

Katarzyna Bernat, Dorota Kulikowska, Adam Kordel

Usuwanie związków azotu ze ścieków w procesach denitryfikacji i skróconej denitryfikacji z wykorzystaniem melasy jako źródła węgla organicznego

Biologiczne usuwanie związków azotu ze ścieków realizowane jest na drodze heterotroficznej denitryfikacji poprzedzonej autotroficzną nityfikacją. W celu zapewnienia efektywnej denitryfikacji wymagana jest obecność związków organicznych jako donorów elektronów. W przypadku ścieków charakteryzujących się małą wartością stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$, dostępność łatwo przyswajalnego węgla organicznego jest czynnikiem ograniczającym skuteczność procesu denitryfikacji. W takich przypadkach wprowadza się zewnętrzne źródło węgla organicznego, najczęściej są to krótkołańcuchowe kwasy organiczne lub niskocząsteczkowe alkohole. W celu obniżenia kosztów oczyszczania ścieków związanych z wprowadzaniem dodatkowego źródła węgla organicznego, stosuje się procesy skróconej nityfikacji–denitryfikacji [1] lub produkty odpadowe [2–4]. Można również zastosować obie te metody jednocześnie.

Skrócona nityfikacja (utlenianie azotu amonowego do azotanów(III)) oraz skrócona denitryfikacja (redukcja azotanów(III) do azotu gazowego) nadal pozostaje w kręgu zainteresowania, głównie ze względu na korzyści związane z mniejszym zapotrzebowaniem na tlen i związki organiczne. Ograniczenie II fazy nityfikacji związane jest z około 25% mniejszym zużyciem tlenu potrzebnego do utlenienia azotu amonowego do azotanów(III), w stosunku do nityfikacji do azotanów(V), natomiast do redukcji azotanów(III) potrzeba o około 40% mniej węgla organicznego [1, 5, 6].

Tanim i jednocześnie wydajnym źródłem węgla organicznego mogą być odpady z przemysłu rolno-spożywcze [7]. Autorzy pracy [2] jako źródło związków organicznych w procesie denitryfikacji stosowali ścieki z cukrowni oraz fabryki napojów bezalkoholowych, a także ścieki mleczarskie. W pracach [3, 4] wykazano przydatność olejów fuzlowych, produktów odpadowych z produkcji alkoholu, jako alternatywnego źródła węgla w procesie denitryfikacji. Wyniki badań własnych [8, 9] wykazały natomiast, że skutecznym źródłem węgla organicznego do usuwania azotu, zarówno w procesie denitryfikacji, jak i skróconej denitryfikacji, może być gliceryna otrzymywana podczas produkcji biopaliw.

Większość prac dotyczących zastosowania odpadowych źródeł węgla w procesie denitryfikacji i skróconej denitryfikacji koncentruje się na skuteczności usuwania związków azotu. Jednym z kryteriów przydatności do tego celu produktów odpadowych powinien być, oprócz skuteczności procesu, także przyrost biomasy osadu czynnego.

Ten ostatni aspekt jest istotny ze względu na konieczność ograniczania ilości powstających osadów ściekowych, przy czym problem ten jest często pomijany w badaniach technologicznych.

Celem niniejszej pracy była ocena przydatności melasy, produktu ubocznego powstającego przy produkcji cukru, jako źródła węgla organicznego w procesie usuwania związków azotu ze ścieków, a także określenie wpływu stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ na skuteczność procesów denitryfikacji i skróconej denitryfikacji oraz przyrost biomasy osadu czynnego.

Materiały i metody

W badaniach jako źródło węgla w procesie usuwania azotu ze ścieków wykorzystano melasę, produkt powstający podczas produkcji cukru z buraków cukrowych. Badania prowadzono w reaktorach sekwencyjnych (SBR) przy różnej wartości stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ na początku cyklu pracy reaktora. Skuteczność procesu denitryfikacji badano przy stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]=5,5$ (SBR_{5,5}), natomiast skuteczność skróconej denitryfikacji oceniano przy trzech wartościach stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ równych 4,0 (SBR_{4,0}), 3,0 (SBR_{3,0}) i 2,0 (SBR_{2,0}). Mniejsze wartości stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ w procesie skróconej denitryfikacji wynikały z mniejszego zapotrzebowania na węgiel organiczny, w porównaniu z denitryfikacją. Zestawienie warunków technologicznych przyjętych w badaniach zawiera tabela 1.

