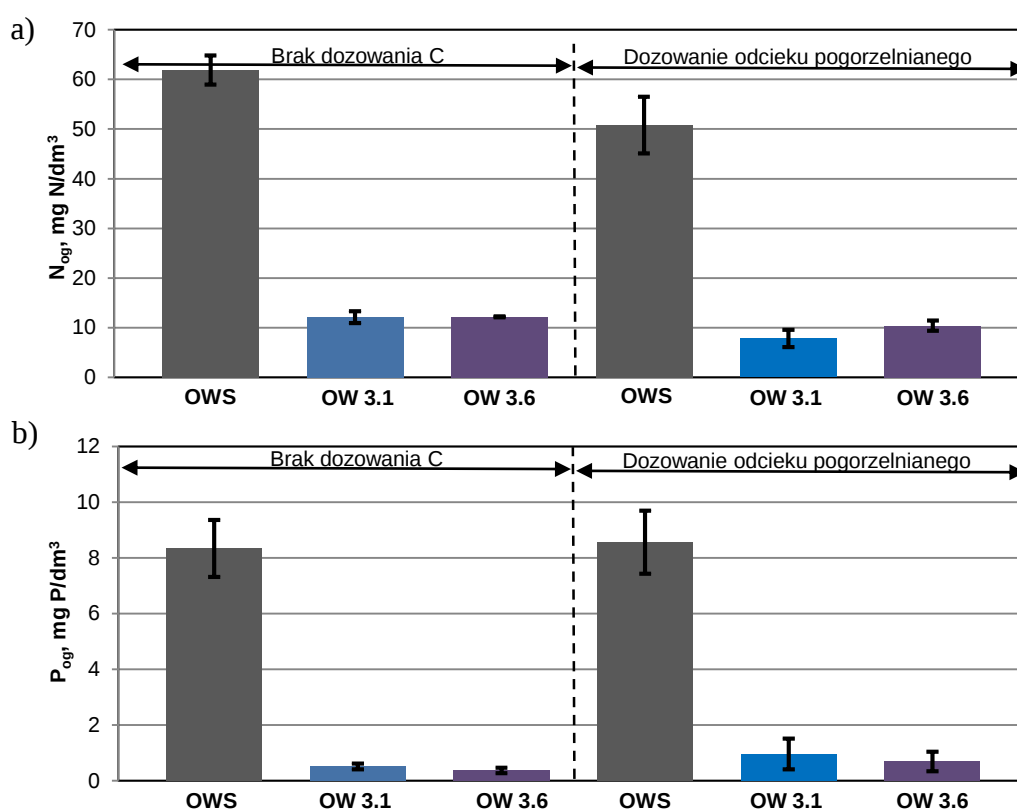
Analizy jakości ścieków oczyszczonych mechanicznie (po osadnikach wstępnych) oraz ścieków oczyszczonych biologicznie (po osadnikach wtórnych) wykonywano w laboratorium oczyszczalni ścieków w Łodzi. Analizy przeprowadzono dwukrotnie w okresie poprzedzającym prowadzenie badań z dodatkiem odcieku pogorzelnianego oraz ośmiokrotnie w czasie trwania badań. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 4.13 i Tabeli 4.14 oraz na Rysunku 4.34.

Tabela 4.13 Stężenia N_{og} i P_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie w okresie poprzedzającym prowadzenie badań z dodatkiem odcieku z wywaru w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Parametr	Jednostka	Punkt poboru		
		OWS	OWT 3.1	OWT 3.6
Nog	mg N/dm ³	59,3 – 65,3	11,3 – 13,0	11,7 – 12,8
		61,9 (±2,9)	12,1 (±1,2)	12,2 (±0,1)
Pog	mg P/dm ³	6,9 – 9,2	0,51 – 0,60	0,32 – 0,42
		8,3 (±1,0)	0,51 (±0,06)	0,37 (±0,07)

Tabela 4.14 Stężenia N_{og} , NO_3-N i P_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie w okresie badań z dodatkiem odcieku z wywaru pogorzelnianego w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Parametr	Jednostka	Punkt poboru		
		OWS	OWT 3.1	OWT 3.6
N_{og}	mg N/dm ³	42,6 – 59,1 50,8 ($\pm 5,7$)	5,9 – 11,0 7,8 ($\pm 1,7$)	9,2 – 12,4 10,4 ($\pm 1,0$)
NO_3-N	mg N/dm ³	-	3,3 – 7,9 4,7 ($\pm 1,7$)	6,9 – 9,5 8,0 ($\pm 0,9$)
P_{og}	mg P/dm ³	7,0 – 9,8 8,6 ($\pm 1,1$)	0,43 – 1,9 0,96 ($\pm 0,55$)	0,32 – 1,4 0,69 ($\pm 0,35$)



Rysunek 4.34 Wyniki badań w GOŚ w Łodzi: średnie stężenia i odchylenia standardowe stężeń N_{og} i P_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie (OWS – osadniki wstępne, OW 3.1 – osadniki wtórne ciągu badawczego 3.1, OW 3.6 – osadniki wtórne ciągu referencyjnego 3.6)

Średnie stężenie N_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie w okresie poprzedzającym prowadzenie badań wynosiło 61,9 ($\pm 2,91$) mg N/dm³, natomiast średnia wartość z całego okresu badań wynosiła 50,8 ($\pm 5,69$) mg N/dm³. W trakcie dwumiesięcznych badań średnie stężenie N_{og} w ściekach oczyszczonych biologicznie za ciągiem badawczym (OWT 3.1) wynosiło 7,80 ($\pm 1,74$) mg N/dm³. Stężenie to było niższe o 2,6 mg N/dm³

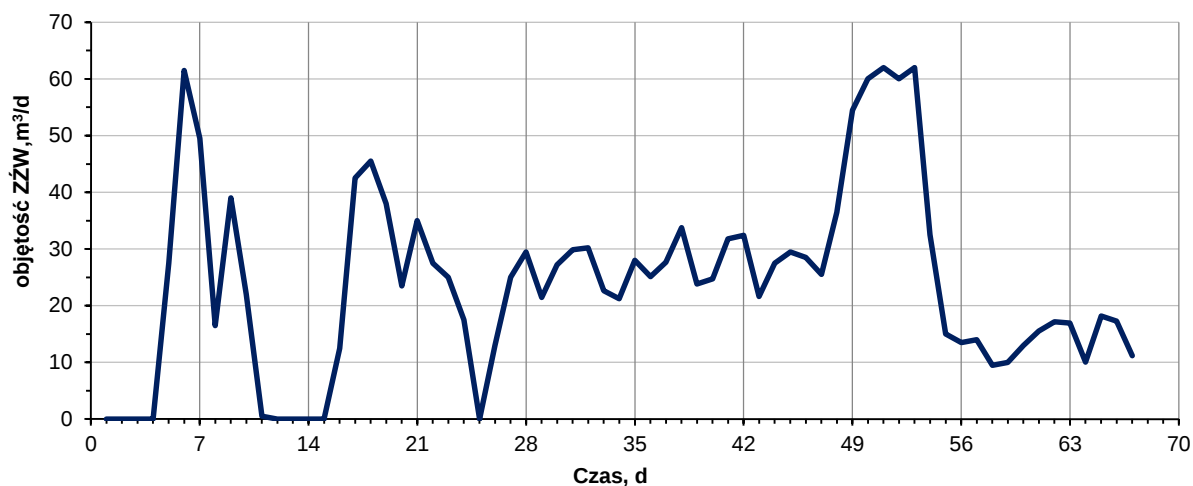
w porównaniu z ciągiem referencyjnym $10,4 (\pm 1,04)$ mg N/dm³. Podobne rezultaty otrzymano w analizach NO₃-N, gdyż dla ciągu badawczego średnia wartość w trakcie badań wynosiła $4,70 (\pm 1,66)$ mg N/dm³, podczas gdy dla ciągu referencyjnego wartość ta była znacznie wyższa i wynosiła $8,04 (\pm 0,94)$ mg N/dm³.

W trakcie badań średnie stężenie P_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie wynosiło $8,56 (\pm 1,13)$ mg P/dm³. W ściekach oczyszczonych biologicznie w ciągu badawczym średnie stężenie spadło do wartości $0,96 (\pm 0,55)$ mg P/dm³, natomiast w ciągu referencyjnym do średniej wartości $0,69 (\pm 0,35)$ mg P/dm³.

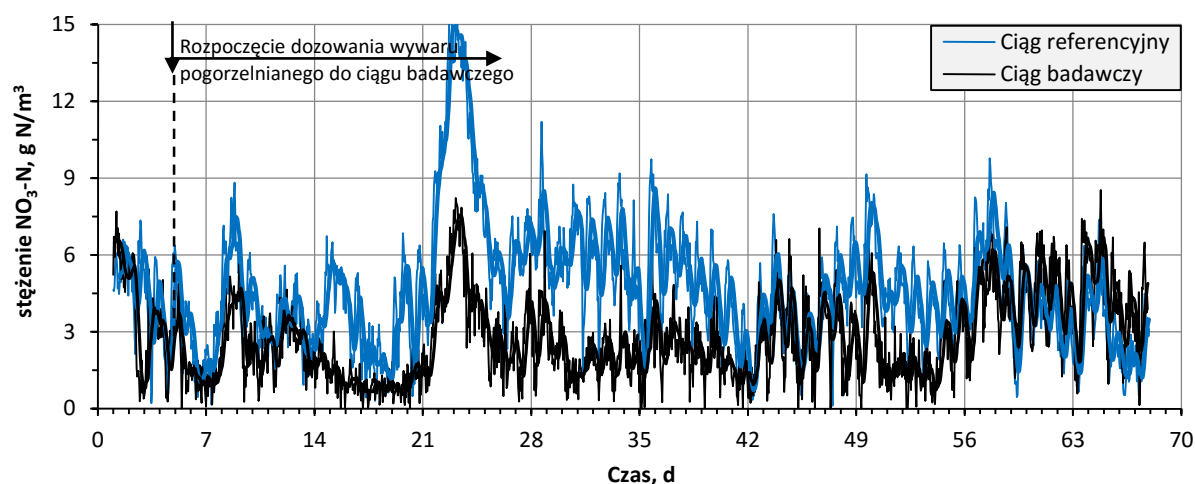
Stężenie NO₃-N mierzono w komorach denitryfikacji w obu ciągach i zapisywano w sposób ciągły w trakcie dwumiesięcznych badań. Stężenia te były uzależnione od ilości dozowanego źródła węgla organicznego – odcieku z wywaru pogorzelnianego. Stężenia NO₃-N z okresu prowadzonych badań dla obu ciągów przedstawiono na Rysunku 4.36. Dobowe objętości odcieku pogorzelnianego dozowanego do ciągu badawczego przedstawiono na Rysunku 4.35. Dozowanie wywaru z odcieku pogorzelnianego do ciągu badawczego rozpoczęto 23.03.2012 r. W wyniku awarii (11 – 15 doba) nie dozowano odcieku pogorzelnianego. W okresie badań od 27 do 48 doby utrzymywano dawkę w ilości 20 – 35 m³/d. Natomiast w okresie od 48 – 53 doby podwojono dawkę, aby sprawdzić w jaki sposób wpłynie to na proces denitryfikacji.

Średnie stężenie NO₃-N w ciągu badawczym wynosiło $2,7 (\pm 1,7)$ mg N/dm³. Było ono znacznie niższe od średniego stężenia w ciągu referencyjnym wynoszącym $4,7 (\pm 2,6)$ mg N/dm³. Wartości te są niższe niż podawane średnie wartości analiz przeprowadzonych w oczyszczalni ścieków w Łodzi (Tabela 4.13), ponieważ pomiar wykonywany był sondą bezpośrednio w komorach denitryfikacji obu ciągów, natomiast próbki do analiz pobierano po komorach osadu czynnego.

Od pierwszych dni dozowania nastąpiło obniżenie stężeń NO₃-N w ciągu badawczym. Brak dozowania (11 – 15 doba) lub jego obniżenie (58 – 64 doba) skutkowało wyrównaniem stężeń w obu równoległych ciągach. Podwojenie dawki dozowania odcieku pogorzelnianego (48 - 53 d), zwiększyło efektywność redukcji NO₃-N. Średnie stężenie NO₃-N w tym okresie było około 3-krotnie niższe w ciągu badawczym w porównaniu do ciągu referencyjnego. Wskazuje to na silną zależność stężenia NO₃-N w ciągu badawczym od ilości dozowanego odcieku z wywaru pogorzelnianego.



Rysunek 4.35 Objętości dozowanego odcieku pogorzelnianego do ciągu badawczego w GOŚ w Łodzi



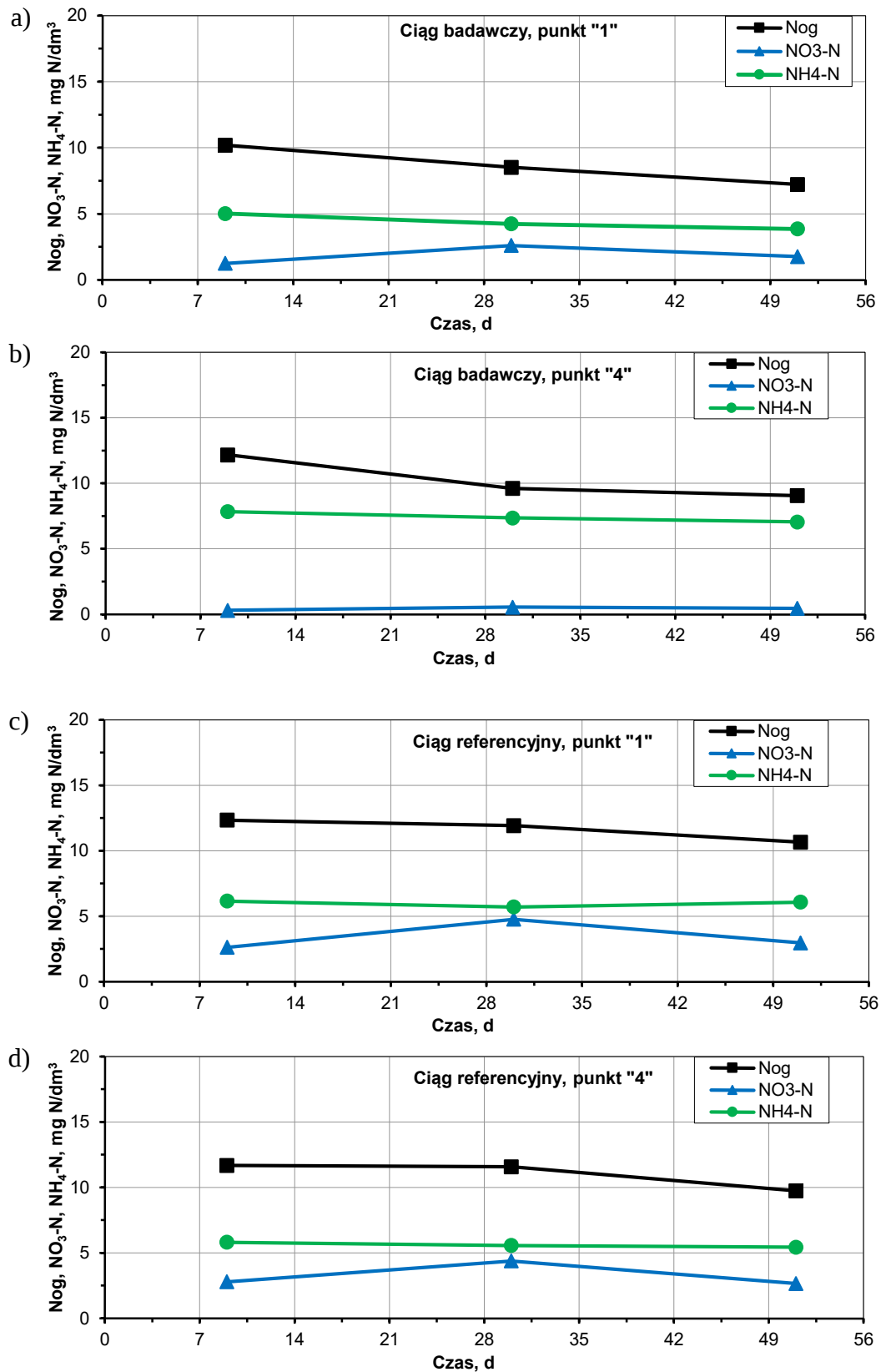
Rysunek 4.36 Zmienność stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorach denitryfikacji ciągu badawczego i referencyjnego w GOŚ w Łodzi przed i w trakcie dozowania odcieku z wywaru pogorzelnianego

Znajdujące się za miejscem dozowania odcieku pogorzelnianego 4 punkty poboru prób do analiz laboratoryjnych przedstawiono na Rysunku 3.10 w rozdziale „Metodyka badań” (pkt. 3.2.2). Wyniki przeprowadzonych analiz z punktów pomiarowych przedstawiono w Tabeli 4.15 oraz na Rysunku 4.37. Stężenia N_{og} w ciągu badawczym były o około 2 mg N/dm^3 niższe niż stężenia N_{og} w odpowiadających im punktach ciągu referencyjnego. Podobnie kształtowały się wyniki stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$, dla których różnica wynosiła około 2 mg N/dm^3 .

Tabela 4.15 Stężenia N_{og} i NO_3-N w poszczególnych profilach ciągu badawczego i referencyjnego w trakcie badań w GOŚ w Łodzi (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

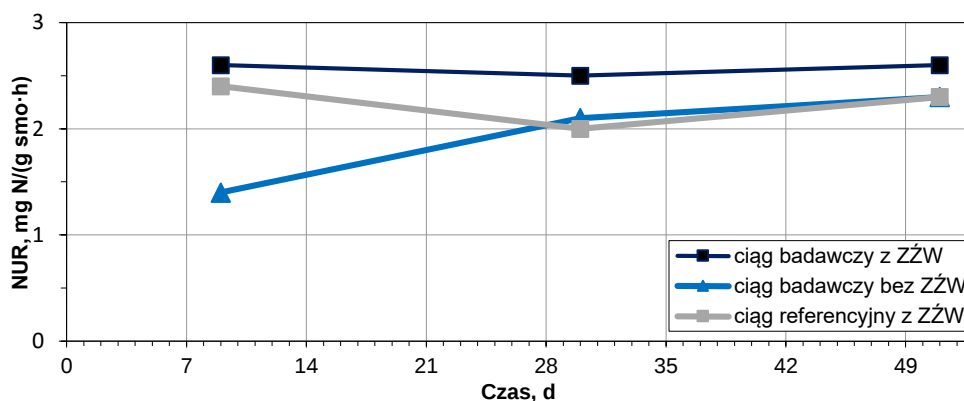
Punkt pomiaru prób	N_{og} [mg N/dm ³]	
	Ciąg badawczy	Ciąg referencyjny
„1”	7,2 – 10,2	10,7 – 12,3
	8,6 (± 1,5)	11,6 (± 0,9)
„2”	8,1 – 9,5	10,3 – 12,2
	8,7 (± 0,8)	11,5 (± 1,1)
„3”	8,2 – 11,0	9,9 – 12,0
	9,4 (± 1,5)	11,2 (± 1,2)
„4”	9,1 – 12,2	9,7 – 11,7
	10,3 (± 1,7)	12,0 (± 1,1)
	NO_3-N [mg N/dm ³]	
	Ciąg badawczy	Ciąg referencyjny
„1”	1,3 – 2,6	2,6 – 4,7
	1,9 (± 0,7)	3,5 (± 1,2)
„2”	0,9 – 2,4	3,1 – 4,7
	1,5 (± 0,8)	3,6 (± 0,9)
„3”	0,5 – 1,3	2,90 – 4,51
	1,0 (± 0,5)	3,5 (± 0,9)
„4”	0,3 – 0,6	2,6 – 4,4
	0,4 (± 0,1)	3,3 (± 1,0)

Przebieg zmian stężeń N_{og} i NO_3-N dla obu ciągów w pierwszym i ostatnim punkcie pomiarowym przedstawiono na Rysunku 4.37. W okresie badawczym stężenie N_{og} w ciągu badawczym obniżało się stopniowo. Początkowo w punkcie „1” wynosiło ono 10,2 mg N/dm³, natomiast w trzeciej serii pomiarowej (51 doba badań) obniżyło się do wartości 7,2 mg N/dm³ (spadek o 40%). Podczas gdy stężenie N_{og} w odpowiadającym punkcie „1” ciągu referencyjnego obniżyło się z 12,3 do 10,7 mg N/dm³ (spadek o 15%). Analogicznie kształtowały się stężenia w pozostałych 3 punktach pomiarowych. Dodatek odcieku z wywaru pogorzelnianego poprawiał szybkość i efektywność procesu denitryfikacji, w wyniku czego uzyskano niższe wartości stężeń N_{og} i NO_3-N w odpływie.