Tabela 1. Warunki technologiczne procesów denitryfikacji i skróconej denitryfikacji
Table 1. Technological conditions of denitrification and shortcut denitrification processes

| Parametr/wskaźnik (początek cyklu pracy reaktorów SBR) | Reaktor | | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | SBR _{5,5} | SBR _{4,0} | SBR _{3,0} | SBR _{2,0} |
| ChZT ścieków, gO ₂ /m ³ | 550 | 400 | 300 | 200 |
| Zawartość NO ₃ ⁻ lub NO ₂ ⁻ w ściekach, gN/m ³ | 100 | | | |
| Stosunek $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ | 5,5 | 4,0 | 3,0 | 2,0 |

Pojemność czynna reaktorów wynosiła 5 dm³. Cykl pracy SBR trwał 24 h i składał się z kolejnych faz – napełnianie (5 min), mieszanie (22 h), napowietrzanie (1 h) oraz sedimentacja i odprowadzanie ścieków (55 min). Do mieszania zawartości reaktorów zastosowano wolnoobrotowe mieszadła pracujące z prędkością 50 obr./min. Powietrze wprowadzono za pomocą dyfuzorów umieszczonych na dnie reaktorów.

Osad czynny do badań pobrano z komory anoksydacyjnej oczyszczalni ścieków miejskich w Olsztynie i adaptowano do warunków doświadczenia. Początkowa zawartość biomasy (sucha masa osadu) w reaktorach SBR wynosiła $3,5 \text{ kg/m}^3$. Aby utrzymać stałą ilość biomasy oraz wiek osadu wynoszący 20 d, w fazie adaptacji z poszczególnych reaktorów SBR odbierano założoną objętość biomasy (w zależności od przyrostu osadu czynnego). W warunkach ustabilizowanych, w celu wyznaczenia wartości stałych kinetycznych przyrostu biomasy osadu czynnego, z reaktorów nie odbierano biomasy. W tym czasie pobierano jedynie próbki biomasy w ilości potrzebnej do analizy zawartości biomasy w reaktorach, co uwzględniano przy obliczeniach wartości współczynników przyrostu biomasy (Y_{obs}) oraz dobowego przyrostu biomasy (ΔX). Czas adaptacji osadu czynnego do warunków doświadczenia wyniósł około 40 d, natomiast sam eksperyment w warunkach ustabilizowanej pracy reaktorów trwał dwa miesiące. W tym czasie wykonywano pomiary wartości ChZT ścieków oraz zawartości azotanów(III) i azotanów(V) w całym cyklu pracy reaktorów SBR.

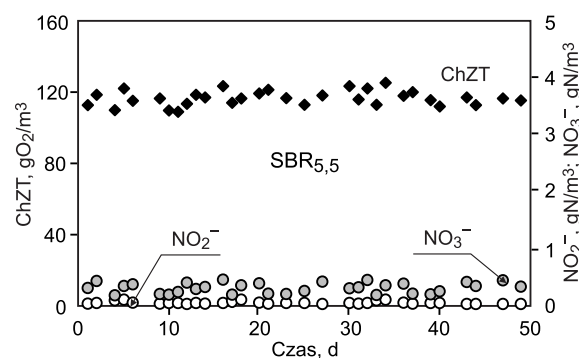
W badaniach zastosowano ścieki modelowe wytwarzane na płynnym podłożu mineralnym zawierającym NaCl ($1,01 \text{ g/m}^3$), $\text{N}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($184,8 \text{ g/m}^3$), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($1,67 \text{ g/m}^3$), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,35 \text{ g/m}^3$), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0,117 \text{ g/m}^3$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,2 \text{ g/m}^3$), NaHCO_3 ($60,8 \text{ g/m}^3$) i ZnSO_4 ($0,4 \text{ g/m}^3$). Jedynym źródłem azotu w ściekach były azotany(V) i azotany(III), odpowiednio w postaci roztworów KNO_3 i NaNO_2 . Na początku cyklu pracy reaktorów SBR zawartość azotanów(V) (denitryfikacja) i azotanów(III) (skrótowa denitryfikacja) wynosiła 100 gN/m^3 . Do poszczególnych reaktorów, w zależności od przyjętej wartości stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$, wprowadzano ustaloną objętość roztworu melasy (260 g melasy uzupełniano wodą destylowaną do objętości 1 dm^3). W celu oznaczenia charakterystyki melasy roztwór podstawowy rozcieńczono 200-krotnie. ChZT tak przygotowanego roztworu wynosiło $1040 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, $\text{BZT}_5 - 470 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, a $\text{BZT}_{20} - 770 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Stosunek $[\text{BZT}_5]/[\text{ChZT}] = 0,45$ oraz stała szybkości biodegradacji $k = 0,18 \text{ 1/d}$ świadczyły o tym, że związki organiczne zawarte w melasie były podatne na biodegradację.

Przed i po procesie oczyszczania oznaczano ChZT ścieków metodą dwuchromianową (PN-ISO 6060:2006) oraz zawartość w ściekach azotanów(III) (PN-EN 26777:1999) i azotanów(V) (PN-C-04576-08:1982). W osadzie czynnym oznaczono zawartość zawiesin ogólnych i organicznych (PN-EN 872:2007).

Wyniki badań i dyskusja

Skuteczność usuwania związków azotu

W badaniach założono, że w procesie denitryfikacji wartość stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ będzie wynosiła 5,5, co przy zawartości azotanów(V) na początku cyklu pracy $\text{SBR}_{5,5}$ równej $100 \pm 4,3 \text{ gN/m}^3$ odpowiadało wartości ChZT ścieków wynoszącej $550 \pm 18,1 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Zmiany wartości ChZT ścieków oraz zawartości azotanów(V) i azotanów(III) w odpływie z reaktora $\text{SBR}_{5,5}$ przedstawiono na rysunku 1. ChZT ścieków oczyszczonych wynosiło średnio $116,20 \pm 9,12 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, a sprawność oczyszczania utrzymywała się na poziomie 78%. Zawartość azotanów(V) w ściekach oczyszczonych wynosiła średnio $0,28 \pm 0,09 \text{ gN/m}^3$, a azotanów(III) była poniżej $0,1 \text{ gN/m}^3$. Skuteczność denitryfikacji wynosiła blisko 100%.



Rys. 1. Wartości ChZT ścieków oraz zawartości azotanów(III) i azotanów(V) po procesie denitryfikacji w reaktorze $\text{SBR}_{5,5}$
Fig. 1. COD, nitrite and nitrate concentrations in the $\text{SBR}_{5,5}$ reactor following denitrification

W warunkach ustabilizowanych przeprowadzono badania kinetyczne, których celem było wyznaczenie stałych szybkości usuwania poszczególnych form azotu (NO_3^- , NO_2^- oraz sumy $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- = \text{NO}_x$), a także zmniejszania wartości ChZT ścieków. Kinetykę usuwania zanieczyszczeń opisano równaniem zerowego rzędu:

$$r_{\text{NO}_x(\text{ChZT})} = -k_{\text{NO}_x(\text{ChZT})} \quad (1)$$

z którego wynika równanie:

$$C_{\text{NO}_x(\text{ChZT})} = -k_{\text{NO}_x(\text{ChZT})} \cdot t + C_{0, \text{NO}_x(\text{ChZT})} \quad (2)$$

w których:

$r_{\text{NO}_x(\text{ChZT})}$ – szybkość redukcji utlenionych form azotu, $\text{gN}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ lub zmniejszania wartości ChZT, $\text{gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$

$k_{\text{NO}_x(\text{ChZT})}$ – stała szybkości redukcji utlenionych form azotu, $\text{gN}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ lub zmniejszania wartości ChZT, $\text{gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$

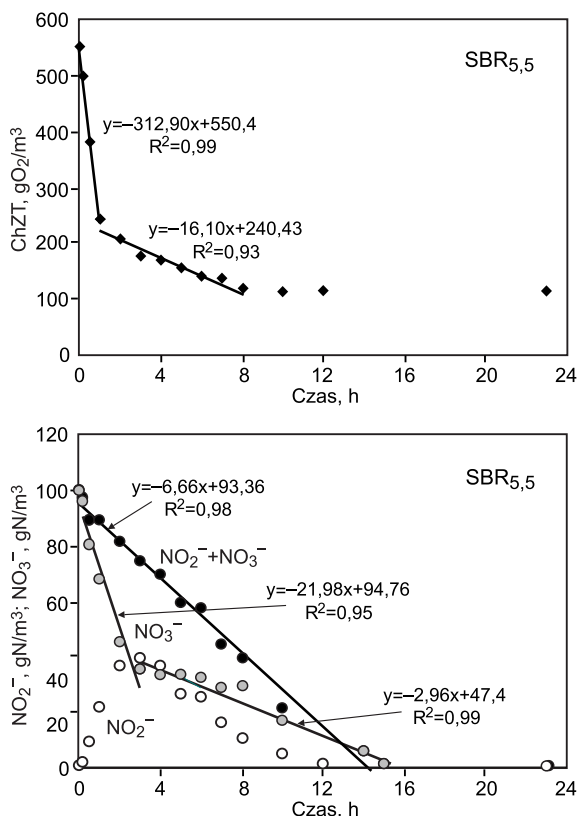
$C_{\text{NO}_x(\text{ChZT})}$ – zawartość utlenionych form azotu, gN/m^3 lub wartość ChZT, gO_2/m^3 po czasie t

t – czas trwania fazy anoksydacyjnej, h

$C_{0, \text{NO}_x(\text{ChZT})}$ – początkowa zawartość utlenionych form azotu, gN/m^3 lub wartość ChZT, gO_2/m^3