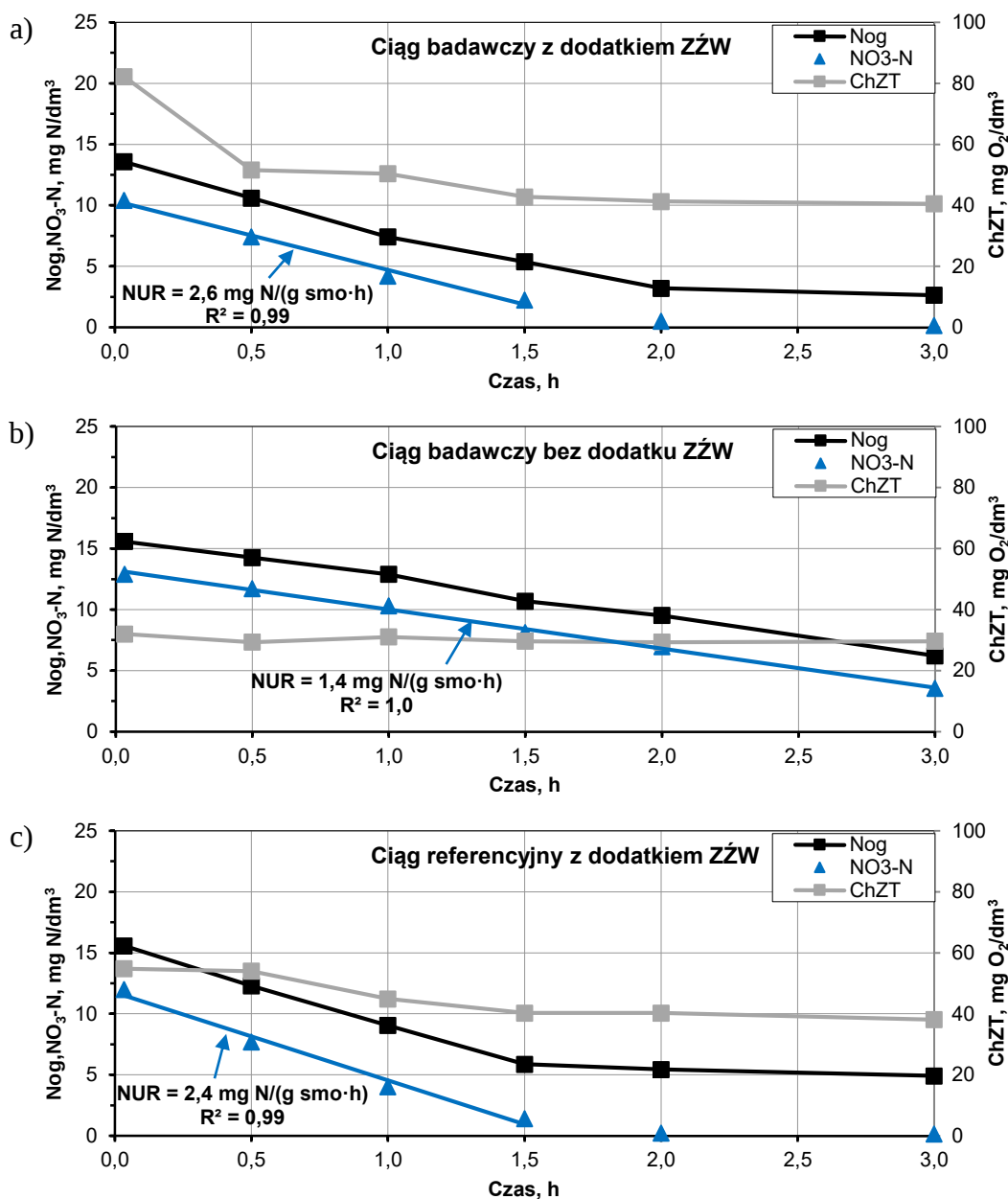
Rysunek 4.37 Wynik badań w skali technicznej w GOŚ w Łodzi - zmiany stężeń N_{og}, NO₃ -N i NH₄-N w poszczególnych punktach poboru prób: (a - b) ciąg badawczy, (c - d) ciąg referencyjny

W okresie badawczym w GOŚ w Łodzi przeprowadzono trzykrotnie konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji dla osadu z ciągu badawczego i referencyjnego. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunku 4.38. Szybkości denitryfikacji (NUR) dla ciągu badawczego z dozowaniem odcieku pogorzelnianego utrzymywały się na stabilnym poziomie 2,5 – 2,6 mg N/(g smo·h). Szybkości te były nieznacznie większe od szybkości denitryfikacji w ciągu referencyjnym z dodatkiem ZŻW, które wahały się z zakresie 2,0 – 2,4 mg N/(g smo·h). Inaczej kształtowała się szybkości dla ciągu badawczego bez dodatku ZŻW, wzrastając od wartości 1,4 do 2,3 mg N/(g smo·h). Dozowanie odcieku pogorzelnianego powodowało natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji, nie był więc wymagany okres adaptacji osadu do odcieku z wywaru pogorzelnianego.



Rysunek 4.38 Szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie testów konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w GOŚ w Łodzi – wyniki badań dla osadu z ciągu badawczego oraz ciągu referencyjnego

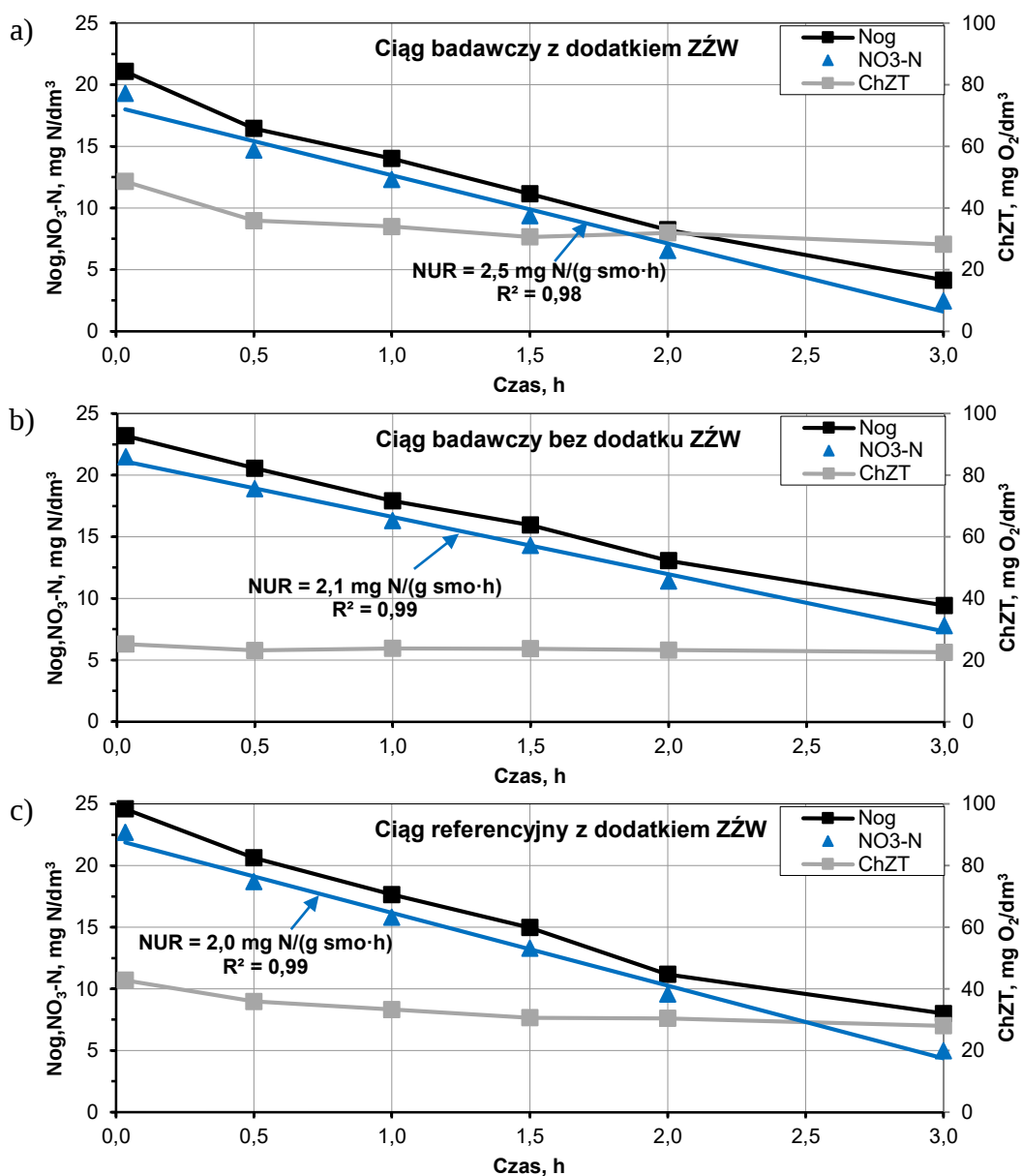
Wyniki szybkości denitryfikacji uzyskane w czasie trzech konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji przedstawiono na Rysunkach 4.39 – 4.41. Pierwszy test przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w 9 dobie badań w GOŚ w Łodzi. Największą szybkość NUR (2,6 mg N/(g smo·h)) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem odcieku pogorzelnianego przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 3,5$ g ChZT/ g N. W reaktorze z osadem pochodzącym z ciągu referencyjnego szybkość była niższa o <10% i wynosiła 2,4 mg N/(g smo·h) przy niższym stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 1,5$ g ChZT/ g N (Rysunek 4.39). Najmniejszą szybkość (1,4 mg N/(g smo·h)) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego bez dozowania odcieku z wywaru na początku testu.



Rysunek 4.39 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ w Łodzi w 9 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego (z dodatkiem ZŻW), b) osad z ciągu badawczego (bez dodatku ZŻW), c) osad z ciągu referencyjnego (z dodatkiem ZŻW)

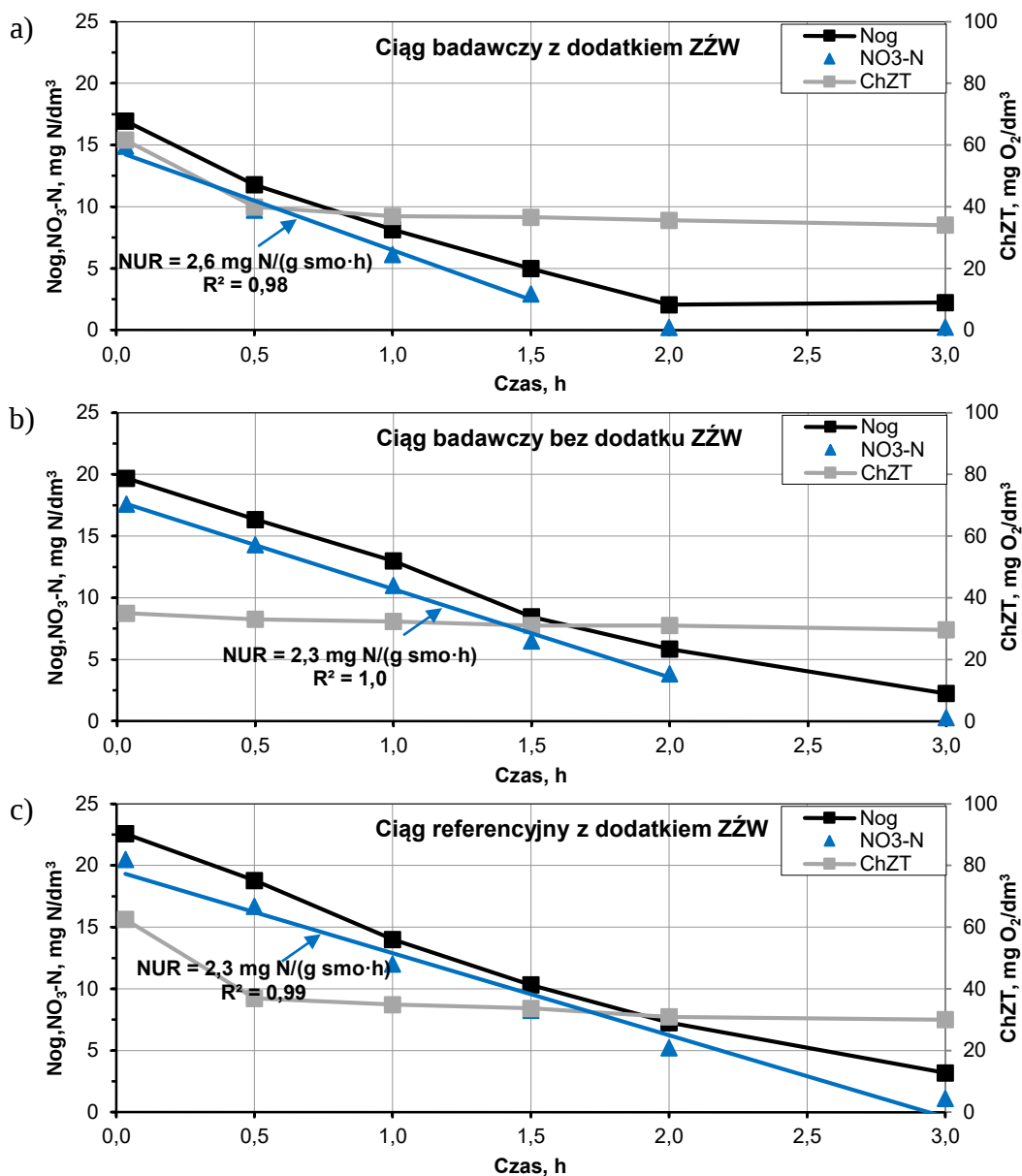
Drugi konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji w GOŚ w Łodzi przeprowadzono w 30 dobie badań. Największą szybkość denitryfikacji (2,5 mg N/(g smo·h)) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem odcieku z wywaru pogorzelnianego, przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 1,8$ g ChZT/ g N. Wartości $\text{NUR} = 2,0$ mg N/(g smo·h) otrzymano w reaktorze z osadem z ciągu referencyjnego przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 1,3$ g ChZT/ g N (Rysunek 4.40). W reaktorze z osadem z ciągu badawczego (bez dodatku odcieku z wywaru),

uzyskano szybkość denitryfikacji $2,1 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$. Jest to wartość o 50% wyższa od szybkości denitryfikacji uzyskanej podczas testu przeprowadzonego w 9 dobie badań.



Rysunek 4.40 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ w Łodzi w 30 d badań: a) osad z ciągu badawczego (z dodatkiem ZŻW), b) osad z ciągu badawczego (bez dodatku ZŻW), c) osad z ciągu referencyjnego (z dodatkiem ZŻW)

Trzeci konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji w GOŚ w Łodzi przeprowadzono w 51 dobie badań. Największą szybkość denitryfikacji ($2,6 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem odcieku z wywaru pogorzelnianego, przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 2,1 \text{ g ChZT}/\text{g N}$. Nieznacznie niższe szybkości denitryfikacji ($2,3 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$) otrzymano w pozostałych reaktorach (Rysunek 4.41)



Rysunek 4.41 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ w Łodzi w 51 d badań: a) osad z ciągu badawczego (z dodatkiem ZŻW), b) osad z ciągu badawczego (bez dodatku ZŻW), c) osad z ciągu referencyjnego (z dodatkiem ZŻW)

Badania z odciekem z wywaru pogorzelnianego wykonano w ramach serii badań laboratoryjnych w reaktorze nieprzepływowym (testy jednofazowe) oraz w badaniach w skali pełnotekniczej w GOŚ w Łodzi. Wyniki z przeprowadzonych badań w GOŚ w Łodzi potwierdziły, iż odciek z wywaru gorzelnianego, jako odpad z produkcji alkoholu, można stosować jako alternatywne źródło węgla organicznego do wspomagania procesu denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków. W trakcie prowadzenia badań zaobserwowano

niższe stężenie azotu azotanowego w ciągu badawczym z dozowaniem odcieku (spadek o ok. 2 mg N/dm³) w porównaniu z ciągiem referencyjnym, bez dozowania odcieku.

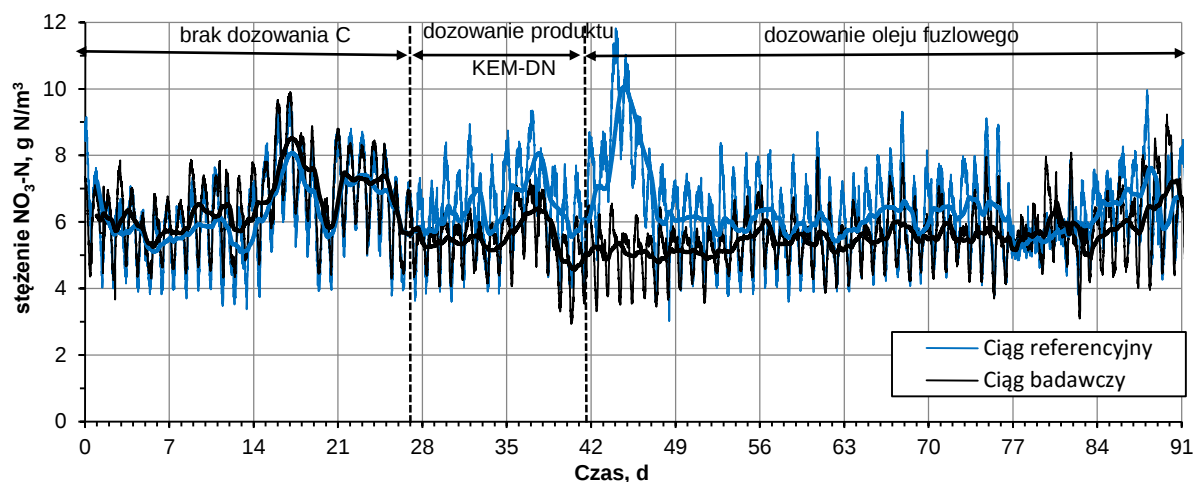
Dozowanie odcieku pogorzelnianego w trakcie badań laboratoryjnych i w skali pełnotechnicznej powodowało natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji, które wynosiły w badaniach laboratoryjnych średnio 2,2 ($\pm 0,9$) mg N/(g smo·h). Były one porównywalne do szybkości uzyskanych w badaniach w skali pełnotechnicznej (Tabela 4.16). Wynika z tego, iż dla procesu denitryfikacji nie jest wymagany okres adaptacji osadu do odcieku z wywaru pogorzelnianego. Dodatkową zaletą odcieku z wywaru jest darmowy dostęp do tego źródła węgla. Jednakże ze względu na stosunkowo niskie stężenie związków organicznych wyrażonych ChZT podczas eksploatacji należy uwzględnić koszty transportu. Praktycznym problemem może być również zmienność składu, dlatego utrudnione może okazać się wyznaczenie optymalnej dawki tego typu alternatywnego źródła węgla. Jest to jednak typowy problem dla alternatywnych źródeł węgla.

4.5.2 GRUPOWA OCZYSZCZALNA ŚCIEKÓW „DĘBOGÓRZE” W GDYNI

Badania w skali pełnoteknicznej w Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” w Gdyni podzielone były na dwa etapy. W pierwszym etapie od 17.10.2011 r. do 30.10.2011 r. do komory anoksycznej dozowano preparat KEM-DN firmy „Kemipol”. W drugim etapie, tj. od 02.11.2011 r. do 20.12.2011 r. dozowano olej fuzlowy. Zewnętrzne źródła węgla dozowano do ciągu badawczego, tj. komory osadu czynnego ciągu nr 4. Ciągiem referencyjnym, do którego nie dozowano zewnętrznego źródła węgla, był sąsiedni ciąg nr 2. Schemat z uwzględnieniem ciągu badawczego i referencyjnego, zaznaczonym miejscem dozowania zewnętrznego źródła węgla oraz metodykę prowadzenia badań w oczyszczalni ścieków „Dębogórze” w Gdyni przedstawiono w rozdziale „Metodyka badań” (pkt. 3.2.1).

Stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorze anoksycznej obu ciągów mierzono i rejestrowano w sposób ciągły. Zapisów dokonano w trakcie dwumiesięcznych badań z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla oraz w okresie poprzedzającym badania (Rysunek 4.42). Średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym w okresie prowadzonych badań było niższe o około 1 mg N/dm^3 w porównaniu do średniego stężenia w równoległym ciągu referencyjnym. Ponadto średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym w okresie badań wynoszące $5,6 \text{ mg N/dm}^3$, było również niższe o około 1 mg N/dm^3 niż średnie stężenie w okresie przed prowadzeniem badań ($6,5 \text{ mg N/dm}^3$). Zaobserwowano także pozytywne zmniejszenie amplitudy wahań stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ w okresie dozowania oleju fuzlowego do ciągu badawczego.

Znajdujące się za miejscem dozowania zewnętrznych źródeł węgla 4 punkty poboru prób do analiz laboratoryjnych przedstawiono na Rysunku 3.8 w rozdziale „Metodyka badań” (pkt. 3.2.1). Wyniki przeprowadzonych analiz z punktów pomiarowych w okresie badań z dozowaniem produktu KEM-DN przedstawiono w Tabeli 4.17 oraz na Rysunku 4.43. Uzyskane w ten sposób wyniki potwierdzają obniżenie stężeń N_{og} i $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym. Średnie stężenie N_{og} w okresie badań z dozowaniem preparatu KEM-DN było niższe o około $0,8 \text{ mg N/dm}^3$ od średniego stężenia N_{og} w okresie poprzedzającym badania. Natomiast średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ obniżyło się o około $0,7 \text{ mg N/dm}^3$.



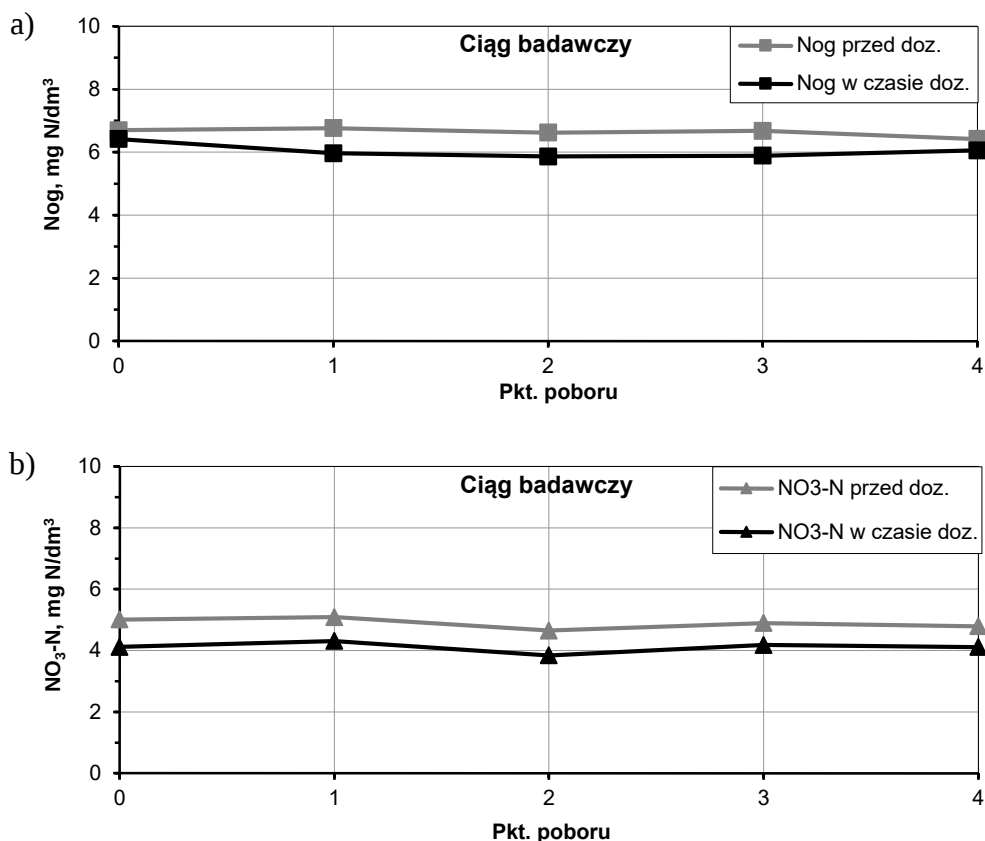
Rysunek 4.42 Wyniki badań w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni w okresie badawczym: stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorach anoksydacyjnych ciągu badawczego i referencyjnego [Mąkinia i wsp., 2012]

Tabela 4.16 Stężenia N_{og} i $\text{NO}_3\text{-N}$ w poszczególnych punktach ciągu badawczego i referencyjnego w okresie badań w GOŚ w Gdyni z dozowaniem produktu KEM-DN (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Punkt pomiaru prób	Okres poprzedzający badania ¹⁾	Okres badań z dozowaniem produktu KEM-DN ²⁾
	N_{og} [mg N/dm ³]	
„0”	5,9 – 7,5	5,9 – 7,2
	6,7 ($\pm 1,1$)	6,4 ($\pm 0,6$)
„1”	6,1 – 7,5	5,3 – 6,6
	6,8 ($\pm 1,0$)	6,0 ($\pm 0,7$)
„2”	5,7 – 7,6	5,2 – 6,7
	6,6 ($\pm 1,3$)	5,9 ($\pm 0,7$)
„3”	5,8 – 7,5	5,3 – 6,6
	6,7 ($\pm 1,2$)	5,9 ($\pm 0,7$)
„4”	5,6 – 7,2	5,4 – 6,8
	6,4 ($\pm 1,1$)	6,1 ($\pm 0,7$)
$\text{NO}_3\text{-N}$ [mg N/dm ³]		
„0”	4,5 – 5,5	3,9 – 4,4
	5,0 ($\pm 0,7$)	4,1 ($\pm 0,2$)
„1”	4,6 – 5,6	3,9 – 4,5
	5,1 ($\pm 0,7$)	4,3 ($\pm 0,3$)
„2”	3,4 – 7,6	3,3 – 4,4
	4,7 ($\pm 1,7$)	3,8 ($\pm 0,5$)
„3”	4,1 – 5,7	3,3 – 5,5
	4,9 ($\pm 1,1$)	4,2 ($\pm 1,0$)
„4”	4,1 – 5,5	3,5 – 4,7
	4,8 ($\pm 0,9$)	4,1 ($\pm 0,6$)

¹⁾ Na podstawie dwóch pomiarów

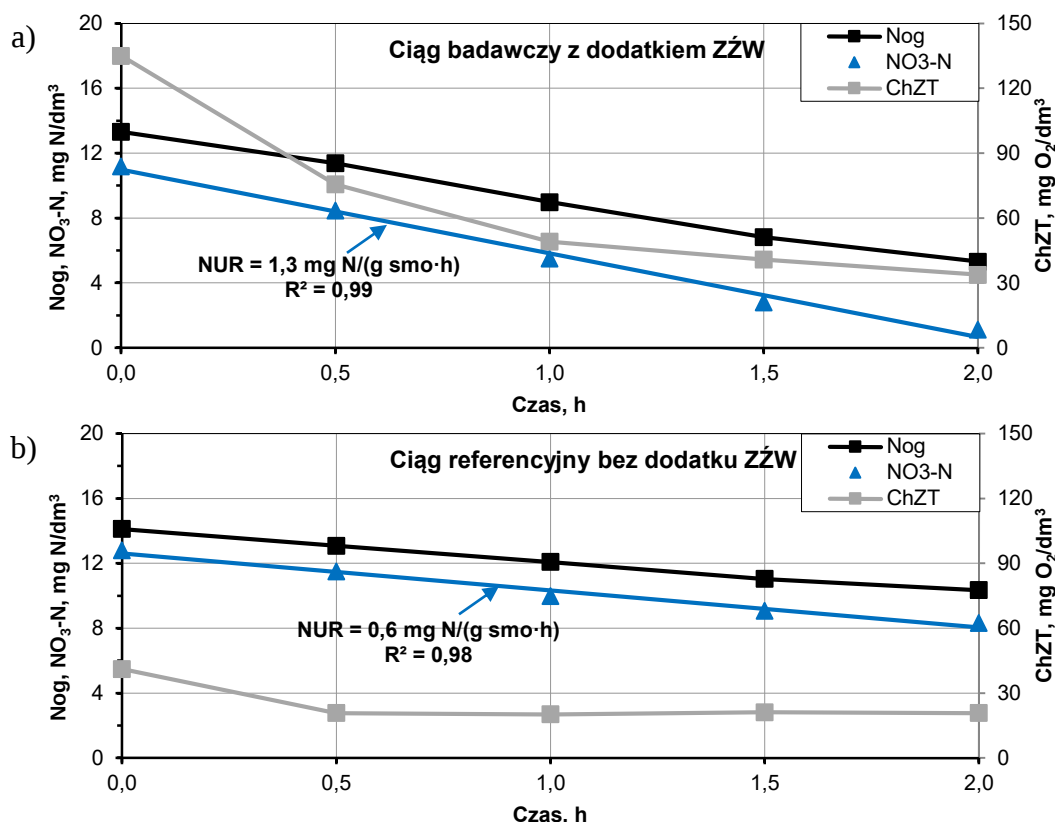
²⁾ Na podstawie czterech pomiarów



Rysunek 4.43 Zmiany stężeń: a) N_{0g}, b) NO₃-N w strefie anoksycznej w ciągu badawczym w okresie poprzedzającym badania oraz w trakcie dozowania preparatu KEM-DN

Badanie konwencjonalnej szybkości procesu denitryfikacji przeprowadzono w 3 dobie dozowania produktu komercyjnego KEM-DN. Badania wykonano w warunkach laboratoryjnych na osadzie z ciągu badawczego i referencyjnego. Wyniki przedstawiono na Rysunku 4.44. Szybkość denitryfikacji dla osadu z ciągu badawczego (1,3 mg N/(g smo·h)) była ponad 2-krotnie wyższa od szybkości denitryfikacji (0,6 mg N/(g smo·h)) dla osadu z ciągu badawczego.

Preparat KEM-DN skutecznie poprawiał szybkość i efektywność procesu denitryfikacji. Podobne badania w skali technicznej z zastosowaniem preparatu KEM-DN, jako zewnętrznego źródła węgla do poprawy procesu denitryfikacji przeprowadzono w bioreaktorach Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Częstochowie (dozowano również 1 m³/d preparatu KEM-DN do bioreaktora) [Budzisz, 2012]. Efektem prowadzonych badań było poprawa efektywności denitryfikacji i znaczne zwiększenie redukcji N_{0g} (ok. 30%). Średnia wartość azotu azotanowego w okresie poprzedzającym badania wynosiła 9,0 mg N/dm³, natomiast w okresie prowadzenia badań średnia wartość spadła do 6,3 mg N/dm³, co potwierdza możliwość stosowania preparatu KEM-DN jako źródła węgla zewnętrznego do wspomagania procesu denitryfikacji.



Rysunek 4.44 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w GOŚ w Gdyni z dozowaniem produktu KEM-DN: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu referencyjnego bez dodatku ZŻW

Wyniki przeprowadzonych analiz z punktów pomiarowych w trakcie dozowania oleju fuzlowego przedstawiono w Tabeli 4.18 oraz na Rysunku 4.45. Stężenia N_{og} w ciągu badawczym z tego okresu badań były niższe o około 1 mg N/dm^3 od stężeń N_{og} w odpowiadających punktach ciągu referencyjnego. Podobnie kształtują się wyniki stężeń $NO_3\text{-N}$, dla których różnica pomiędzy ciągiem badawczym a referencyjnym wynosiła około $0,8 \text{ mg N/dm}^3$. Stężenia N_{og} uległy również obniżeniu w stosunku do stężeń z okresu poprzedzającego badania. Różnica średnich wartości tych stężeń wynosi również około 1 mg N/dm^3 .

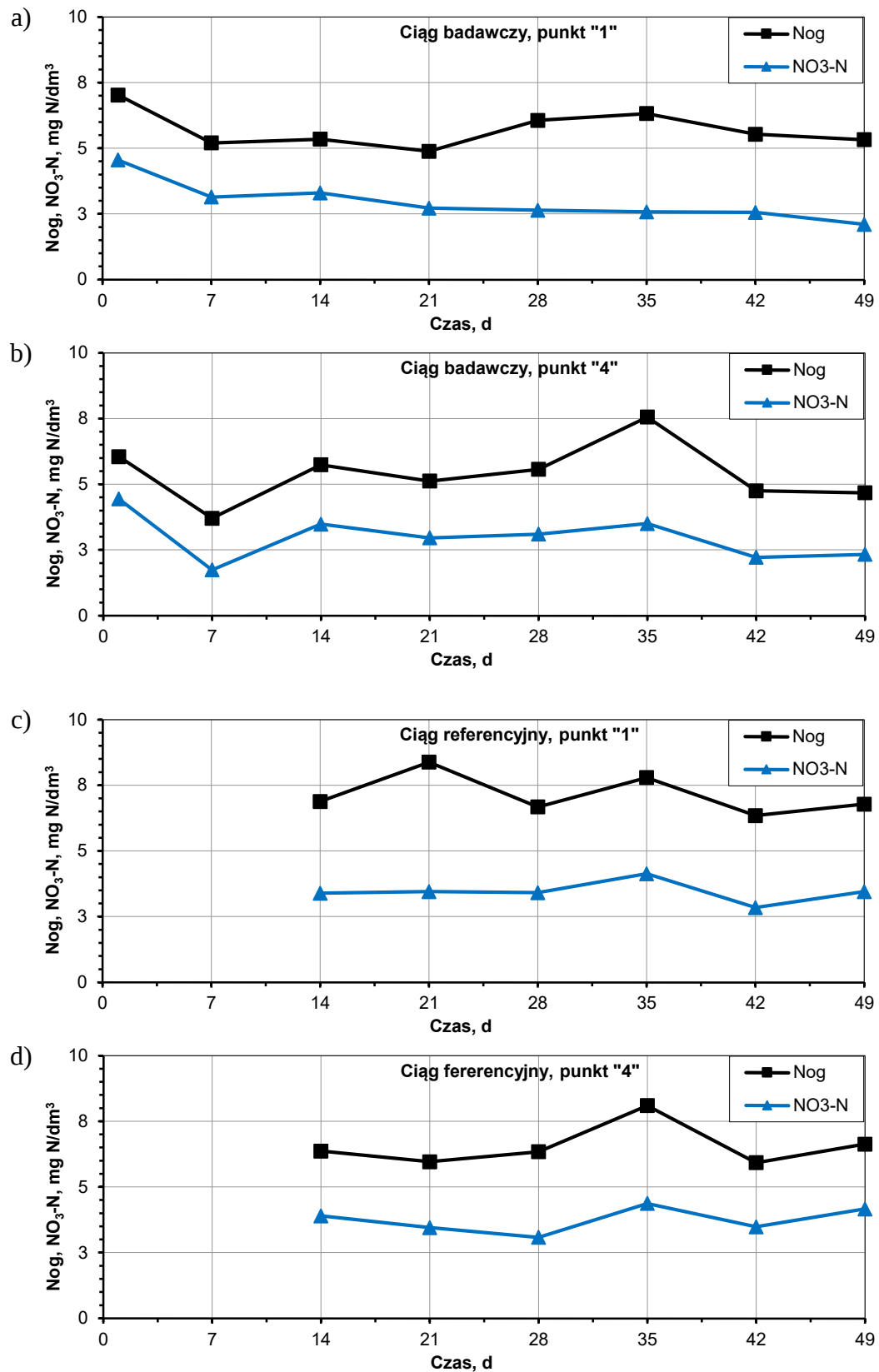
Tabela 4.17 Stężenia N_{og} i NO_3-N w poszczególnych punktach ciągu badawczego i referencyjnego w okresie badań w GOŚ w Gdyni z dozowaniem oleju fuzlowego (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Punkt pomiaru prób	Ciąg badawczy ¹⁾	Ciąg referencyjny ²⁾
	N_{og} [mg N/dm ³]	
„0”	4,80 – 7,40	6,02 – 7,37
	5,76 (± 0,93)	6,71 (± 0,55)
„1”	4,88 – 7,02	6,34 – 8,38
	5,67 (± 0,70)	7,11 (± 0,76)
„2”	4,72 – 7,33	5,90 – 7,92
	5,63 (± 1,06)	6,74 (± 0,66)
„3”	4,86 – 7,48	5,81 – 8,05
	5,77 (± 0,88)	6,69 (± 0,73)
„4”	3,71 – 7,56	5,92 – 8,09
	5,29 (± 1,14)	6,51 (± 0,80)
NO_3-N [mg N/dm ³]		
„0”	2,04 – 4,81	3,05 – 4,17
	2,95 (± 0,85)	3,54 (± 0,44)
„1”	2,10 – 4,55	2,84 – 4,13
	2,88 (± 0,74)	3,43 (± 0,41)
„2”	2,12 – 3,95	3,33 – 4,17
	2,84 (± 0,56)	3,64 (± 0,33)
„3”	1,90 – 4,24	2,99 – 4,39
	3,03 (± 0,83)	3,63 (± 0,63)
„4”	1,74 – 4,44	3,08 – 4,37
	2,86 (± 0,86)	3,71 (± 0,49)

¹⁾ Na podstawie 8 pomiarów

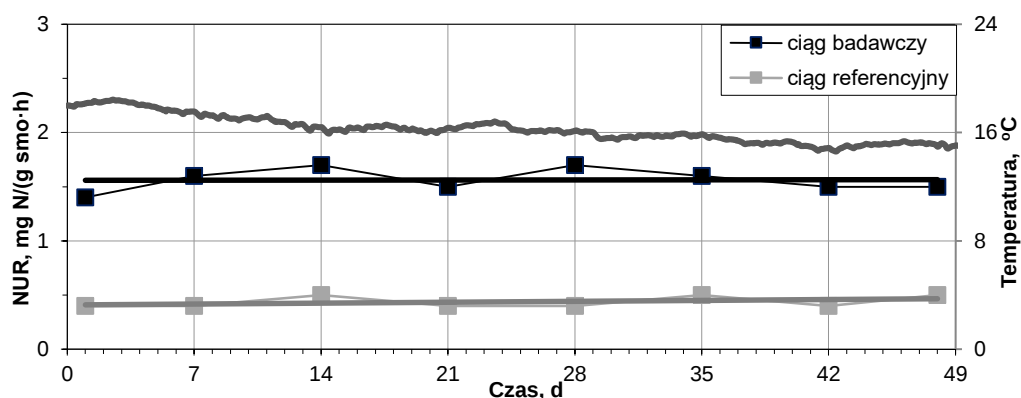
²⁾ Na podstawie 6 pomiarów

Przebieg zmian stężeń N_{og} i NO_3-N dla obu ciągów w pierwszym i czwartym punkcie pomiarowym przedstawiono na Rysunku 4.45. W okresie badań średnie stężenie N_{og} w ciągu badawczym utrzymywało się na stabilnym poziomie 5,3 – 5,7 mg N/dm³. Dodatek oleju fuzlowego poprawiał proces efektywności denitryfikacji, w wyniku czego uzyskano niższe wartości stężeń N_{og} i NO_3-N .



Rysunek 4.45 Wynik badań w skali technicznej w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni z dozowaniem oleju fuzlowego - zmiany stężeń N_{og} i NO_3-N w wybranych punktach pomiarowych: (a - b) ciąg badawczy, (c - d) ciąg referencyjny

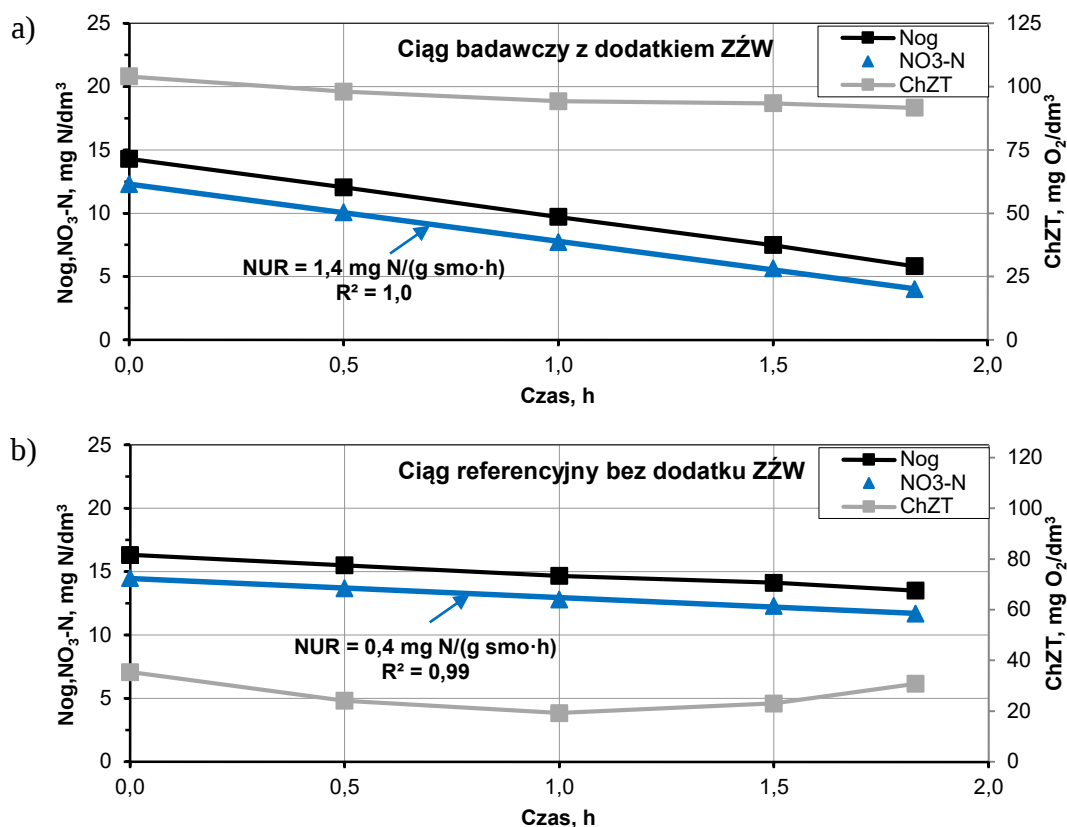
W okresie badań z dozowaniem oleju fuzlowego w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni przeprowadzono 8-krotnie konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji. Badania prowadzono dla osadu z ciągu badawczego (z dozowaniem oleju fuzlowego) oraz referencyjnego (bez dozowania oleju fuzlowego). Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunku 4.46. Szybkości denitryfikacji dla ciągu badawczego utrzymywały się na stabilnym poziomie 1,4 – 1,7 mg N/(g smo·h). Szybkości te były około 3-krotnie wyższe od uzyskanych w ciągu referencyjnym 0,4 – 0,5 mg N/(g smo·h).