Z danych przedstawionych na rysunku 2 wynika, że zmniejszanie wartości ChZT przebiegało w dwóch fazach – w pierwszej szybkość procesu w reaktorze $\text{SBR}_{5,5}$ wynosiła $313 \text{ gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, a w następnych godzinach cyklu (druga faza) uległa zmniejszeniu do $16 \text{ gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Podobnie przebiegało usuwanie azotanów(V) – przez początkowe 3 h cyklu szybkość ich ubytku wynosiła około $22 \text{ gN}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ($5,2 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$). W tym czasie zanotowano również zwiększenie ilości azotanów(III) w ściekach do około 40 gN/m^3 . W dalszej części cyklu pracy tego reaktora nastąpiło zmniejszenie ilości azotanów(III), a zawartość poniżej $1,0 \text{ gN/m}^3$ uzyskano po około 12 h cyklu. Równocześnie następowało zmniejszenie zawartości azotanów(V) z szybkością około $3 \text{ gN}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ($0,71 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$), przy czym po 15 h cyklu pracy tego reaktora sumaryczna zawartość utlenionych form azotu (NO_x) w ściekach nie przekraczała $1,0 \text{ gN/m}^3$. Szybkość ubytku NO_x wynosiła $6,66 \text{ gN}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ($1,58 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$) (rys. 2).

Z danych literaturowych wynika, że szybkość denitryfikacji w dużej mierze zależy od rodzaju związków organicznych, a dobrym źródłem węgla organicznego są substancje organiczne zawarte w ściekach z przemysłu rolno-spożywczego. W pracy [7] wykazano przydatność ścieków z przetwórstwa ziemniaków – szybkość usuwania azotanów(V) z zastosowaniem tego źródła węgla wynosiła $4,1 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$. Gdy jako źródło węgla zastosowano ścieki z wytwarzania lodów lub produkcji cukru,

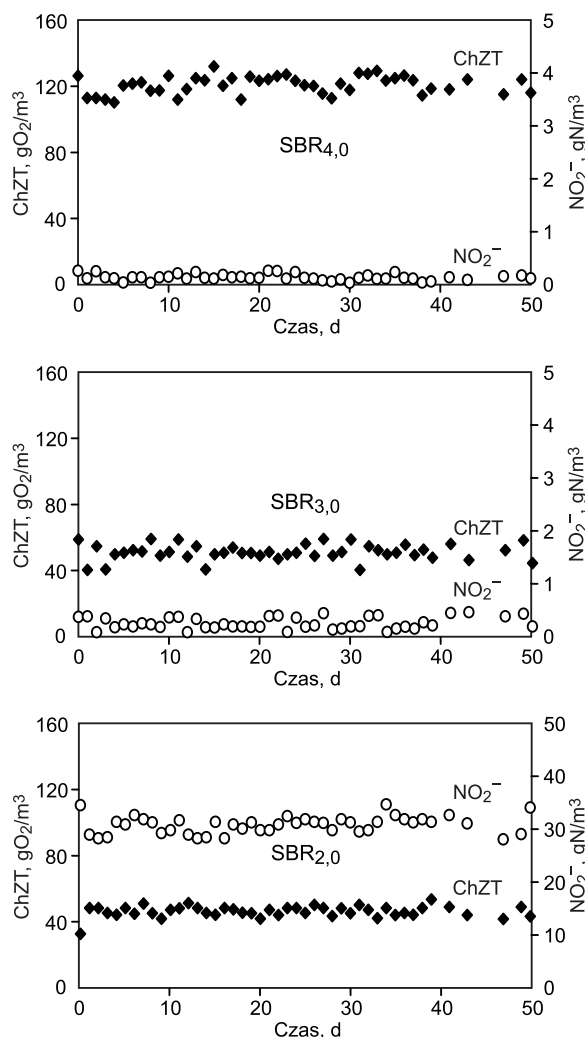


Rys. 2. Zmiana wartości ChZT ścieków oraz zawartości azotanów(III) i azotanów(V) podczas denitryfikacji w cyklu pracy reaktora SBR_{5,5}
 Fig. 2. Change in COD, nitrite and nitrate concentrations during denitrification in the SBR_{5,5} reactor operation cycle

wówczas szybkość denitryfikacji wynosiła odpowiednio 3,28 mgN/(g·h) i 2,72 mgN/(g·h) [10]. Największą szybkość usuwania związków azotu (NO_x), wynoszącą 331,7 gN/(m³·h), uzyskano z zastosowaniem ścieków z fabryki napojów bezalkoholowych ([ChZT]/[N]=5,0), natomiast najmniejszą, 149,0 gN/(m³·h), z wykorzystaniem ścieków z cukrowni ([ChZT]/[N]=6,5) [2]. Autorzy badań opisanych w pracy [4] wykazali, że szybkość denitryfikacji z zastosowaniem oleju fuzlowego była podobna jak z użyciem etanolu i wynosiła 0,6÷1,7 mgN/(g·h). Zdecydowanie większą szybkość denitryfikacji (4,5÷6,6 mgN/(g·h)) z zastosowaniem tego samego źródła węgla organicznego ([ChZT]/[N]=4,9÷5,3) uzyskano w pracy [3]. Różne wartości szybkości denitryfikacji uzyskuje się wykorzystując lotne kwasy tłuszczowe (LKT) pozyskiwane z wód nadośadowych. Według autorów pracy [11] wprowadzenie LKT umożliwia usuwanie azotu z szybkością od 0,46 mgN/(g·h) do 20,25 mgN/(g·h), natomiast w pracy [12] odnotowano szybkość tego procesu około 11,1 mgN/(g·d). Badania z zastosowaniem melasy [13] wykazały, że możliwe jest uzyskanie całkowitej denitryfikacji nawet przy stosunku [ChZT]/[N]=5,0, lecz czas potrzebny do redukcji sumy azotanów(V) i azotanów(III) wynosił prawie 20h. Oznacza to, że zwiększenie ilości związków azotu w ściekach dopływających mogłoby skutkować mniejszą skutecznością redukcji utlenionych form azotu w cyklu 24-godzinnym i – w konsekwencji – ich kumulacją w ściekach oczyszczonych. Przy wartości stosunku [ChZT]/[N]=5,5 czas potrzebny do denitryfikacji (15h) stanowił 63% cyklu pracy reaktora (24h). Oznacza to, że w tych warunkach zwiększenie ilości związków azotu w ściekach dopływających nie powinno powodować ich gromadzenia się w ściekach oczyszczonych.

Zastosowanie skróconej nityfikacji–denitryfikacji umożliwia zmniejszenie kosztów oczyszczania ścieków. W przypadku skróconej denitryfikacji zapotrzebowanie na węgiel organiczny do denitryfikacji azotanów(III) jest mniejsze o 40% w porównaniu do denitryfikacji. Należy jednak pamiętać, że dotyczy to metanolu (jako źródła węgla) i wynika ze stechiometrii redukcji azotanów(V) i azotanów(III). W przypadku związków innych niż metanol, zapotrzebowanie na węgiel organiczny do redukcji azotanów(III) będzie inne, a optymalna wartość stosunku [ChZT]/[N] powinna być wyznaczona doświadczalnie.

W niniejszej pracy proces skróconej denitryfikacji, z melasą jako źródłem węgla, prowadzono przy stosunku [ChZT]/[N] równym 4,0 oraz 3,0 i 2,0, co odpowiadało o około 30%, 45% i 55% mniejszej ilości związków organicznych niż w przypadku denitryfikacji prowadzonej przy [ChZT]/[N]=5,5. Przy założonych wartościach [ChZT]/[N], wartości ChZT ścieków na początku cyklu pracy reaktorów SBR wynosiły odpowiednio 400±22,5 gO₂/m³, 300±12,7 gO₂/m³ oraz 200±10,5 gO₂/m³. Podobnie jak w przypadku denitryfikacji, stopień wymiany objętościowej reaktorów SBR wynosił 0,6 na jeden cykl, a początkowa zawartość azotanów(III) wynosiła 100±2,5 gN/m³. Zmiany wartości ChZT oraz zawartości azotanów(III) podczas skróconej denitryfikacji przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wartości ChZT ścieków oraz zawartości azotanów(III) po procesie skróconej denitryfikacji w reaktorach SBR
 Fig. 3. COD and nitrite concentrations in the SBR reactors following shortcut denitrification

ChZT ścieków odpływających z reaktorów SBR_{4,0}, SBR_{3,0} i SBR_{2,0} wynosiło odpowiednio $121,0 \pm 14,4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, $51 \pm 12,3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ oraz $46 \pm 9,6 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, co odpowiadało skuteczności oczyszczania odpowiednio 70,3%, 83,4% oraz 76,8%. Zawartość azotanów(III) w ściekach oczyszczonych w reaktorach SBR_{4,0} i SBR_{3,0} była mniejsza od $1 \text{ gN}/\text{m}^3$, czyli skuteczność ich redukcji podczas skróconej denitryfikacji wynosiła około 99%. Stosunek $[\text{ChZT}]/[\text{N}]=2,0$ okazał się niewystarczający do zapewnienia całkowitej redukcji azotanów(III) i w ściekach oczyszczonych w reaktorze SBR_{2,0} następowało gromadzenie się tej formy azotu (skuteczność skróconej denitryfikacji wynosiła ok. 70%).