Rysunek 4.46 Szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni – wyniki badań dla osadu z ciągu badawczego oraz ciągu referencyjnego

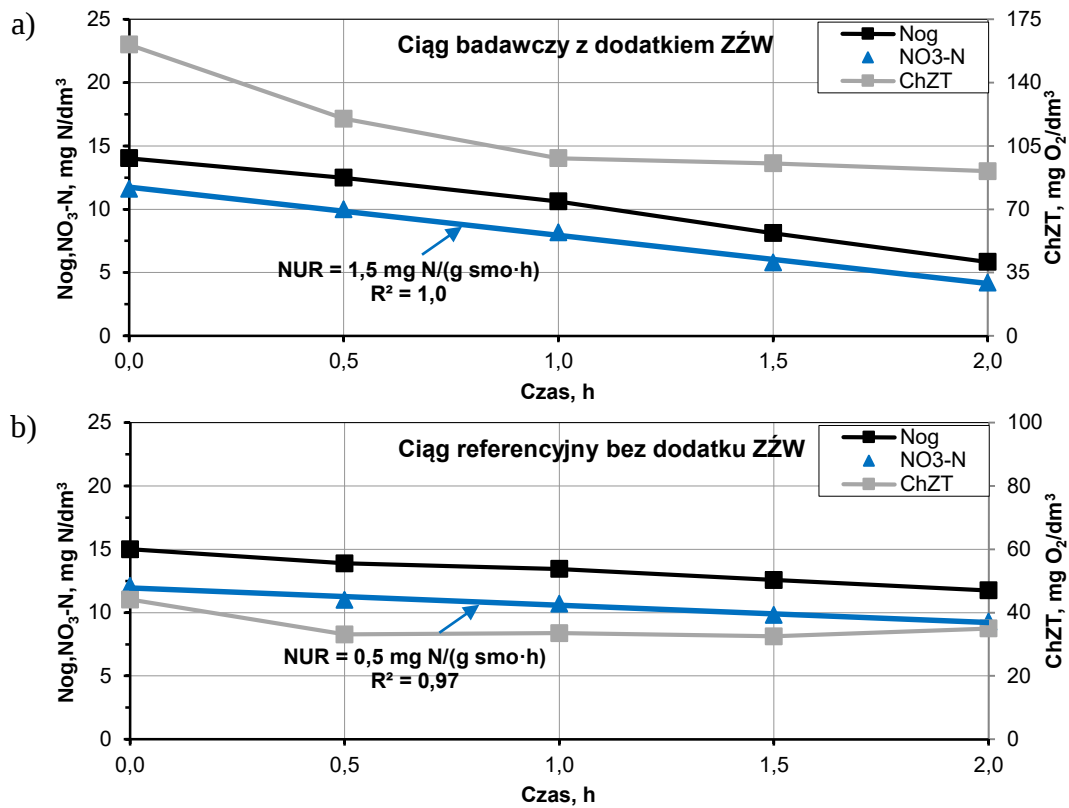
W badaniach prowadzonych w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni nie zaobserwowano efektu adaptacji osadu do oleju fuzlowego. Prawdopodobnie spowodowane jest to zbyt niskimi dawkami oleju fuzlowego, obniżającą się temperaturą procesu i skomplikowanej konfiguracji procesu. Wyniki szybkości denitryfikacji uzyskane w czasie testów konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w okresie badań z dozowaniem oleju fuzlowego przedstawiono na Rysunku 4.47 i Rysunku 4.48.

Pierwszy konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w 1 dobie badań z dozowaniem oleju fuzlowego. Szybkość NUR = 1,4 mg N/(g smo·h) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego, przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 1,4$ g ChZT/ g N. W reaktorze z osadem z ciągu referencyjnego (bez dodatku ZŻW) szybkość była znacznie mniejsza i wynosiła 0,4 mg N/(g smo·h), przy wyższym stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 2,0$ g ChZT/ g N (Rysunek 4.47).



Rysunek 4.47 Wyniki pomiarów szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ „Dębogórze” w Gdyni w 1 d badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego, b) osad z ciągu referencyjnego bez dodatku oleju fuzlowego

Ostatnią serią konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w 48 dobie badań z dozowaniem oleju fuzlowego. Szybkość denitryfikacji = 1,5 mg N/(g smo·h) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego, przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 8,5$ g ChZT/ g N. Szybkość ta była porównywalna do szybkości otrzymanej na początku prowadzenia badań (NUR = 1,4 mg N/(g smo·h)) i stabilna w całym okresie badań. W reaktorze z osadem z ciągu referencyjnego szybkość była znacznie mniejsza i wynosiła 0,5 mg N/(g smo·h), przy niższym stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 3,1$ g ChZT/ g N (Rysunek 4.48).



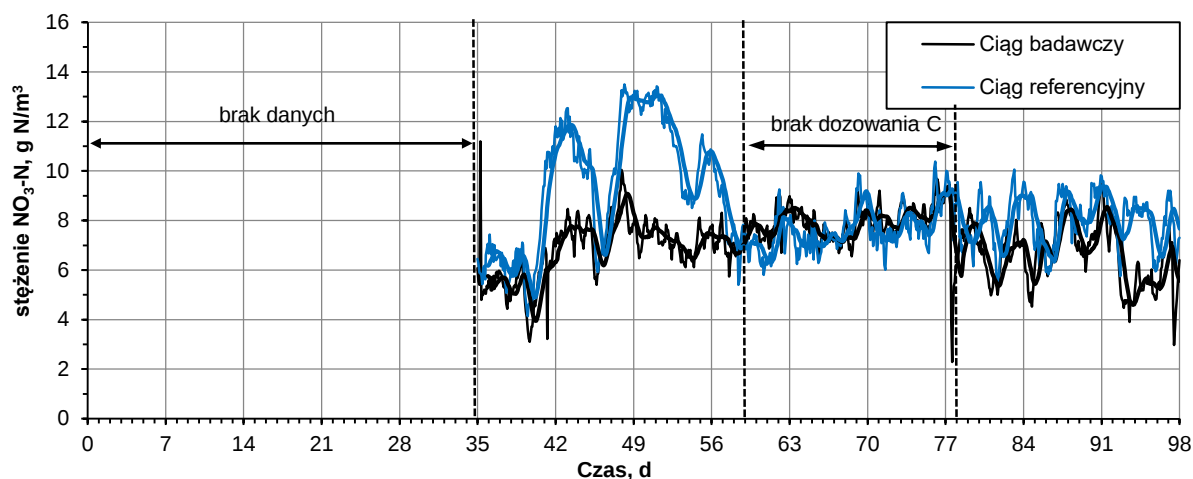
Rysunek 4.48 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w GOS „Dębogórze” w Gdyni w 48 d badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego, b) osad z ciągu referencyjnego bez dodatku oleju fuzlowego

4.5.3 LEWOBRZEŻNA OCZYSZCZALNA ŚCIEKÓW W POZNANIU

Badania w skali pełnotechnicznej w Lewobrzeżnej Oczyszczalni Ścieków „Aquanet” w Poznaniu przeprowadzono w okresie od 28.03.2012 r. do 03.07.2012 r. (98 dób). Dozowano olej fuzlowy do ciągu badawczego, tj. reaktora nr 05.1. Ciągiem referencyjnym, do którego nie dozowano zewnętrznego źródła węgla, był sąsiedni reaktor nr 05.4. Schemat z uwzględnieniem bioreaktora badawczego, zaznaczonym miejscem dozowania ZŻW oraz metodykę prowadzenia badań w LOŚ w Poznaniu przedstawiono w rozdziale „Metodyka badań” (pkt. 3.2.3).

Stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorze denitryfikacji obu ciągów mierzono i zapisywano w okresie badań w sposób ciągły w oczyszczalni ścieków LOŚ w Poznaniu (Rysunek 4.49). Nie zachowały się dane z początkowych 35 dób badań. Olej fuzlowy dozowano do ciągu badawczego w okresie 02.05.2012 r. – 26.05.2012 r. (35 – 58 doba) oraz 14.06.2012 r. – 04.07.2012 r. (78 – 98 doba). Średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym w okresie dozowania oleju fuzlowego (35 – 58 doba) wynosiło $6,8 \text{ mg N/dm}^3$. Było ono niższe o $2,7 \text{ mg N/dm}^3$ od średniego stężenia w ciągu referencyjnym ($9,5 \text{ mg N/dm}^3$). Następnie w okresie zaprzestania dozowania oleju fuzlowego (59 – 77 doba) średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym wzrosło do $7,8 \text{ mg N/dm}^3$ (wzrost o 15%). Jednakże wznowienie dozowania oleju fuzlowego skutkowało obniżeniem stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ do średniej wartości $6,6 \text{ mg N/dm}^3$ (spadek o 15% w odniesieniu do średniej wartości stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym w okresie braku dozowania oleju fuzlowego). Podczas gdy stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym po początkowych wahanach (42 – 58 doba) wynosiło średnio $7,8 \text{ mg N/dm}^3$. Zaobserwowano również pozytywne zmniejszenie amplitudy wahań stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ w okresie dozowania oleju fuzlowego do ciągu badawczego.

Wykonano analizy laboratoryjne zmienności stężeń wybranych parametrów z czterech punktów pomiarowych obu ciągów. Punkty pomiarowe w ciągu referencyjnym umiejscowione były analogicznie do punktów ciągu badawczego. Lokalizację tych punktów przedstawiono w rozdziale „Metodyka badań” (pkt. 3.2.3). Wyniki przeprowadzonych analiz dla punktów pomiarowych w okresie badań w LOŚ w Poznaniu przedstawiono w Tabeli 4.19 oraz na Rysunkach 4.50. Uzyskane wyniki potwierdzają zmniejszenie stężeń N_{og} i $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym. Największą różnicę stężeń N_{og} pomiędzy ciągiem badawczym i referencyjnym zaobserwowano w punktach pomiarowych 3 i 4. Średnie stężenie N_{og} w ciągu badawczym było o około $1,3 \text{ mg N/dm}^3$ niższe niż w ciągu referencyjnym. Średnie wartości stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym również były niższe od wartości w ciągu referencyjnym.



Rysunek 4.49 Wyniki badań w LOŚ w Poznaniu w okresie badań: stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorach anoksycznych ciągu badawczego i referencyjnego [Mąkinia i wsp., 2014]

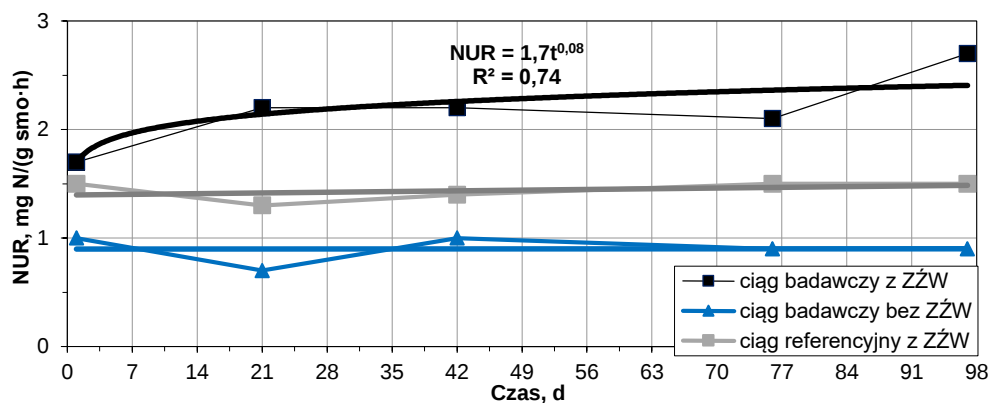
Tabela 4.18 Stężenia N_{og} i $\text{NO}_3\text{-N}$ w poszczególnych punktach ciągu badawczego i referencyjnego w okresie badań w LOŚ w Poznaniu (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)

Punkt pomiaru prób	Ciąg badawczy ¹⁾	Ciąg referencyjny ²⁾
	N_{og} [mg N/dm ³]	
„1”	14,8 – 29,7	14,7 – 32,8
	24,0 ($\pm 5,89$)	24,5 ($\pm 6,71$)
„2”	13,9 – 28,9	14,8 – 30,9
	23,3 ($\pm 6,00$)	23,9 ($\pm 6,34$)
„3”	7,24 – 16,2	9,67 – 16,7
	12,1 ($\pm 3,49$)	13,1 ($\pm 2,65$)
„4”	4,83 – 10,0	5,78 – 11,5
	7,00 ($\pm 2,03$)	8,65 ($\pm 2,58$)
	$\text{NO}_3\text{-N}$ [mg N/dm ³]	
„1”	0,25 – 0,37	0,24 – 0,39
	0,28 ($\pm 0,05$)	0,30 ($\pm 0,06$)
„2”	0,25 – 0,45	0,17 – 0,32
	0,31 ($\pm 0,08$)	0,25 ($\pm 0,05$)
„3”	0,19 – 0,37	0,33 – 3,30
	0,25 ($\pm 0,07$)	0,84 ($\pm 1,51$)
„4”	0,23 – 1,40	2,34 – 5,49
	0,61 ($\pm 0,48$)	3,32 ($\pm 1,46$)

¹⁾ Na podstawie 5 pomiarów

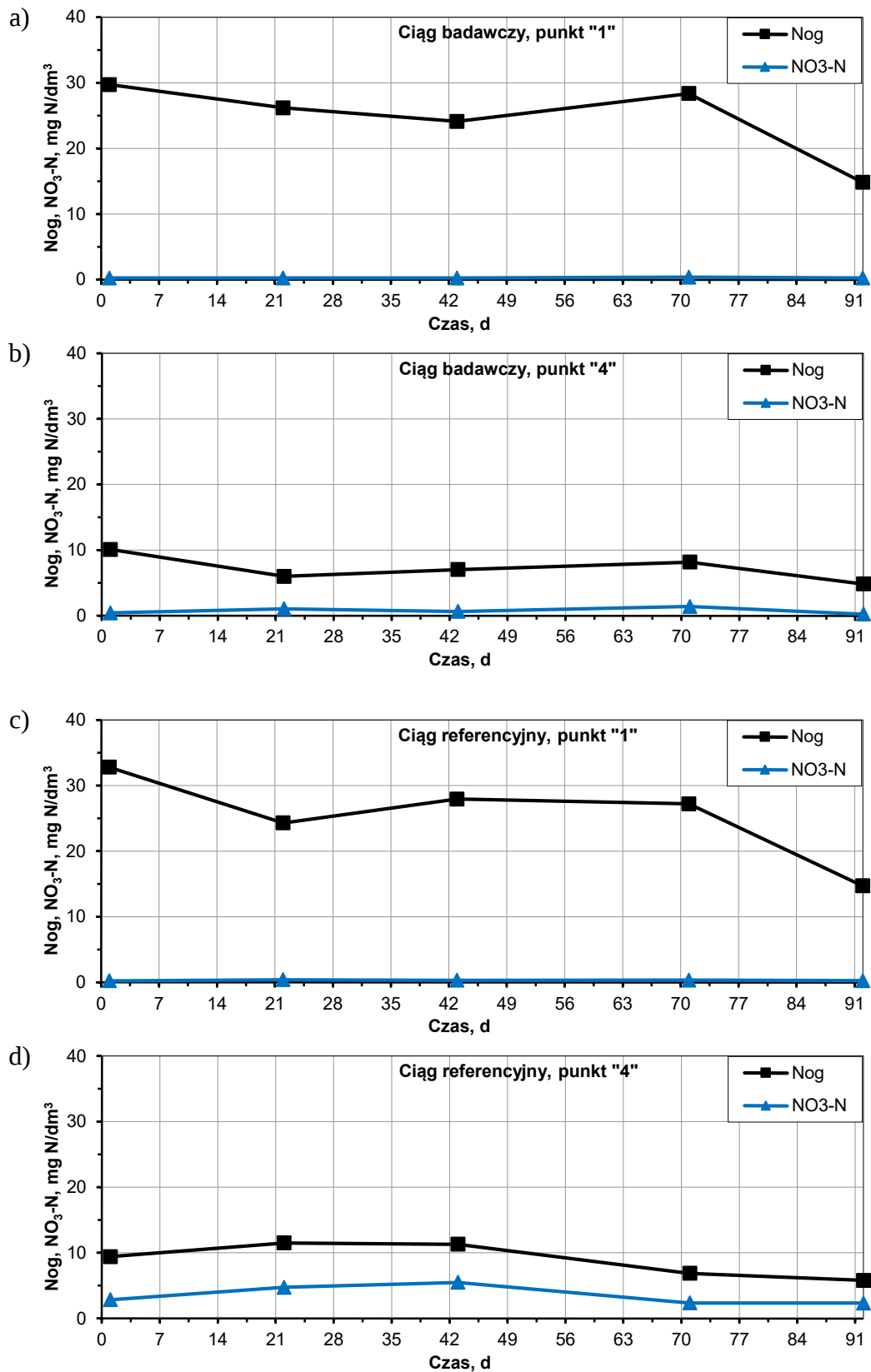
Przebieg zmian stężeń N_{og} i NO_3-N dla obu ciągów w punktach pomiarowych 1 i 4 przedstawiono na Rysunku 4.51. W okresie badań, średnie stężenie N_{og} w ciągu badawczym w punkcie pomiarowym 4 utrzymywało się na poziomie poniżej 10 mg N/dm^3 . Stężenia NO_3-N w ciągu badawczym były na stałym poziomie $0,2 - 0,6 \text{ mg N/dm}^3$, natomiast w ciągu referencyjnym wahały się w zakresie $0,2 - 5,5 \text{ mg N/dm}^3$. Przeprowadzone analizy z punktów pomiarowych w obu ciągach potwierdzają poprawę procesu efektywności denitryfikacji w wyniku dozowania oleju fuzlowego.

W okresie badań z dozowaniem oleju fuzlowego w LOŚ w Poznaniu przeprowadzono 5-krotnie testy konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji. Badania prowadzono dla osadu z obu ciągów, tj. badawczego oraz referencyjnego. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rysunku 4.50. Szybkość denitryfikacji dla ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW wzrosła od wartości początkowej $1,7 \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)}$ do $2,2 \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)}$ po 3 tygodniach adaptacji osadu. Natomiast w 98 dobie badań osiągnęła wartość $2,7 \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)}$. Szybkości te były około 2,5-krotnie wyższe od uzyskanych dla osadu z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW ($0,7 - 1,0 \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)}$). Szybkości NUR dla osadu z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW na początku testu utrzymywały się na stabilnym poziomie $1,3 - 1,5 \text{ mg N/(g smo} \cdot \text{h)}$.



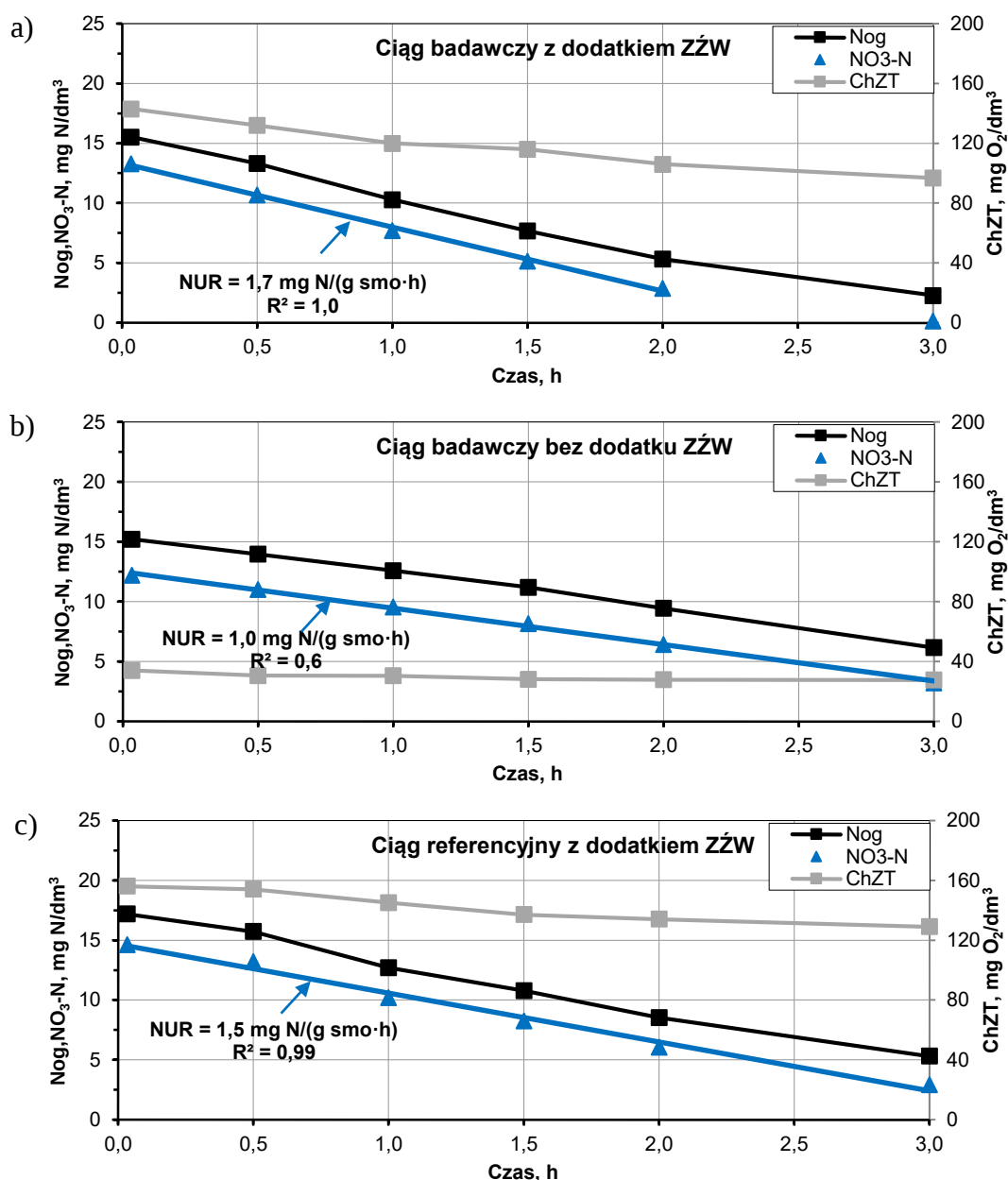
Rysunek 4.50 Szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie testów konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w LOŚ w Poznaniu – wyniki badań dla osadu z ciągu badawczego i ciągu referencyjnego

Wyniki szybkości denitryfikacji uzyskane w czasie testów konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w okresie badań z dozowaniem oleju fuzlowego na początku oraz końcu badań przedstawiono na Rysunkach 4.52 – 4.54.