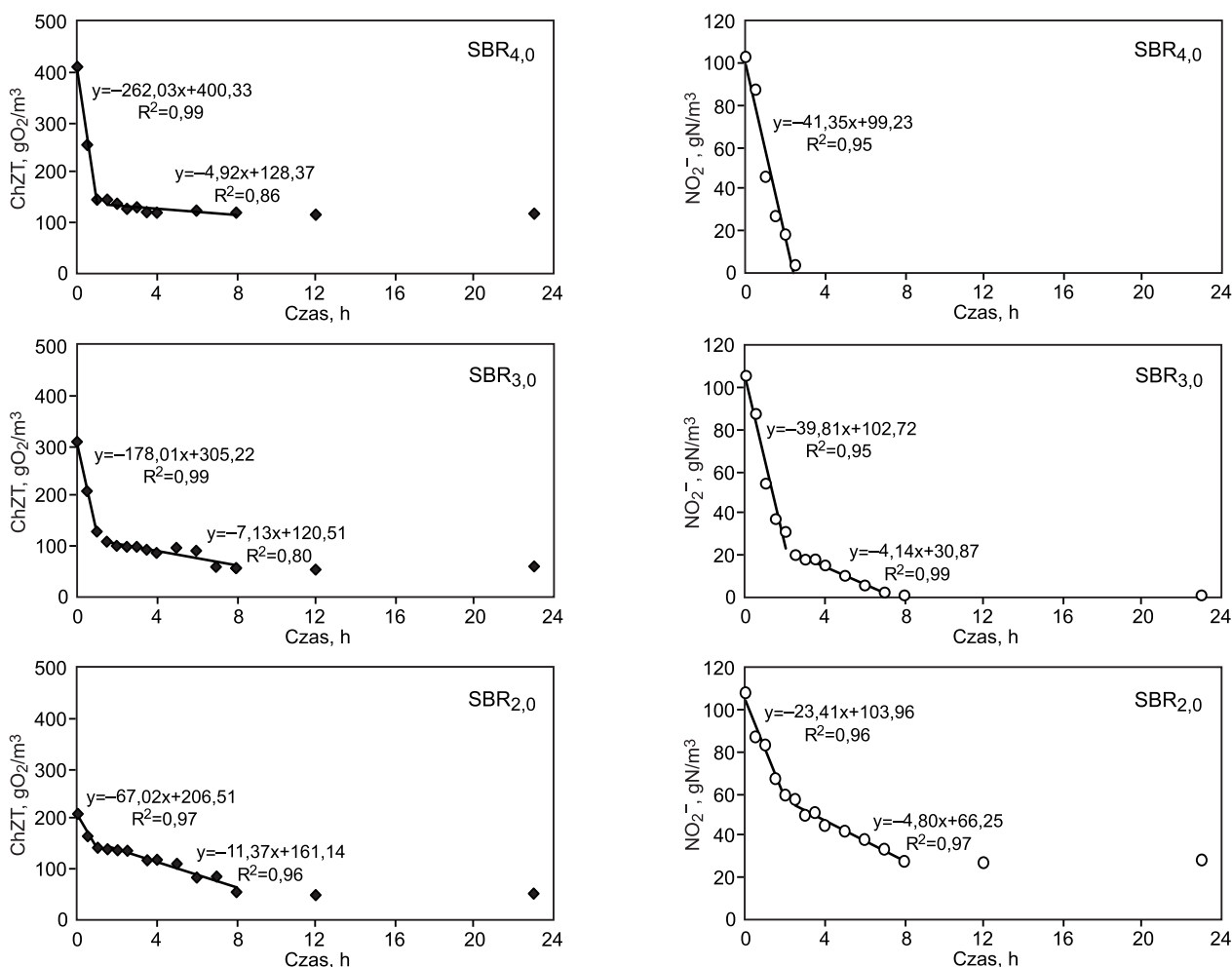
Po uzyskaniu warunków stabilnych w reaktorach SBR_{4,0}, SBR_{3,0} oraz SBR_{2,0}, przeprowadzono badania zmian wartości ChZT ścieków oraz zawartości azotanów(III) w całym cyklu pracy reaktorów. Podobnie jak w przypadku denitryfikacji, usuwanie zanieczyszczeń opisano równaniem kinetyki reakcji zerowego rzędu. Wyniki badań kinetycznych uzyskane podczas skróconej denitryfikacji przedstawiono na rysunku 4.

Oczyszczanie ścieków przebiegało również w dwóch fazach – w pierwszej szybkość usuwania zanieczyszczeń (mierzonych wartością ChZT) w reaktorach SBR_{4,0}, SBR_{3,0} oraz SBR_{2,0} wynosiła odpowiednio $262 \text{ gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, $178 \text{ gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ oraz $62 \text{ gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, natomiast w drugiej była mniejsza i zmieniała się w zakresie od $4,9 \text{ gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ do $11,4 \text{ gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$. Przy największej wartości stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ równej 4,0 całkowity ubytek azotanów(III) nastąpił w ciągu trzech godzin cyklu pracy reaktora. Szybkość

procesu wynosiła $41,35 \text{ gN}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ($10,6 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$). Przy dwóch pozostałych wartościach stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ skrócona denitryfikacja przebiegała dwufazowo – w pierwszej szybkość usuwania azotanów(III) była kilkukrotnie większa niż w fazie drugiej. W reaktorze SBR_{3,0} azotany(III) były całkowicie usuwane w czasie 8 h trwania cyklu, podczas gdy w reaktorze SBR_{2,0} skuteczność procesu była mniejsza, a zawartość azotanów(III) w ściekach oczyszczonych wynosiła około $30 \text{ gN}/\text{m}^3$ (rys. 4). Podobną, jak w badaniach własnych, szybkość skróconej denitryfikacji ($10,6 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$) uzyskali autorzy pracy [14], stosując glicerol jako źródło węgla ($10,4 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$). Mniejszą szybkość procesu autorzy ci uzyskali, gdy źródłem węgla był etanol ($7,1 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$) czy produkty odpadowe, takie jak ciecz nadosadowa po fermentacji osadów wstępnych ($5,4 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$) oraz odcieki ze składowisk odpadów ($6,67 \text{ mgN}/(\text{g} \cdot \text{h})$).

Przyrost biomasy osadu czynnego

Podczas biologicznego oczyszczania ścieków powstaje osad nadmierny, którego ilość zależy od przyjętej technologii, obciążenia osadu czynnego ładunkiem związków organicznych oraz podatności związków organicznych na biodegradację. Miarą przyrostu osadu jest współczynnik przyrostu biomasy (Y_{obs} , g/g), określający przyrost suchej masy organicznej osadu czynnego w zależności od masy usuniętych zanieczyszczeń mierzonych wartością ChZT ścieków. Jego wartość jest wypadkową wzrostu ilości biomasy osadu czynnego w wyniku biosyntezy nowych



Rys. 4. Zmiana wartości ChZT ścieków oraz zawartości azotanów(III) podczas skróconej denitryfikacji w cyklu pracy reaktorów SBR
Fig. 4. Change in COD and nitrite concentrations during shortcut denitrification in the SBR reactors operation cycle

komórek i wewnątrzkomórkowego magazynowania substancji zapasowych oraz zmniejszenia ilości biomasy osadu czynnego na skutek wykorzystywania wewnątrzkomórkowych materiałów zapasowych i obumierania mikroorganizmów. W biologicznych systemach oczyszczania ścieków z usuwaniem związków azotu trudne jest rozdzielanie ilości związków organicznych wykorzystanych do przyrostu biomasy oraz do redukcji utlenionych form azotu. W celu oszacowania ilości związków organicznych wykorzystanych do redukcji 1 g związków azotu stosuje się często przeliczniki z równań stechiometrycznych, w których źródłem węgla jest metanol. Teoretycznie zapotrzebowanie na metanol do denitryfikacji wynosi 2,47 gCH₃OH/gN (w odniesieniu do ChZT – 2,86 gO₂/gN), natomiast w przypadku skróconej denitryfikacji wartość ta jest mniejsza i wynosi 1,48 gCH₃OH/gN (w odniesieniu do ChZT – 1,72 gO₂/gN).