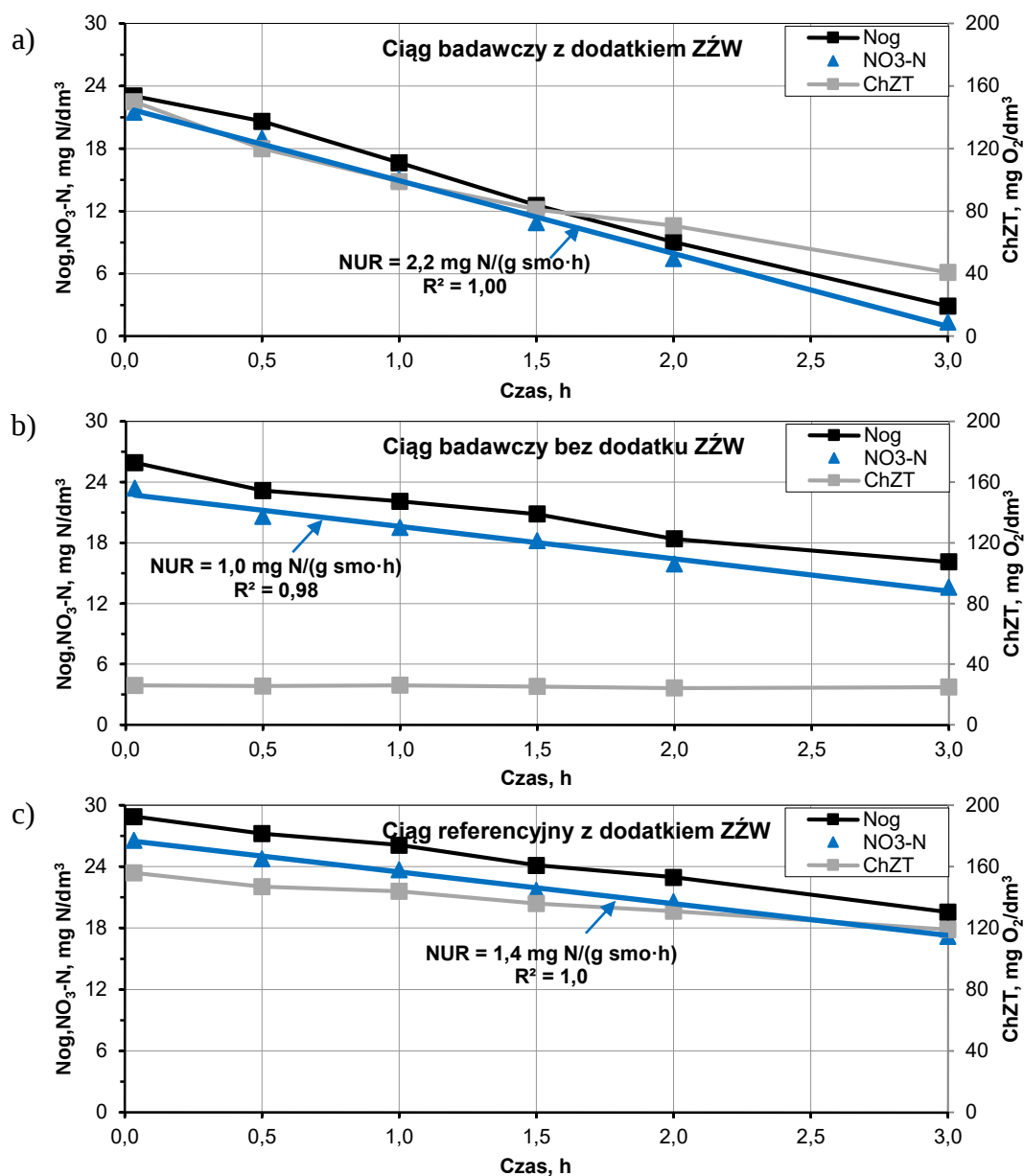
Rysunek 4.51 Wynik badań w skali pełnoteknicznej w LOŚ w Poznaniu - zmiany stężeń N_{og} i NO_3-N w punktach pomiarowych 1 i 4: (a - b) ciąg badawczy, (c - d) ciąg referencyjny

Pierwszy konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w 1 dobie badań z dozowaniem oleju fuzlowego w LOŚ w Poznaniu. Szybkość denitryfikacji wynoszącą $1,7 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$ otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 3,4 \text{ g ChZT}/\text{g N}$. W reaktorze z osadem z ciągu referencyjnego szybkość była nieznacznie niższa i wynosiła $1,5 \text{ mg N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$ przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 2,5 \text{ g ChZT}/\text{g N}$ (Rysunek 4.52). Nieznaczna różnica w otrzymanych wynikach szybkości denitryfikacji wynika z braku efektu adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego.



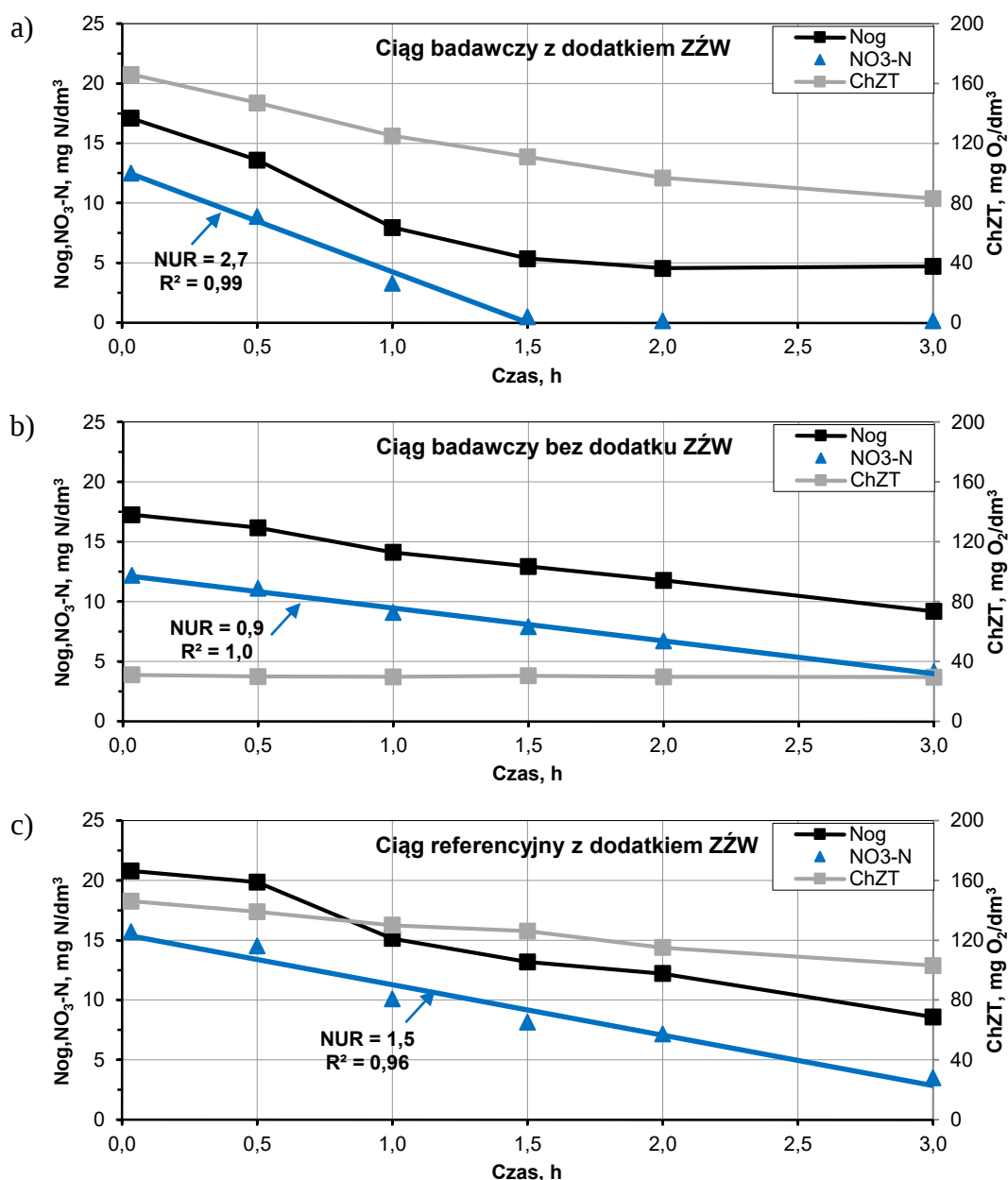
Rysunek 4.52 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w LOŚ w Poznaniu w 1 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW, c) osad z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW

Trzeci konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w 43 dobie badań z dozowaniem oleju fuzlowego w LOŚ w Poznaniu (Rysunek 4.53). Szybkość denitryfikacji = 2,2 mg N/(g smo·h) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 5,4$ g ChZT/ g N. W reaktorze z osadem z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW szybkość była mniejsza i wynosiła 1,4 mg N/(g smo·h) przy stosunku $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N} = 3,9$ g ChZT/ g N. Najniższą szybkość NUR otrzymano dla osadu z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW (1,0 mg N/(g smo·h)).



Rysunek 4.53 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w LOŚ w Poznaniu w 43 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW, c) osad z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW

Piąty konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji przeprowadzono w 97 dobie badań (Rysunek 4.54). Najwyższą wartość szybkości denitryfikacji 2,7 mg N/(g smo·h) otrzymano dla osadu z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego. Szybkość ta była o 60 % wyższa od szybkości otrzymanej na początku prowadzenia badań (NUR = 1,7 mg N/(g smo·h)). W reaktorze z osadem z ciągu referencyjnego szybkość NUR była znacznie mniejsza i wynosiła 1,5 mg N/(g smo·h). Szybkość denitryfikacji utrzymywała się na stabilnym poziomie w całym okresie badań. Najniższą szybkość NUR otrzymano dla osadu z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW (0,9 mg N/(g smo·h)).



Rysunek 4.54 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w 97 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW, c) osad z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW

5 PODSUMOWANIE

Badania kinetyczne procesu denitryfikacji w komorach osadu czynnego z dozowaniem zewnętrznego źródła węgla, obejmowały pomiar w skali laboratoryjnej oraz w skali pełnoteknicznej w trzech wybranych oczyszczalniach ścieków w Polsce. Podczas badań sprawdzano przydatność produktów odpadowych z produkcji alkoholu do intensyfikacji procesu biologicznej denitryfikacji w głównym ciągu oczyszczania. Podstawą weryfikacji przydatności analizowanych produktów odpadowych był ich wpływ na szybkość i efektywność procesu denitryfikacji, a także czas adaptacji. Dodatkowo uwzględniano wpływ dawkowania tych produktów na przyrost osadu czynnego. W badaniach adaptacji osadu do oleju fuzlowego w układzie przepływowym oraz badaniach w skali pełnoteknicznej sprawdzano efektywność i szybkość procesu denitryfikacji wraz z czasem adaptacji osadu do dawkowanego zewnętrznego źródła węgla.

W trakcie przeprowadzonych badań konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w skali laboratoryjnej i pełnoteknicznej, olej fuzlowy miał niewielki wpływ na akumulację $\text{NO}_2\text{-N}$ i $\text{PO}_4\text{-P}$, gdyż ich stężenia nie przekraczały odpowiednio $0,2 \text{ mg N/dm}^3$ i $0,4 \text{ mg P/dm}^3$. Dla porównania, w podobnych doświadczeniach z ściekami po oczyszczaniu mechanicznym, początkowe uwalnianie $\text{PO}_4\text{-P}$ było obserwowane aż do czasu, gdy łatwo rozkładalny substrat był obecny w ściekach. Gdy dodawanie oleju fuzlowego na początku fazy anoksydacyjnej było poprzedzone fazą beztlenową (osad czynny zmieszany był ze ściekami po oczyszczaniu mechanicznym), zakres szybkości denitryfikacji ($1,8 - 3,6 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$) był wyższy w porównaniu do testów bez dodatku oleju fuzlowego ($1,7 - 3,0 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$) w tym samym zakresie temperatur ($12 - 18^\circ\text{C}$). Jednocześnie nie zaobserwowano wyraźnego wpływu oleju fuzlowego na stężenie $\text{PO}_4\text{-P}$ w fazie anoksydacyjnej.

Badania w skali pełnoteknicznej z dozowaniem oleju fuzlowego do ciągu badawczego przeprowadzono w oczyszczalni ścieków w Gdyni i Poznaniu. Średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym oczyszczalni w Gdyni było niższe o około 1 g N/m^3 w porównaniu do ciągu referencyjnego. Obserwowane szybkości denitryfikacji w ciągu badawczym (z dozowaniem oleju fuzlowego) pozostawały na stałym poziomie $1,4 - 1,7 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ i były ok. 3 – 4 razy wyższe w porównaniu do szybkości denitryfikacji bez dodatku oleju fuzlowego podczas badań ($0,4 - 0,5 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$). Wyniki badań adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB oraz w skali pełnoteknicznej w Poznaniu wskazują, iż wymagany jest 2 – 3 tygodniowy okres adaptacji osadu umożliwiający osiągnięcie

wartości szybkości denitryfikacji ponad 2 mg N/(g smo·h). Stężenia NO₃-N w badaniach w układzie przepływowym JHB po wstępnej stabilizacji utrzymywały się w zakresie 7 – 10 mg N/dm³. Szybkość denitryfikacji wzrastała od początkowej wartości poniżej 2 mg N/(g smo·h), osiągając maksimum przekraczające 6 mg N/(g smo·h) w 50 dobie badań, a następnie ustabilizowała się. Wzrost ten można przypisać zarówno aklimatyzacji do oleju fuzlowego, jak również wzrostowi temperatury procesu (o ok. 6°C). Znacznie niższe szybkości NUR (ok. 2 mg N/(g smo·h)), zostały uzyskane w równoległych eksperymentach z niezaadoptowaną biomasą z bioreaktora w skali pełnotechnicznej. W oczyszczalni ścieków w Poznaniu, był również widoczny pozytywny efekt dozowania oleju fuzlowego do ciągu badawczego. W tych badaniach zaobserwowano wyraźny efekt adaptacji osadu do oleju fuzlowego. Na podstawie uzyskanych szybkości denitryfikacji stwierdzono, iż do osiągnięcia maksymalnej zdolności procesu potrzebny był 3-tygodniowy okres adaptacji osadu. Dla porównania podobne badania z dozowaniem oleju fuzlowego przeprowadzono w oczyszczalni ścieków „Ruptawa” w Jastrzębiu Zdroju [Mąkinia i wsp., 2013]. W badaniach tych zaobserwowano wzrost szybkości denitryfikacji od wartości początkowej 1,9 do 3,0 mg N/(g smo·h) po 14 dobach adaptacji osadu do oleju fuzlowego. Dla porównania szybkość denitryfikacji dla osadu bez dozowania oleju fuzlowego była ponad 3-krotnie niższa (0,8 mg N/(g smo·h)). W Tabeli 5.1 zestawiono szybkości denitryfikacji w badaniach z dodatkiem oleju fuzlowego w skali pełnotechnicznej w Gdyni, Poznaniu, Jastrzębiu Zdrój i Łodzi.

Tabela 5.1 Zestawienie szybkości denitryfikacji w badaniach z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla w skali pełnotechnicznej

Oczyszczalnia ścieków	Osad z ciągu badawczego NUR, mg N/(g smo·h)		Osad z ciągu referencyjnego NUR, mg N/(g smo·h)	
	Z dozowaniem ZŻW na początku testu	Bez dozowania ZŻW na początku testu	Z dozowaniem ZŻW na początku testu	Bez dozowania ZŻW na początku testu
<i>Olej fuzlowy</i>				
Gdynia	1,4 – 1,7	–	–	0,4 – 0,5
Poznań	1,7 – 2,7	0,7 – 1,0	1,3 – 1,5	–
Jastrzębie Zdrój	1,9 – 3,4	0,3 – 0,9	–	–
<i>Odciek z wywaru pogorzelnianego</i>				
Łódź	2,5 – 2,6	1,4 – 2,3	2,0 – 2,4	–

Porównując otrzymane wyniki badań adaptacji osadu do oleju fuzlowego w skali pełnotechnicznej do prezentowanych w literaturze można stwierdzić, iż jest to źródło węgla

wymagające stosunkowo niedługiego okresu adaptacji (2 – 3 tygodnie), w porównaniu np. do metanolu (ponad 3 tygodnie). Hallin i Pell [1998] prowadzili badania w pełnej skali w oczyszczalni ścieków komunalnych z dawkowaniem metanolu, efekt wzrostu szybkości denitryfikacji wymagał przynajmniej 50 dób adaptacji osadu do metanolu. Należy jeszcze podkreślić, iż metanol nie jest wykorzystywany przez bakterie PAO w przemianach fosforu [Cho i wsp., 2004]. Natomiast w badaniach prowadzonych przez Peng i wsp. [2007] okres adaptacji osadu do metanolu wynosił 40 dób. Wyniki pomiarów z dodatkiem metanolu przeprowadzone w laboratoryjnym układzie przepływowym oczyszczalni ścieków w Gdańsku [Swinarski i wsp., 2007, 2009] potwierdziły, że metanol nie może być wykorzystywany jako źródło węgla zewnętrznego przez osad niezaadaptowany do metanolu. Uzyskana szybkość denitryfikacji wyniosła $1,3 \pm 0,3 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ i była podobna jak w badaniach z endogennym źródłem węgla. Uzyskanie efektu adaptacji wymagało ponad 3-tygodniowego okresu zasilania układu metanolem. Przeprowadzono dwie serie pomiarowe otrzymując szybkości denitryfikacji dla osadu zaadaptowanego do metanolu na poziomie 4,5 – 6,2 mg N/(g smo·h). Po zatrzymaniu dozowania szybkości denitryfikacji stopniowo malały do wartości 2,3 – 2,9 mg N/(g smo·h). Wyższą szybkość denitryfikacji (3,2 mg N/(g smo·h)) w reaktorze laboratoryjnym SBR z osadem zaadaptowanym do metanolu, w porównaniu do omawianych wyników uzyskali Peng i wsp. [2007], jednak była ona spowodowana głównie stosunkowo wysoką temperaturą prowadzenia badań (20 – 22 °C).

Szybkości denitryfikacji uzyskane w badaniach w oczyszczalni ścieków w Gdyni i Poznaniu (1,4 – 2,7 mg N/(g smo·h)) są porównywalne do podawanych w literaturze szybkości w systemach osadu czynnego zasilanych alternatywnymi zewnętrznymi źródłami węgla (1,4 – 5,2 mg N/(g smo·h)) (Tabela 2.6). Szybkości te są również porównywalne do uzyskanych w badaniach z dozowaniem konwencjonalnych źródeł węgla, tj. metanolem, etanolem, kwasem octowym i glukozą), wynoszących 1,3 – 6,4 mg N/(g smo·h) (Tabela 2.5). Potwierdza to możliwość stosowania alternatywnych źródeł węgla w postaci oleju fuzlowego jako źródła węgla dla poprawy szybkości i efektywności procesu denitryfikacji.

Dodatek oleju fuzlowego do ciągu badawczego poprawiał szybkość i efektywność denitryfikacji, a w efekcie prowadził do zmniejszenia stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$ w reaktorze w skali pełnotechnicznej. Średnie stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w ciągu badawczym w okresie prowadzonych badań w Gdyni i Poznaniu było niższe o około 1 – 2 mg N/dm³ w porównaniu do średniego stężenia w równoległym ciągu referencyjnym. Wyniki szybkości denitryfikacji otrzymane w badaniach w oczyszczalni ścieków w Gdyni są niższe niż w oczyszczalni ścieków w Poznaniu. Ponadto

szybkości otrzymane w badaniach w laboratoryjnym układzie przepływowym JHB (1,8 – 6,4 mg N/(g smo·h)) są znacznie wyższe od szybkości otrzymanych w bioreaktorach w skali pełnoteknicznej. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, iż efekt dozowania oleju fuzlowego był inny w każdym z przypadków. Może to sugerować inny poziom adaptacji osadu do oleju fuzlowego i wskazywać na znaczenie składu ścieków dopływających do oczyszczalni. Ponadto szybkości denitryfikacji w badanych bioreaktorach w skali pełnoteknicznej były znacznie niższe w porównaniu z wartościami zaobserwowanymi w laboratoryjnym układzie przepływowym JHB. Może to być spowodowane niższymi dawkami oleju fuzlowego, niższą temperaturą procesu i bardziej skomplikowaną konfiguracją procesu, które spowodowały mniej efektywne wykorzystanie oleju fuzlowego dla procesu denitryfikacji w badaniach w skali pełnoteknicznej.

Adaptację osadu do oleju fuzlowego w oczyszczalni ścieków w Poznaniu oraz w laboratoryjnym układzie przepływowym JHB opisano odpowiednimi funkcjami:

$$NUR = 1,70 \cdot t^{0,08} \quad (R^2 = 0,74) \text{ oczyszczalnia Poznań} \quad (5-1)$$

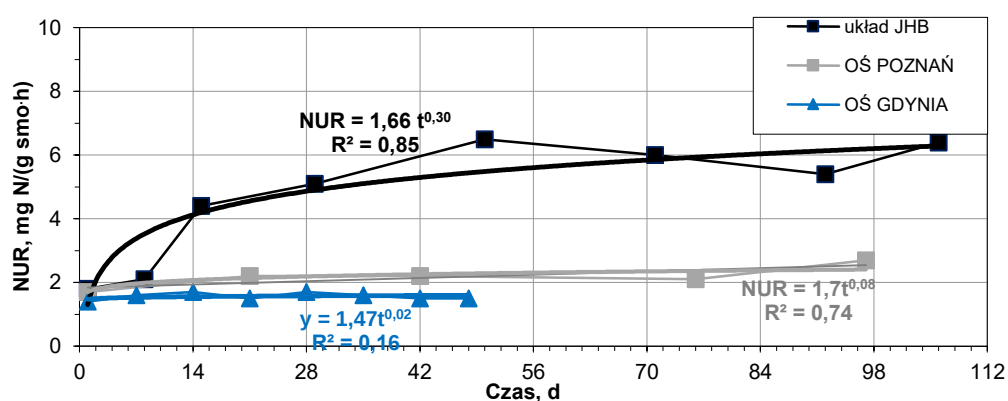
$$NUR = 1,47 \cdot t^{0,02} \quad (R^2 = 0,16) \text{ oczyszczalnia Gdynia} \quad (5-2)$$

$$NUR = 1,66 \cdot t^{0,30} \quad (R^2 = 0,85) \text{ układ przepływowy JHB} \quad (5-3)$$

gdzie:

t – czas adaptacji osadu [d].

Powyższe funkcje opisujące wykresy mają podobne stałe określające czas adaptacji, natomiast znacznie zróżnicowane wykładniki (porządkowe szybkości procesu), co przedstawiono na Rysunku 5.1.



Rysunek 5.1 Podsumowanie wyników badań adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego trakcie badań w laboratoryjnym układzie przepływowym JHB oraz w skali pełnoteknicznej (Gdynia i Poznań)

Badania z odciekiem z wywaru pogorzelnianego wykonano w ramach serii badań laboratoryjnych w reaktorze nieprzepływowym (testy jednofazowe) oraz w badaniach w skali

pełnoteknicznej w oczyszczalni ścieków w Łodzi. Dozowanie odcieku pogorzelnianego w trakcie badań powodowało natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji. Można więc stwierdzić, iż jest to źródło węgla nie wymagające adaptacji osadu. Odcieki z odwadniania wywaru pogorzelnianego mogą jednak charakteryzować się zmiennością składu, która wynika z charakteru bieżącej produkcji. Może to negatywnie wpływać na wyznaczenie optymalnej dawki tego typu zewnętrznego źródła węgla. Jest to jednak typowy problem dla alternatywnych źródeł węgla. Dodatkową zaletą odcieku z wywaru jest nieodpłatny dostęp do tego źródła. Należy jednak zwrócić uwagę na znaczne koszty transportu, ze względu na stosunkowo niskie ChZT ($59\,700 (\pm 13\,260) \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$).

Ze względu na stabilny skład chemiczny oleju fuzlowego, stosunkowo niedługi okres adaptacji osadu czynnego (2 - 3 tygodnie) oraz wpływ na poprawę szybkości procesu denitryfikacji w stopniu porównywalnym do etanolu, olej fuzlowy można stosować dla wspomagania procesu denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Ten rodzaj alternatywnego źródła węgla organicznego może podwyższać szybkość i efektywność procesu denitryfikacji bez konieczności istotnej modernizacji bioreaktorów. Dodatkową zaletą oleju fuzlowego są niskie koszty zakupu ($0,2 - 1 \text{ zł}/\text{dm}^3$) w porównaniu do metanolu ($4 \text{ zł}/\text{dm}^3$) i etanolu ($100 \text{ zł}/\text{dm}^3$) oraz wyższe stężenia związków organicznych wyrażonych ChZT ($1\,700\,000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$) w porównaniu do metanolu ($1\,188\,000 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Podczas badań w skali pełnoteknicznej w Gdyni i Poznaniu, olej fuzlowy dozowano w objętości ok. $400 \text{ dm}^3/\text{d}$. Szacowane koszty dozowania oleju fuzlowego, metanolu i etanolu wynosiłyby w tym przypadku odpowiednio $400 \text{ zł}/\text{d}$ (maksymalnie), $1\,600 \text{ zł}/\text{d}$ i $40\,000 \text{ zł}/\text{d}$.

6 WNIOSKI

1. Zastosowanie w komunalnych oczyszczalniach ścieków alternatywnych źródeł węgla zewnętrznego w postaci produktów odpadowych z produkcji alkoholu może spowodować istotny wzrost szybkości i efektywności procesu denitryfikacji, bez znacznego wpływu na proces anoksydacyjnego poboru fosforanów.
2. Średnia wartość szybkości denitryfikacji dla oleju fuzlowego $1,3 (\pm 0,6) \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$ jest zbliżona do szybkości denitryfikacji dla frakcji wolnorozkładalnej w ściekach oczyszczonych mechanicznie $1,3 (\pm 0,4) \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Szybkość denitryfikacji w badaniach z dodatkiem oleju fuzlowego jest silnie uzależniona od temperatury, gdyż współczynnik temperaturowy Arrheniusa dla tego procesu wynosił $\theta = 1.15$.
3. Współczynnik przyrostu osadu w warunkach tlenowych dla oleju fuzlowego i alkoholu rektyfikowanego był wyższy odpowiednio o 7% i 10%, w porównaniu do ścieków oczyszczonych mechanicznie. Podczas eksploatacji oczyszczalni ścieków należy więc uwzględnić dodatkowe koszty zagospodarowania większej ilości powstającego osadu nadmiernego.
4. Zaobserwowano pozytywny efekt adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego. 2-tygodniowy okres adaptacji w układzie przepływowym JHB powodował wzrost szybkości denitryfikacji do $5,1 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$, natomiast w skali pełnotechnicznej do $2,2 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$. Dodatek oleju fuzlowego do ciągu badawczego poprawiał proces denitryfikacji i zmniejszał stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w odpływie o około $1,2 \text{ mg N/dm}^3$ w porównaniu do ciągu referencyjnego.
5. Dla odcieku z wywaru pogorzelnianego nie jest wymagany okres adaptacji osadu, gdyż ich dozowanie powodowało natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji. Uzyskano również porównywalne wartości szybkości denitryfikacji dla osadu z ciągu badawczego ($2,5 - 2,6 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$) i ciągu referencyjnego ($2,0 - 2,4 \text{ mg N/(g smo}\cdot\text{h)}$).
6. Stosowanie alternatywnych źródeł węgla pozwala na zredukowanie kosztów eksploatacyjnych oczyszczalni, ponieważ olej fuzlowy jest ponad 4-krotnie tańszym źródłem węgla w porównaniu do metanolu.

7 BIBLIOGRAFIA

- Aesøy, A., Ødegaard, H., Bach, K., Hamon, M. (1997). Denitrification in a packed bed biofilm reactor (Biofor) - Experiments with different carbon sources. *Water Res.*, 32 (5) , 1463-1470.
- APHA. (1995). Standard methods for examination of water and wastewater. 18th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Bailey, W., Tesfaye, A., Dakita, J., McGrath, M., Daigger, G., Benjamin, A., i inni. (1998). Large-scale nitrogen removal demonstration at the Blue Plains WWTP using post-denitrification with methanol. *Water Sci. Technol.*, 38 (1) , 79-86.
- Bernet, N., Habouzit, F., Moletta, R. (1996). Use of an industrial effluent as a carbon source for denitrification of a high-strength wastewater. *Appl. Microbiol. Biot.*, 46 , 92-97.
- Bever, J., Stein, A., Teichmann, H. (1997). *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków. Eliminacja azotu i fosforu, sedimentacja i filtracja. Wydanie I.* Bydgoszcz: Oficyna wydawnicza Projprzem-Eko.
- Bilanovic, D., Battistoni, P., Cecchi, F., Pavan, P., Mataalvarez, J. (1999). Denitrification under high nitrate concentration and alternating anoxic conditions. *Water Res.*, 33 (15) , 3311-3320.
- Budzisz, G. (2012). Test techniczny z zastosowaniem preparatu KEM-DN jako zewnętrznego źródła węgla do poprawy procesu denitryfikacji w bioreaktorach Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Częstochowie. *Forum Eksploatatora*, 3 (60) , 50-51.
- Cappai, G., Carucci, A., 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., Vicent, T., Lafuente, F. (2003). Influence of temperature on denitrification of an industrial. *Water SA*, 29(1) , 11-16.
- Chen, Y., Chen, Y.-S., Xu, Q., Zhou, Q., Gu, G. (2005). Comparison between acclimated and unacclimated biomass. *Process Biochem.*, 40 , 723-732.
- Cherchi, C., Onnis-Hayden, A., Shawabkeh, I., Gu, A. (2009). Implication of Utilizing Different Carbon Sources For Denitrification in Wastewater Treatments. *Water Environ. Res.*, 81(8) , 788-799.
- Chevron, F., Defives, C., Dubourguier, H. C. (1997). Denitrification of High Nitrate and Ammonia Waters Using Fixed-Biofilms Reactors on Natural Supports. *Environ. Technol.*, 18(2) , 171-178.
- Choi, E., Rhu, D., Yun, Z., Lee, E. (1998). Temperature effects on biological nutrient removal system with weak municipal wastewater. *Water Sci. Technol.*, 37(9) , 219-226.
- Chua, A., Takabatake, H., Satoh, H., Mino, T. (2003). Production of polyhydroxyalkanoates (PHA) by activated sludge treating municipal wastewater: effect of pH, sludge retention time (SRT) and acetate concentration in influent. *Water Res.*, 37 , 3602-3611.
- Cyplik, P., Juzwa, W., Marecik, R., Powierska-Czarny, J., Piotrowska-Cyplik, A., Czarny, J., i inni. (2013). Denitrification of industrial wastewater: Influence of glycerol addition on

- metabolic activity and community shifts in a microbial consortium. *Chemosphere*, 93(11), 2823-2831.
- Czerwionka, K., Mąkinia, J., Kaszubowska, M., Majtacz, J., Angowski, M. (2012). Distillery wastes as external carbon sources for denitrification in municipal wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.*, 65 (9), 1583-1590.
- Czewionka, K., Mąkinia, J. (2009). Charakterystyka i pochodzenie rozpuszczonego i koloidalnego azotu organicznego w odpływach z komunalnych oczyszczalni ścieków. *MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERIA ŚRODOWISKA POLSKIEJ AKADEMII NAUK* (61), (29-39). Lublin, 2009.
- De Lucas, A., Rodríguez, L., Villasenor, J., Fernandez, F. J. (2005). Denitrification potential of industrial wastewaters. *Water Res.*, 39, 3715-3726.
- Dircks, K., Pind, P., Mosbaek, H., Henze, M. (1999). Yield determination by respirometry – The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. *Water SA*, 25, str. 69–74.
- Dobiegała, E. (2011). Rozbudowa i przebudowa GOŚ „Dębogórze” k. Gdyni do przepustowości 550 000 RLM. *Forum Eksploatatora* 1(52), 44-48.
- Dold, P., Takács, I., Mokhayeri, Y., Nichols, A., Hinojosa, J., Riffat, R., i inni. (2008). Denitrification with Carbon Addition—Kinetic Consideratio. *Water Environ. Res.*, 80 (5), 417-427.
- Drewnowski, J. (2014). The impact of slowly biodegradable organic compounds on the oxygen uptake rate in activated sludge systems. *Water Sci. Technol.*, 1136 - 1144.
- Dz. U. z 2014 r. poz.1800. (16 grudnia 2014). *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi.*
- Eilersen, A., Henze, M., Kloft, L. (1995). Effect of volatile fatty acids and trimethylamine on denitrification in activated sludge. *Water Res.*, 29 (5), 1259-1266.
- Elefsiniotis, P., Li, D. (2006). The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. *Biochem. Eng. J.*, 28, 148-155.
- Fajardo, C., Mora, M., Fernandez, I., Mosquera-Corral, A., Campos, J., Mendez, R. (2014). Cross effect of temperature, pH and free ammonia on autotrophic denitrification process with sulphide as electron donor. *Chemosphere*, 97, 10-15.
- Fernández, F. J., Castro, M. C., Villasenor, J., Rodriguez, L. (2011). Agro-food wastewaters as external carbon source to enhance biological phosphorus removal. *Chem. Eng. J.*, 166, 559-567.
- Fernández-Nava, Y., Marañón, E., S. J., Castrillón, L. (2010). Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative. *J. Hazard. Mater.*, 173, 682–688.
- Filipe, C., Daigger, G., Grady, C. (2001). PH as a key factor in the competition between glycogen-accumulating organisms and phosphorus accumulating organisms. *Water Environ. Res.*, 73(2), 223-232.
- Gauntlett, R., Craft, D. (1978). *Biological removal of nitrate from river water*. Stevenage Laboratory.
- Głodek, J. (2014). Ocena możliwości wykorzystania wybranych ścieków przemysłowych jako źródło węgla organicznego dla denitryfikacji. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 24-27.

- Gong, L., Huo, M., Yang, Q., Li, J., Ma, B., Zhu, R., i inni. (2013). Performance of heterotrophic partial denitrification under feast-famine. *Bioresource Technol.*, 133 , 263-269.
- Gu, A., Onnis-Hayden, A. (2010). Protocol to evaluate alternative external carbon sources for denitrification at Full-scale wastewater treatment plant. *Report no NUTR1R06b. WERF, Alexandria (USA)* .
- Hagman, M., Nielsen, J., Jansen, C. (2008). Mixed carbon sources for nitrate reduction in activated sludge-identification of bacteria and process activity studies. *Water Res.*, 42 , 1539– 1546.
- Hallin, S., Pell, M. (1998). Metabolic properties of denitrifying bacteria adapting to methanol and ethanol in activated sludge. *Water Res.*, 32(1) , 13-18.
- Hasselblad, S., Hallin, S. (1998). Intermittent addition of external carbon to enhance denitrification in activated sludge. *Water Sci. Technol.*, 37(9) , 227-233.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Wentzel, M., Marais, G., van Loosdrecht, M. (1999). Activated Sludge Model No. 2d, ASM2D. *Water Sci. Technol.*, 39(1) , 165-182.
- Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E. (1995). *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Springer.
- Hiszpańska, A., Małek, R., Apolinarski, M. (2001). Badania wpływu wstępnego odgazowania wody na usuwanie azotanów w procesie denitryfikacji siarkowej. *Ochrona Środowiska* 83(4) , 41-43.
- Janczukowicz, W., Rodziejewicz, J., Filikowska, U. (2011). Wpływ lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) na szybkość uwalniania i wiązania fosforanów w reaktorze typu SBR. *Inżynieria Ekologiczna*, 24 , 64-73.
- Jarosiewicz, A. (2007). Procesy samooczyszczania w ekosystemach rzecznych. *Śląskie Prace Biologiczne*, 4 , 24-41.
- Jaroszyński, T., Gruszecka, K., Dymaczewski, Z. (1999). Badania pilotowe na centralnej oczyszczalni ścieków dla aglomeracji poznańskiej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 7 , 259-263.
- Jasina, D. (2010). Program optymalizacji koagulacji w Polsce. *Technologia Wody*, 5 (07) , 16-17.
- Jędrzejewski, C. (2009). Zakończenie inwestycji, Rozbudowa i przebudowa oczyszczalni ścieków „Dębogórze”. *Forum Eksploatatora*, 6 (45) , 26-27.
- Jucherski, A., Nastawy, M. (2012). Efektywność usuwania azotu ze ścieków bytowych w zraszanych złożach keramzytowych o różnym obciążeniu hydraulicznym i różnym ładunku substratu organicznego. *Problemy Inżynierii Rolniczej PI 2012 (X-XII)* , 171-181.
- Kajak, Z. (2001). *Hydrobiologia-limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Warszawa: Wyd. Naukowe PWN.
- Kalinowska, E. (2006). Zewnętrzne źródło węgla do denitryfikacji – cd. *Forum Eksploatatora*, 5 (26) , 16-17.
- Kalinowska, E. (2006). Zewnętrzne źródło węgla do denitryfikacji. *Forum Eksploatatora*, 3 (24) , 41-42.

- Kargi, F., Uygur, A., Baskaya, H. (2005). Phosphate uptake and release rates with different carbon sources in biological nutrient removal using a SBR. *J. Environ. Manage.*, 76 , 71-75.
- Kern-Jespersen, J. P., Henze, M. (1993). Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. *Water Res.*, 27 (4) , 617-624.
- Kesseru, P., Kiss, I., Bihari, Z., Polyak, B. (2002). Investigation of the denitrification activity of immobilized *Pseudomonas butanovora* cells in the presence of different organic substrates. *Water Res.*, 36 , 1565-1571.
- Klaczynski, E. (2013). Oczyszczalnia ścieków - proces defosfatacji. *Wodociągi - Kanalizacja*, 6 (112) , 34-36.
- Klaczynski, E. (2013). Oczyszczalnia ścieków - wpływ lotnych kwasów tłuszczowych. *Wodociągi - Kanalizacja*, 3 (109) , 36-39.
- Klimiuk, E., Pokój, T. (2008). Produkcja polihydroksykwasów z osadu czynnego. *Biotechnologia*, 3 (82) , 9-27.
- Komorowska, M., Meicherek, H. (2003). Wpływ wewnętrznego źródła węgla na proces biologicznego usuwania fosforu ze ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 6/2013 , 225-230.
- Kosińska, K. (2005). Testy biochemiczne jako narzędzie oceny procesów biologicznego oczyszczania ścieków. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 28 , 25-40.
- Krzanowski, S., 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.
- Kuba, T., Smolders, G., van Loosdrecht, M., Heijnen, J. J. (1993). Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic Sequencing Batch Reactor. *Water Sci. Technol.*, 27 (5-6) , 241-252.
- Kuba, T., Wachtmeister, A., van Loosdrecht, M. C., Heijnen, J. J. (1994). Effect of nitrate on phosphorus release in biological phosphorus removal systems. *Water Sci. Technol.*, 30 (6) , 263-269.
- Kujawa, K., Klapwijk, B. (1999). A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch tests. *Water Res.*, 33 (10) , 2291-2300.
- Kulikowska, D., Drzewicki, A., Tomczykowska, M. (2009). Intensyfikacja procesu denitryfikacji ścieków na przykładzie oczyszczalni w Tyrowie. *Czasopismo Techniczne. Środowisko*, R. 106, z. 3-Ś , 111-120.
- Kurbiel, J., Żeglin, K., Rybicki, S. (1994). *Współczesne kierunki i rozwiązania w technologii usuwania związków biogenych*. OPeGieKa.
- Lee, D. S., Jeon, C. O., Park, J. M. (2001). Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system. *Water Res.*, 35 (16) , 3968-3976.
- Lee, N. M., Welander, T. (1996). The effect of different carbon sources on respiratory denitryfication in biological wastewater treatment. *J. Ferment. Bioeng.*, 82 (3) , 277-285.

- Li, C., Cao, J., Rend, H., Li, Y., Tang, S. (2015). Comparison on kinetics and microbial community among denitrification process fed by different kinds of volatile fatty acids. *Process Biochem.* 50 (2015) , 447–455.
- Liu, W.-T., Mino, T., Nakamura, K., Matsuo, T. (1994). Role of glycogen in acetate uptake and polyhydroxyalkanoate synthesis in anaerobic-aerobic activated sludge with a minimized polyphosphate content. *J. Ferment, Bioeng.*, 77 (5) , 535-540.
- Lopez-Vazquez, C., Kubare, M., Saroj, D., Chikamba, C., Schwarz, J., Daims, H., i inni. (2014). Thermophilic biological nitrogen removal in industrial wastewater treatment. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 98(2) , 945 - 956.
- Louzeiro, N., Mavinic, D., Oldham, W., Meisen, A., Gardber, I. (2002). Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full sequencing batch reactor. *Water Res.*, 36 , 2721-273.
- Lu, H., Chandran, K. (2010). Factors promoting emissions of nitrous oxide and nitric oxide from denitrifying sequencing batch reactors operated with methanol and ethanol as electron donors. *Biotechnol. Bioeng.*, 106 (3) , 390-398.
- MacDonald, D. (1990). Denitrification by fluidized biofilm reactor. *Water Sci. Technol.*, 22 , 451-462.
- Majtacz, J. (2015). *Ocena badań kinetycznych procesu usuwania azotu z odcieków w procesie nityfikacji–denityfikacji w reaktorze typu SBR*. Gdańsk.
- Mamais, D., Jenkins, D., Prrr, P. (1993). A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.*, 27 (1) , 195-197.
- Mąkinia, J., Czerwionka, K., Darul, H. (2013). Dawkowanie odpadów z produkcji alkoholu dla poprawy efektywności denityfikacji i bilansu energetycznego w oczyszczalni ścieków „RUPTAWA” w Jastrzębiu Zdrój. *Forum Eksploatatora*, nr 3/2013 (66) , 38-42.
- Mąkinia, J., Czerwionka, K., Kaszubowska, M., 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., Oleszkiewicz, J., Kulbat, E., Fudala-Książek, S. (2011). A distillery by-product as an external carbon source for enhancing denitrification in mainstream and sidestream treatment processes. *Water Sci. Technol.*, 64 (10) , 2072-2079.
- Mąkinia, J., Drewnowski, J., Swinarski, M., Czerwionka, K., Kraszevska, M., Majtacz, J. (2010). Wewnętrzne i zewnętrzne źródła węgla dla wspomaganie efektywności procesu denityfikacji. *Inżynieria Morska i Geotechnika*, 2/2010 , 125-135.
- Meinhold, J., Arnold, E., Isaacs, S. (1999). Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge. *Water Res.*, 33 (8) , 1871-1883.
- Miksch, K., Sikora, J. (2010). *Biotechnologia ścieków*. Warszawa: Wyd. Naukowe PWN.
- Min, K., Park, K.-S., Jung, Y.-J., Khan, A. R. (2002). Acidogenic Fermentation: Utilization of Wasted Sludge as a Carbon Source in the Denitrification Process. *Environ. Technol.*, 23 (3) , 293-302.
- Modin, O., Fukushi, K., Yamamoto, K. (2007). Denitrification with methane as external carbon source. *Water Res.*, 41 , 2726-2738.

- Mokhayeri, Y., Nichols, A., Murthy, S., Riffat, R., Dold, R., Takacs, I. (2006). Examining the Influence of Substrates and Temperature on Maximum Specific Growth Rate of Denitrifiers. *Water Sci. Technol.*, 54(8) , 155-162.
- Monteith, H. D., Bridle, T. R., Suthon, P. M. (1980). Industrial waste carbon sources for biological denitrification. *Prog. Water Technol.*, 12 (6) , 127-141.
- Morgan-Sagastume, F., Larsen, P., Nielsen, J., Nielsen, P. (2008). Characterization of the loosely attached fraction of activated sludge bacteria. *Water Res.*, 42 (4-5) , 843-854.
- Morgan-Sagastume, F., Nielsen, J., Nielsen, P. (2008). Substrate-dependent denitrification of abundant probe-defined denitrifying bacteria in activated sludge. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 66 , 447-461.
- Naidoo, V., Buckley, C. A. (1998). Characterisation of wastewater and activated sludge from European municipal wastewater treatment plants using the nur test. *Water Sci. Technol.*, 38 (1) , 303-310.
- Nichols, A., Hinojosa, J., Riffat, R., Dold, P., Takacs, I., Bott, C., i inni. (2007). Maximum Methanol-utilizer Growth Rate Impact of Temperature on Denitrification. *Proceedings of WEF 74th ACE*. San Diego, CA.
- Nyberg, U., Andersson, B., Aspegren, H. (1996). Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal. *Water Sci. Technol.*, 33 (12) , 109-116.
- Obaja, D., Mace, S., Mata-Alvarez, J. (2005). Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. *Bioresource Technol.*, 96 (1) , 7-14.
- Oh, J., Silverstein, J. S. (1999). Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Water Res.*, 33 (8) , 1925-1937.
- Orhon, D., Genceli, E. A., Sozen, S. (2000). Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters. *Water SA*, 26 (1) , 43-50.
- Orhon, D., Yildiz, G., Ubay, Cokgor, E., Sozen, S. (1995). Respirometric evaluation of the biodegradability of confectionary wastewaters. *Water Sci. Technol.*, 32 (12) , 11-19.
- Patel, J., Nakhla, G. (2006). Interaction of denitrification and P removal in anoxic P removal systems. *Desalination*, 201 (1-3) , 82-99.
- Peng, Y., Ma, Y., Wang, S. (2007). Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process. *J. Environ. Sci.*, 19 , 284-289.
- Prentice, M. (2007). Experience with Corn Syrup for Enhanced Denitrification at the Henrico County WRF. *2nd External Carbon Source WERF*. Washington, D.C.
- Prentice, M. (2007). Sweetening Up the Process: Experience with Corn Syrup for Enhanced. *2nd External Carbon Source WERF*. Washington.
- Puig, S., Coma, M., Monclus, H., van Loosdrecht, M., Colprim, J., Balaguer, M. (2008). Selection between alcohols and volatile fatty acids as external carbon sources for EBPR. *Water Res.*, 42 , 557-566.
- Puig, S., Coma, M., van Loosdrecht, M., Colprim, J., Balaguer, M. (2007). Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor using ethanol as carbon source. *J. Chem. Technol. Biot.*, 82 , 898-904.
- Purtschert, I., Siegrist, H., Gujer, W. (1996). Enhanced denitrification with methanol at WWTP Zürich-Werdhölzli. *Water Sci. Technol.*, 33 (12) , 117-126.

- Randall, A., Benefield, L., Hill, W. (1997). Induction of phosphorus removal in an enhanced biological phosphorus removal bacterial population. *Water Res.*, 31(11), 2869–2877.
- Randall, A., Benefield, L., Hill, W., Nicol, J., Boman, G., Jing, S. (1997). The effect volatile fatty acids on enhanced biological phosphorus removal and population structure in anaerobic/aerobic sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Technol.*, 35, 153-160.
- Ratkowsky, D., Lowry, R., McMeekin, T., Stokes, A., Chandler, R. (1983). Model for Bacterial Culture Growth Rate Throughout the. *J. Bacteriol.*, 154(3), 1222-1226.
- Rodgers, M., Zhan, X.-M. (2004). Biological nitrogen removal using a vertically moving biofilm system. *Bioresource Technol.*, 93, 313-319.
- Rodriguez, L., Villasen, J., Fernandez, F. (2007). Use of agro-food wastewaters for the optimisation of the denitrification process. *Water Sci. Technol.*, 55(10), 63 - 70.
- Rodríguez, L., Villaseñor, J., Buendía, I., Fernández, F. (2007). Re-use of winery wastewaters for biological nutrient removal. *Water Sci. Technol.*, 56 (2), 95-102.
- Rozporządzenie, M. Ś. (18 grudnia 2014). w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- Sadecka, Z. (2010). *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Warszawa: Wyd. Seidel - Przywecki.
- Sadecka, Z., Mazurkiewicz, M. (2011). Warunki procesu denitryfikacji na przykładzie oczyszczalni w Kostrzynie nad Odrą. *Uniwersytet Zielonogórski, Zeszyty Naukowe*, 142, 35-43.
- Sadecka, Z., Płuciennik-Koropczuk, E., Sieciechowicz, A. (2011). Frakcje ChZT ścieków w modelach biokinetycznych. *Forum Eksploatatora*, nr 3/2011 (54), 72-77.
- Sage, M., Daufin, G., Gesan-Guiziou, G. (2006). Denitrification potential and rates of complex carbon source from dairy effluents in activated sludge system. *Water Res.*, 40, 2747-2755.
- Schuch, R., Gensicke, R., Merkel, K., Winter, J. (2000). Nitrogen and DOC removal from wastewater streams of the metal-working industry. *Water Res.*, 34 (1), 295-303.
- Sedlak, R. (1991). *Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: principles and practice*. Soap and Detergent Association.
- Sin, G., Malisse, K., Vanrolleghem, P. A. (2003). An integrated sensor for the monitoring of aerobic and anoxic activated sludge activities in biological nitrogen removal plants. *Water Sci. Technol.*, 47 (2), 141-148.
- Sison, N., Hanaki, K., Matsuo, T. (1995). High loading denitrification by biological activated carbon process. *Water Res.*, 29 (12), 2776-2779.
- Sollfrank, U., Gujer, W. (1990). Characterisation of domestic wastewater for mathematical modelling of the activated sludge process. *Water Sci. Technol.*, 23 (4-6), 1057-1066.
- Swinarski, M. (2011). *The effect of external carbon sources on enhancing the denitrification process in activated sludge systems*.
- Swinarski, M., Mąkinia, J., Czerwionka, K., Chrzanowska, M. (2009b). Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the “Wschod” WWTP in Gdansk (Poland). *Water Sci. Technol.*, 59 (1), 57-64.

- Swinarski, M., Mąkinia, J., Czerwionka, K., Chrzanowska, M., Drewnowski, J. (2009a). Comparison of the effects of conventional and alternative external carbon sources for enhancing the denitrification process. *Water Environ. Res.*, 81 , 896-906.
- Szewczyk, K. (2005). *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Warszawa: Wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- Takai, T., Hirata, A., Yamauchi, K., Inamori, Y. (1997). Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification-denitrification activity in small-scale anaerobic-aerobic recirculation biofilm process. *Water Sci. Technol.*, 35 (6) , 101-108.
- Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R., Burton, F. (2014). *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery*. New York: McGraw-Hill Education.
- Trela, J. (2000). *Intensyfikacja biologicznego usuwania azotu w dwufazowym procesie osadu czynnego ze wstępną denitryfikacją*. Kraków.
- USEPA. (2010). Nutrient Control Design Manual. *EPA/600/R-10/100, United States Environmental Protection Agency* . Cincinnati, Ohio.
- van Haandel, A., Ekama, G., Marais, G. (1981). The activated sludge process - single sludge denitrification. *Water Res.*, 15 , 1135-1152.
- Wang, Y., Pan, M., Yan, M., Peng, Y., Wang, S. (2007). Characteristics of anoxic phosphorus removal in sequence batch reactor. *J. Environ. Sci.*, 19 , 776-782.
- Wu, W., Yang, L., Wang, J. (2013). Denitrification using PBS as carbon source and biofilm support in a packed-bed bioreactor. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 20 (1) , 333-339.
- Yang, X., Wang, S., Zhou, L. (2012). Effect of carbon source, C/N ratio, nitrate and dissolved oxygen concentration on nitrite and ammonium production from denitrification process by *Pseudomonas stutzeri* D6. *Bioresource Technol.*, 104 , 65-72.
- Yuan, Q., Oleszkiewicz, J. (2008). Interaction between denitrification and phosphorus removal in a nutrient removing SBR system. *Proceedings of the 81st Annual WEF Technical Exhibition and Conference WEFTEC'08, [CD-Rom]*. Chicago (USA).
- Zala, S., Nerurkar, A., Desai, A., Ayyer, J., Akolkar, V. (1999). Biotreatment of nitrate-rich industrial effluent by suspended bacterial growth. *Biotechnol. Lett.*, 21 , 481-485.
- Zborowska, E., Muszyński, A., Łebkowska, M., Podedwora, J., Żubrowska-Sudoł, M. (2010). Badania składu jakościowego bakterii występujących w osadzie czynnym akumulującym polifosforany. *Ochrona Środowiska*, 32 (2) , 9-14.
- Zhang, L., Zhang, S., Wang, S., Wu, C., Chen, Y., Wang, Y., i inni. (2013). Enhanced biological nutrient removal in a simultaneous fermentation, denitrification and phosphate removal reactor using primary sludge as internal carbon source. *Chemosphere*, 91 , 635-640.

8 SPIS SYMBOLI

$(\text{NH}_3\text{-N})_e$	– stężenie $\text{NH}_3\text{-N}$ na odpływie z układu [$\text{g NH}_3\text{-N/m}^3$]
$(\text{NH}_3\text{-N})_o$	– stężenie $\text{NH}_3\text{-N}$ na dopływie do układu [$\text{g NH}_3\text{-N/m}^3$]
$(\text{NO}_3\text{-N})_e$	– stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ na odpływie z układu [$\text{g NO}_3\text{-N/m}^3$]
$\mu_{H,\max}$	– maksymalna szybkość wzrostu bakterii denitryfikacyjnych [$\text{g smo}/(\text{g smo} \cdot \text{d})$]
BZT_5	– stężenie związków organicznych wyrażonych w BZT_5 [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]
C	– stężenie węgla organicznego [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]
ChZT	– stężenie związków organicznych wyrażonych ChZT [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]
ChZT_t	– stężenie ChZT w czasie t [$\text{mg ChZT}/\text{dm}^3$]
K_{NO_2}	– stała nasycenia dla azotu azotynowego [$\text{g NO}_2\text{-N}/\text{m}^3$]
K_{NO_3}	– stała nasycenia dla azotu azotanowego [$\text{g NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$]
$K_{\text{O},\text{H}}$	– stała nasycenia dla tlenu rozpuszczonego [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]
K_{O_2}	– stała saturacji tlenu [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]
K_s	– stała nasycenia dla zewnętrznego źródła węgla (substancji organicznych) w procesie denitryfikacji [$\text{g O}_2/\text{m}^3$]
N	– stężenie związków azotu [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
N_2	– stężenie azotu gazowego [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
N_2O	– stężenie dwutlenku azotu [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
$\text{NH}_4\text{-N}$	– stężenie azotu amonowego [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
$\text{NO}_2\text{-N}$	– stężenie azotu azotynowego [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
$\text{NO}_3\text{-N}$	– stężenie azotu azotanowego [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
N_{og}	– stężenie azotu ogólnego [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
O_2	– stężenie rozpuszczonego tlenu [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
OUR_{net}	– szybkość poboru tlenu netto (bez endogennej respiracji) [$\text{mg O}_2/(\text{dm}^3 \cdot \text{h})$]
$\text{PO}_4\text{-P}$	– stężenie fosforu fosforanowego [$\text{mg P}/\text{dm}^3$]
P_{og}	– stężenie fosforu ogólnego [$\text{mg N}/\text{dm}^3$]
Q_{sc}	– stężenie dopływających ścieków
r_{DN}	– szybkość przyrostu bakterii denitryfikacyjnych [$\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$]
$r_{\text{DN}(20^\circ\text{C})}$	– szybkość denitryfikacji w temperaturze 20°C [$\text{g N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$]
$r_{\text{DN}(T)}$	– szybkość denitryfikacji w temperaturze T [$\text{g N}/(\text{g smo} \cdot \text{h})$]
$r_{\text{DN},\text{NO}_2}$	– szybkość denitryfikacji (redukcji azotu azotynowego) przez bakterie denitryfikacyjne wykorzystujące $\text{NO}_3\text{-N}$ jako akceptor elektronów [$\text{g N}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$]

r_{DN,NO_3}	– szybkość denitryfikacji (redukcji azotu azotanowego) przez bakterie denitryfikacyjne wykorzystujące NO_3-N jako akceptor elektronów [$g\ N/m^3 \cdot d$]
r_{Su,NO_2}	– szybkość usuwania substratu w reaktorze (w obecności NO_2) [$g/m^3 \cdot d$]
r_{Su,NO_3}	– szybkość usuwania substratu w reaktorze (w obecności NO_3) [$g/m^3 \cdot d$]
R	– stopień całkowitej recyrkulacji
S_{NO}	– stężenie azotu azotanowego (bakterie heterotroficzne) [$g\ N/m^3$]
S_{NO_2}	– stężenie azotu azotynowego [$g\ NO_2-N/m^3$]
S_{NO_3}	– stężenie azotu azotanowego [$g\ NO_3-N/m^3$]
$S_{NO_3-N,t}$	– stężenie azotu azotanowego w czasie t [$mg\ N/dm^3$]
S_O	– stężenie tlenu rozpuszczonego [$g\ O_2/m^3$]
S_{O_2}	– stężenie tlenu [$g\ O_2/m^3$]
$S_{PO_4-P,t}$	– stężenie fosforu fosforanowego w czasie t [$mg\ P/dm^3$]
S_s	– stężenie substancji organicznych [$g\ O_2 /m^3$]
t	– czas pomiaru [h]
T	– temperatura [K]
T_{max}	– temperatura maksymalna [K]
T_{min}	– temperatura minimalna [K]
t_o/t_e	– początkowy/końcowy czas doświadczenia [h]
V	– pojemność reaktora [dm^3]
X	– stężenie osadu czynnego [$g\ smo/dm^3$]
X_H	– stężenie aktywnej biomasy (mikroorganizmów) [g / m^3]
X_{H,NO_2-N}	– stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących NO_2-N [$g\ smo/m^3$]
X_{H,NO_3-N}	– stężenie bakterii denitryfikacyjnych wykorzystujących NO_3-N [$g\ smo/m^3$]
Y_H	– heterotroficzny współczynnik przyrostu osadu [$mg\ ChZT\ (biomasa)/mg\ ChZT\ (substrat)$],
Y_H	– heterotroficzny współczynnik przyrostu osadu [$g\ smo/g\ O_2\ usuniętego$]
$\Delta ChZT$	– różnica stężeń substratu na początku i na końcu doświadczenia [mgO_2/dm^3]
θ	– współczynnik temperaturowy Arrheniusa [-]
η_{NO_2}	– współczynnik korekcyjny dla warunków anoksycznych (w obecności NO_2-N)
η_{NO_3}	– współczynnik korekcyjny dla warunków anoksycznych (w obecności NO_3-N)
η_{DN}	– współczynnik korekcyjny dla warunków anoksycznych

9 SPIS SKRÓTÓW

ATU	– Allythiourea - inhibitor nitryfikacji
BNR	– Biological Nutrient Removal – biologiczne usuwania azotu
BUF	– Biologiczne Usuwanie Fosforu
ChZT	– Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu
EASC	– Extended Anaerobic Sludge Contact
EBPR	– Enhanced Biological Phosphorus Removal - podwyższone biologiczne usuwanie fosforu
GAO	– Glycogen Accumulating Organisms - mikroorganizmy akumulujące glikogen
GOŚ	– Grupowa Oczyszczalna Ścieków
JHB	– Johannesburg
KA	– Komora Anoksyczna,
KB	– Komora Beztlenowa,
KND	– Komora Nitryfikacji wraz z symultaniczną Denitryfikacją
KPD	– Komora Predenitryfikacji
KT	– Komora Tlenowa,
LKT	– Lotne Kwasy Tłuszczowe
LOŚ	– Lewobrzeżna Oczyszczalnia Ścieków
MJHB	– Modified Johannesburg
MUCT	– Modified University of Cape Town
NUR	– Nitrate Utilization Rate – szybkość denitryfikacji
OUR	– Oxygen Uptake Rate – szybkość poboru tlenu
OWS	– Osadniki Wstępne
OWT	– Osadnik Wtórny
PAO	– Phosphate Accumulating Organisms - bakterie akumulujące fosfor
PHA	– polihydrokyskwasy
PHB	– kwas poli-β-hydroksymasłowy
PRR	– Phosphate Release Rate - szybkość poboru fosforanów, mg P/(g smo·h)
PUR	– Phosphate Uptake Rate - szybkość uwalniania fosforanów, mg P/(g smo·h)
RLM	– Równoważna Liczba Mieszkańców
SBR	– Sequencing Batch Reactor
smo	– sucha masa organiczna

- UCT – University of Cape Town
WERF – Water Environment Research Foundation
WILiŚ – Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska
ZŻW – Zewnętrzne Źródło Węgla

10 SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 2.1 Porównanie krzywej Arreniusa dla $\theta=1,10$ i Ratkowskiego [Majtach, 2015]	16
Rysunek 2.2 Teoretyczna zależność redukcji azotu od stopnia całkowitej recyrkulacji [Sedlak R., 1991]:.....	17
Rysunek 2.3 Schemat produkcji alkoholu w gorzelnianach i destylarniach z uwzględnieniem półproduktów i produktów odpadowych [Czerwionka i wsp., 2012]	30
Rysunek 2.4 Fazy oceny alternatywnych źródeł węgla na podstawie projektu WERF [Gu i Onnis-Hayden, 2010]	36
Rysunek 2.5 Podział systemów technologicznych do usuwania związków biogenych [Miksch i Sikora, 2010]	42
Rysunek 2.6 Formy węgla organicznego występujące w ściekach oczyszczonych mechanicznie [Miksch i Sikora, 2010].....	43
Rysunek 2.7 Schematy układu technologicznego z możliwymi przykładami dawkowań LKT i ZŻW: a) trójstopniowy Bardenpho, b) 5-stopniowy Bardenpho, c) UCT, (KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksyczna, KT- komora tlenowa, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny, LKT – lotne kwasy tłuszczowe, ZŻW – zewnętrzne źródło węgla)	47
Rysunek 2.8 Schematy układu technologicznego z możliwymi przykładami dawkowań LKT i ZŻW: a) MUCT b) JHB, c) MJHB (KPD – komora predenitryfikacji , KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksyczna, KT- komora tlenowa, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny, LKT – lotne kwasy tłuszczowe, ZŻW – zewnętrzne źródło węgla)	48
Rysunek 3.1 Widok zestawu laboratoryjnego do pomiaru szybkości biochemicznych procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego: a) widok rzeczywisty układu, b) wygląd ekranu głównego wizualizacji, c) komputer	50
Rysunek 3.2 Schemat technologiczny układu przepływowego JHB (KPD – komora predenitryfikacji, KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksyczna, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny)	51
Rysunek 3.3 Widok układu przepływowego JHB podczas pracy w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku	52
Rysunek 3.4 Widok stacji dozowania zewnętrznego źródła węgla: a) zbiornik b) sonda pomiaru stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorze anoksycznej ciągu badawczego.....	53
Rysunek 3.5 Schemat funkcjonalny systemu sterowania stacją dozowania zewnętrznego źródła węgla [Mąkinia i wsp., 2013]	53
Rysunek 3.6 Lokalizacja badanych obiektów w skali technicznej wraz z widokiem komór osadu czynnego	54
Rysunek 3.7 Schemat technologiczny reaktora biologicznego JHB w oczyszczalni „Dębogórze” w Gdyni (KPD – komora predenitryfikacji, KB – komora beztlenowa, KA – komora anoksyczna, KD – komora denitryfikacji, KND – komora nityfikacji wraz z symultaniczną denitryfikacją, OW – osadnik wtórny)	55
Rysunek 3.8 Schemat ciągu badawczego i referencyjny GOŚ „Dębogórze” w Gdyni z miejscem dozowania ZŻW i punktami poboru prób	57

Rysunek 3.9 Schemat technologiczny reaktorów MUCT w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (KB – komora beztlenowa, KD – komora denitryfikacji, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny).....	59
Rysunek 3.10 Schemat ciągu badawczego i referencyjny GOŚ w Łodzi z miejscem dozowania ZZW i punktami poboru prób	60
Rysunek 3.11 Schemat technologiczny LOŚ w Poznaniu (KPD – komora predenitryfikacji, KB – komora beztlenowa, KD – komora denitryfikacji, KN – komora nityfikacji, OW – osadnik wtórny, REZ – komora odtleniania recyrkulatu wewnętrznego)	61
Rysunek 3.12 Schemat ciągu badawczego LOŚ w Poznaniu z miejscem dozowania ZZW i punktami poboru prób	63
Rysunek 3.13 Typowy przebieg zmian stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$, ChZT i $\text{PO}_4\text{-P}$ podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji	66
Rysunek 3.14 Typowe przebiegi zmiany stężeń azotu azotanowego, związków organicznych wyrażonych ChZT i fosforu fosforanowego podczas dwufazowych testów: a) PRR/PUR 1, b) PRR/PUR 2, c) PRR/PUR 3.....	68
Rysunek 3.15 Przykładowy przebieg zmiany szybkości poboru tlenu (OUR) i ChZT podczas jednofazowego testu w warunkach tlenowych z dodatkiem zewnętrznego źródła węgla	70
Rysunek 4.1 Skład oleju fuzlowego z 8 próbek pochodzących z różnych zakładów przemysłowych [Mąkinia i wsp., 2014]	75
Rysunek 4.2 Zestawienie szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych podczas konwencjonalnego pomiaru procesu z użyciem zewnętrznych i wewnętrznych źródeł węgla	77
Rysunek 4.3 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym: (a) $T=16,6^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,46 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=13,4^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,96 \text{ kg smo/m}^3$	80
Rysunek 4.4 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym, przeprowadzeniu procesu koagulacji-flokulacji i dodatku oleju fuzlowego: (a) $T=16,9^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,38 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=13,4^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $2,07 \text{ kg smo/m}^3$	81
Rysunek 4.5 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: a) $T=22,1^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,90 \text{ kg smo/m}^3$; b) $T=16,8^\circ\text{C}$, stężenie osadu $1,50 \text{ kg smo/m}^3$	82
Rysunek 4.6 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego: (a) $T=17,0^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,45 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=13,6^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,62 \text{ kg smo/m}^3$	83
Rysunek 4.7 Wykres zależności szybkości denitryfikacji (NUR) od temperatury dla oleju fuzlowego podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji [Mąkinia i wsp., 2014]	84
Rysunek 4.8 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuzlowego: (a) $T=13,0^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,96 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=21,8^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $1,92 \text{ kg smo/m}^3$	85
Rysunek 4.9 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych bez dodatku ZZW: $T=20,3^\circ\text{C}$, stężenie osadu = $2,04 \text{ kg smo/m}^3$	85

Rysunek 4.10 Zestawienie szybkość denitryfikacji (NUR) uzyskane podczas testów dwufazowych (PRR/PUR 1) z użyciem zewnętrznych i wewnętrznych źródeł węgla organicznego	86
Rysunek 4.11 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie: (a) $T=12,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,05\text{ g smo/m}^3$; (b) $T=17,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,72\text{ kg smo/m}^3$	88
Rysunek 4.12 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuzlowego (PRR/PUR 1): (a) $T=11,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,93\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,22\text{ kg smo/m}^3$	90
Rysunek 4.13 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego: (a) $T=16,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,86\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,92\text{ kg smo/m}^3$	91
Rysunek 4.14 Wyniki testów dwufazowych uzyskanych w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: (a) $T=12,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,9\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,00\text{ kg smo/m}^3$	92
Rysunek 4.15 Wyniki testów dwufazowych (PUR/PRR 2) uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuzlowego: (a) $T=23,2^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,05\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=20,5^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,35\text{ kg smo/m}^3$	94
Rysunek 4.16 Wyniki testów dwufazowych (PUR/PRR 2) uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: (a) $T=23,5^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,14\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=19,8^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,94\text{ kg smo/m}^3$	94
Rysunek 4.17 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego przed fazą beztlenową i oleju fuzlowego przed fazą anoksydacyjną: (a) $T=14,2^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,66\text{ kg smo/m}^3$; (b) z chemicznym strąceniem fosforu $T=14,1^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,51\text{ kg smo/m}^3$	95
Rysunek 4.18 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego przed fazą beztlenową i etanolu przed fazą anoksydacyjną: (a) $T=14,5^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,28\text{ kg smo/m}^3$; (b) z chemicznym strąceniem fosforu $T=14,5^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,62\text{ kg smo/m}^3$	96
Rysunek 4.19 Zestawienie średnich wartości współczynnika przyrostu osadu uzyskane podczas badań pomiaru szybkości poboru tlenu z użyciem zewnętrznych i wewnętrznych źródeł węgla	97
Rysunek 4.20 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym: (a) $T=16,3^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,67\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=13,3^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,50\text{ kg smo/m}^3$	99
Rysunek 4.21 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych ze ściekami po oczyszczeniu mechanicznym i korekcie składu (koagulacji-flokulacji) oraz dodatku oleju fuzlowego: $T=16,2^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,71\text{ kg smo/m}^3$	99
Rysunek 4.22 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem etanolu: (a) $T=14,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $2,41\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=14,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu $1,88\text{ kg smo/m}^3$	100
Rysunek 4.23 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem kwasu octowego: (a) $T=14,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $2,18\text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=14,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,95\text{ kg smo/m}^3$	101

Rysunek 4.24 Wyniki pomiaru szybkości poboru tlenu uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z dodatkiem oleju fuzlowego: (a) $T=14,0^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,76 \text{ kg smo/m}^3$; (b) $T=16,5^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $1,16 \text{ kg smo/m}^3$	102
Rysunek 4.25 Szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB – porównanie wyników badań dla osadu z badanego układu JHB oraz z głównego bioreaktora oczyszczalni (pierwsza seria badań) oraz temperatura w układzie JHB	103
Rysunek 4.26 Szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB – porównanie wyników badań dla osadu z badanego układu JHB oraz z głównego bioreaktora oczyszczalni (druga seria badań)	104
Rysunek 4.27 Stężenia N_{og} w układzie przepływowym JHB (średnie stężenia i odchylenia standardowe) w dopływie i poszczególnych komorach układu	106
Rysunek 4.28 Wyniki badań w układzie przepływowym JHB - zmienność stężeń N_{og} , $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, P_{og} i ChZT w poszczególnych komorach układu przepływowego JHB w trakcie adaptacji do oleju fuzlowego (trzecia seria badań): a) komora beztlenowa, b) komora denitryfikacji, c) i d) komora nityfikacji	107
Rysunek 4.29 Konwencjonalna szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego w układzie przepływowym JHB – wyniki badań dla osadu z badanego układu oraz z głównego bioreaktora oczyszczalni w trzeciej serii badań	109
Rysunek 4.30 Zmiany stężeń N_{og} , $\text{NO}_3\text{-N}$ i związków organicznych wyrażonych z ChZT w trakcie konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji prowadzone w dniu rozpoczęcia dozowania oleju fuzlowego do układu JHB: (a) osad czynny z układu JHB (test z dodatkiem ZŻW), stężenie osadu = $4,07 \text{ kg smo/m}^3$, (b) osad czynny z głównego bioreaktora oczyszczalni (test bez dodatku ZŻW), stężenie osadu = $4,10 \text{ kg smo/m}^3$	109
Rysunek 4.31 Zmiany stężeń N_{og} , $\text{NO}_3\text{-N}$ i ChZT w trakcie konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji w 29 dobie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego: (a) osad czynny z układu z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = $2,61 \text{ kg smo/m}^3$, (b) osad czynny z układu bez dodatku ZŻW, (c) osad czynny z głównego bioreaktora oczyszczalni z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = $3,87 \text{ kg smo/m}^3$	110
Rysunek 4.32 Zmiany stężeń N_{og} , $\text{NO}_3\text{-N}$ i ChZT w trakcie konwencjonalnych pomiarów szybkości denitryfikacji w 106 dobie adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego: (a) osad czynny z układu z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = $2,33 \text{ kg smo/m}^3$, (b) osad czynny z układu bez dodatku ZŻW, (c) osad czynny z głównego bioreaktora oczyszczalni z dodatkiem ZŻW, stężenie osadu = $3,21 \text{ kg smo/m}^3$	112
Rysunek 4.33 Wyniki testów dwufazowych uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych z osadem zaadaptowanym (dodatek kwasu octowego następował przed fazą beztlenową i olej fuzłowy przed fazą anoksyczną): (a) $T=20,2^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $2,92 \text{ kg smo/m}^3$; (b) ze strąceniem fosforu $T=20,3^{\circ}\text{C}$, stężenie osadu = $2,90 \text{ kg smo/m}^3$ (114 doba adaptacji osadu)	115
Rysunek 4.34 Wyniki badań w GOŚ w Łodzi: średnie stężenia i odchylenia standardowe stężeń N_{og} i P_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie (OWS – osadniki wstępne, OW 3.1 – osadniki wtórne ciągu badawczego 3.1, OW 3.6 – osadniki wtórne ciągu referencyjnego 3.6)	117
Rysunek 4.35 Objętości dozowanego odcieku pogorzelnianego do ciągu badawczego w GOŚ w Łodzi	119

Rysunek 4.36 Zmienność stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorach denitryfikacji ciągu badawczego i referencyjnego w GOŚ w Łodzi przed i w trakcie dozowania odcieku z wywaru pogorzelnianego	119
Rysunek 4.37 Wynik badań w skali technicznej w GOŚ w Łodzi - zmiany stężeń N_{og} , $\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NH}_4\text{-N}$ w poszczególnych punktach poboru prób: (a - b) ciąg badawczy, (c - d) ciąg referencyjny.....	121
Rysunek 4.38 Szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie testów konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w GOŚ w Łodzi – wyniki badań dla osadu z ciągu badawczego oraz ciągu referencyjnego.....	122
Rysunek 4.39 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ w Łodzi w 9 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego (z dodatkiem ZŻW), b) osad z ciągu badawczego (bez dodatku ZŻW), c) osad z ciągu referencyjnego (z dodatkiem ZŻW)	123
Rysunek 4.40 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ w Łodzi w 30 d badań: a) osad z ciągu badawczego (z dodatkiem ZŻW), b) osad z ciągu badawczego (bez dodatku ZŻW), c) osad z ciągu referencyjnego (z dodatkiem ZŻW).....	124
Rysunek 4.41 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ w Łodzi w 51 d badań: a) osad z ciągu badawczego (z dodatkiem ZŻW), b) osad z ciągu badawczego (bez dodatku ZŻW), c) osad z ciągu referencyjnego (z dodatkiem ZŻW).....	125
Rysunek 4.42 Wyniki badań w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni w okresie badawczym: stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorach anoksycznych ciągu badawczego i referencyjnego [Mąkinia i wsp., 2012]	128
Rysunek 4.43 Zmiany stężeń: a) N_{og} , b) $\text{NO}_3\text{-N}$ w strefie anoksycznej w ciągu badawczym w okresie poprzedzającym badania oraz w trakcie dozowania preparatu KEM-DN.....	129
Rysunek 4.44 Wyniki konwencjonalnego pomiaru szybkości procesu denitryfikacji w trakcie badań w GOŚ w Gdyni z dozowaniem produktu KEM-DN: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu referencyjnego bez dodatku ZŻW	130
Rysunek 4.45 Wynik badań w skali technicznej w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni z dozowaniem oleju fuzlowego - zmiany stężeń N_{og} i $\text{NO}_3\text{-N}$ w wybranych punktach pomiarowych: (a - b) ciąg badawczy, (c - d) ciąg referencyjny	132
Rysunek 4.46 Szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni – wyniki badań dla osadu z ciągu badawczego oraz ciągu referencyjnego.....	133
Rysunek 4.47 Wyniki pomiarów szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych GOŚ „Dębogórze” w Gdyni w 1 d badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego, b) osad z ciągu referencyjnego bez dodatku oleju fuzlowego	134
Rysunek 4.48 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w GOŚ „Dębogórze” w Gdyni w 48 d badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem oleju fuzlowego, b) osad z ciągu referencyjnego bez dodatku oleju fuzlowego..	135
Rysunek 4.49 Wyniki badań w LOŚ w Poznaniu w okresie badań: stężenie $\text{NO}_3\text{-N}$ w komorach anoksycznych ciągu badawczego i referencyjnego [Mąkinia i wsp., 2014]	137

Rysunek 4.50 Szybkość denitryfikacji (NUR) mierzona w trakcie testów konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji w LOŚ w Poznaniu – wyniki badań dla osadu z ciągu badawczego i ciągu referencyjnego	138
Rysunek 4.51 Wynik badań w skali pełnotechnicznej w LOŚ w Poznaniu - zmiany stężeń N_{og} i $NO_3 - N$ w punktach pomiarowych 1 i 4: (a - b) ciąg badawczy, (c - d) ciąg referencyjny	139
Rysunek 4.52 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w LOŚ w Poznaniu w 1 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW, c) osad z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW	140
Rysunek 4.53 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w LOŚ w Poznaniu w 43 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW, c) osad z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW	141
Rysunek 4.54 Wyniki pomiaru szybkości denitryfikacji uzyskane w trakcie badań w warunkach laboratoryjnych w 97 dobie badań: a) osad z ciągu badawczego z dodatkiem ZŻW, b) osad z ciągu badawczego bez dodatku ZŻW, c) osad z ciągu referencyjnego z dodatkiem ZŻW ...	142
Rysunek 5.1 Podsumowanie wyników badań adaptacji osadu czynnego do oleju fuzlowego trakcie badań w laboratoryjnym układzie przepływowym JHB oraz w skali pełnotechnicznej (Gdynia i Poznań).....	146

11 SPIS TABEL

Tabela 2.1 Teoretyczne parametry kinetyki denitryfikacji [Gu i Onnis-Hayden, 2010; USEPA, 2010; Tchobanoglous i wsp., 2014]	14
Tabela 2.2 Współczynnik temperaturowy Arrheniusa (θ) dla różnych źródeł węgla.....	15
Tabela 2.3 Stosunek ChZT/N dla różnych źródeł węgla w procesie denitryfikacji.....	19
Tabela 2.4 Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych wewnętrznym źródłem węgla.....	21
Tabela 2.5 Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych konwencjonalnym zewnętrznym źródłem węgla	25
Tabela 2.6 Przegląd szybkości denitryfikacji (NUR) uzyskanych w systemach osadu czynnego zasilanych alternatywnym zewnętrznym źródłem węgla	32
Tabela 2.7 Wstępna ocena alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania procesu denitryfikacji na podstawie WERF [Gu i Onnis-Hayden, 2010]	37
Tabela 2.8 Wstępna ocena metanolu dla wspomagania procesu denitryfikacji na podstawie WERF [Gu i Onnis-Hayden, 2010].....	38
Tabela 3.1 Stężenia wybranych parametrów jakości ścieków surowych, ściekach po osadnikach wstępnych i ściekach oczyszczonych z 2011 r. w oczyszczalni „Dębogórze” (zakres, wartość średnia) (źródło: PEWIK Gdynia).....	56
Tabela 3.2 Stężenia wybranych parametrów jakości ścieków surowych, ściekach po osadnikach wstępnych i ściekach oczyszczonych (luty - marzec 2011 r.) w GOŚ w Łodzi (zakres, wartość średnia, odch. standardowe) (źródło: GOŚ w Łodzi).....	59
Tabela 3.3 Wybrane parametry jakości ścieków surowych, po osadnikach wstępnych i ściekach oczyszczonych w okresie styczeń 2010 – czerwiec 2011 r. w LOŚ w Poznaniu (zakres, wartość średnia, odch. standardowe) (źródło: Aquanet Poznań).....	62
Tabela 3.4 Harmonogram badań w skali laboratoryjnej i pełnotechnicznej	63
Tabela 4.1 Charakterystyka źródeł węgla wykorzystywanych w badaniach (wartość średnia stężeń i odchylenie standardowe).....	74
Tabela 4.2 Charakterystyka chromatograficzna składu oleju fuzlowego z 8 próbek pochodzących z różnych destylarni i gorzelni	76
Tabela 4.3 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}/\Delta\text{N}$ zmierzone podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji z użyciem wewnętrznych źródeł węgla (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	78
Tabela 4.4 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ uzyskane podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji z użyciem ZŻW (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe).....	79
Tabela 4.5 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz uwalniania/poboru fosforanów (PRR/PUR) z użyciem wewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe).....	87
Tabela 4.6 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz poboru fosforanów (PUR) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z osadem niezaadoptowanym (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	89

Tabela 4.7 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz poboru fosforanów (PUR) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z dodatkiem ZŻW przed i po fazie beztlenowej (PRR/PUR 2) (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe).....	93
Tabela 4.8 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz poboru fosforanów (PRR/PUR 3) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z dodatkiem ZŻW przed i po fazie beztlenowej oraz z chemicznym strącaniem fosforu po fazie beztlenowej (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	96
Tabela 4.9 Współczynnik przyrostu osadu (Y_H) uzyskany w oparciu o wyniki pomiarów szybkości poboru tlenu (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	98
Tabela 4.10 Stężenia N_{og} , NO_3-N , PO_4-P , P_{og} i związków organicznych wyrażonych ChZT w dopływie do układu i poszczególnych komorach (zakres, średnia i odchylenie standardowe)	105
Tabela 4.11 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz uwalniania/poboru fosforanów (PRR/PUR) z użyciem oleju fuzlowego podczas testów dwufazowych z osadem zaadoptowanym do oleju fuzlowego (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	113
Tabela 4.12 Szybkości denitryfikacji (NUR) oraz uwalniania/poboru fosforanów (PRR/PUR) z użyciem zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych z dodatkiem ZŻW (przed i po fazie beztlenowej) oraz z dodatkowym chemicznym strącaniem fosforu po fazie beztlenowej (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	114
Tabela 4.13 Stężenia N_{og} i P_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie w okresie poprzedzającym prowadzenie badań z dodatkiem odcieku z wywaru w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	116
Tabela 4.14 Stężenia N_{og} , NO_3-N i P_{og} w ściekach oczyszczonych mechanicznie i biologicznie w okresie badań z dodatkiem odcieku z wywaru pogorzelnianego w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	117
Tabela 4.15 Stężenia N_{og} i NO_3-N w poszczególnych profilach ciągu badawczego i referencyjnego w trakcie badań w GOŚ w Łodzi (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	120
Tabela 4.16 Stężenia N_{og} i NO_3-N w poszczególnych punktach ciągu badawczego i referencyjnego w okresie badań w GOŚ w Gdyni z dozowaniem produktu KEM-DN (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe).....	128
Tabela 4.17 Stężenia N_{og} i NO_3-N w poszczególnych punktach ciągu badawczego i referencyjnego w okresie badań w GOŚ w Gdyni z dozowaniem oleju fuzlowego (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe).....	131
Tabela 4.18 Stężenia N_{og} i NO_3-N w poszczególnych punktach ciągu badawczego i referencyjnego w okresie badań w LOŚ w Poznaniu (zakres, wartość średnia i odchylenie standardowe)	137
Tabela 5.1 Zestawienie szybkości denitryfikacji w badaniach z dodatkiem zewnętrznych źródeł węgla w skali pełnoteknicznej.....	144