Biorąc pod uwagę teoretyczne zapotrzebowanie na metanol, autorzy pracy [15] przyjęli, że różnica pomiędzy całkowitą ilością usuniętych zanieczyszczeń mierzonych wartością ChZT a ilością związków organicznych potrzebnych do redukcji form azotu stanowi ilość związków organicznych wykorzystywanych do przyrostu biomasy. Współczynnik przyrostu heterotroficznych mikroorganizmów osadu czynnego w fazie anoksydacyjnej (Y_{HD}), w obecności azotanów(III), można obliczyć z równania:

$$Y_{HD} = 1 - \frac{1,72[\text{NO}_2^-]_{us}}{[\text{ChZT}]_{us}} \quad (3)$$

a w obecności azotanów(V) z równania:

$$Y_{HD} = 1 - \frac{2,86[\text{NO}_3^-]_{us}}{[\text{ChZT}]_{us}} \quad (4)$$

w których:

1,72 – stechiometryczna ilość związków organicznych potrzebna do redukcji 1 g azotanów(III), g

2,86 – stechiometryczna ilość związków organicznych potrzebna do redukcji 1 g azotanów(V), g

$[\text{NO}_2^-]_{us}$ – ilość azotanów(III) usuniętych w cyklu pracy reaktora SBR, gN

$[\text{NO}_3^-]_{us}$ – ilość azotanów(V) usuniętych w cyklu pracy reaktora SBR, gN

$[\text{ChZT}]_{us}$ – ilość zanieczyszczeń (mierzonych wartością ChZT) usuniętych w cyklu pracy reaktora SBR, gO₂

Obliczona wartość współczynnika Y_{HD} w warunkach denitryfikacji przy stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]=5,5$ wynosiła 0,34 g/g. Podczas procesu skróconej denitryfikacji, gdy wartość stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ została zmniejszona o 30%, 40% oraz 55% w porównaniu do denitryfikacji, wartości współczynnika Y_{HD} wynosiły odpowiednio 0,39 g/g, 0,30 g/g oraz 0,33 g/g (tab. 2).

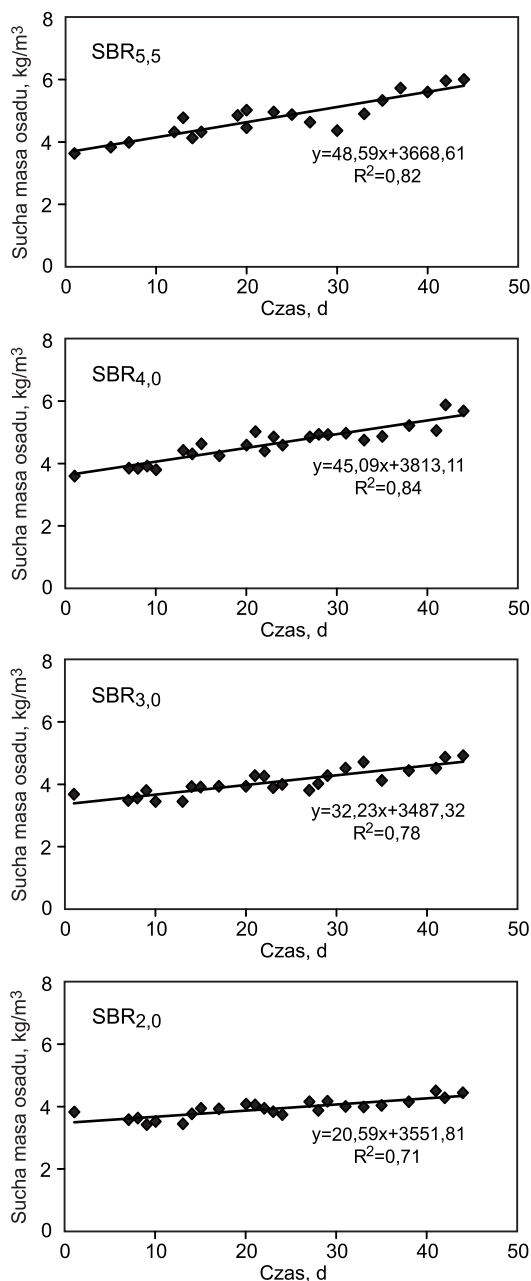
We wszystkich reaktorach początkowa zawartość biomasy osadu czynnego (suchej masy organicznej) wynosiła około 3,5 g/dm³. W czasie eksperymentu obserwowano zwiększenie ilości biomasy, przy czym zmiany te zachodziły zgodnie z reakcją zerowego rzędu (rys. 5). Ustalono, że dobowy przyrost osadu czynnego w procesie denitryfikacji wynosił 48,6 g/(m³·d). W procesie skróconej denitryfikacji, po zmniejszeniu wartości stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ o około 30% (SBR_{4,0}) w stosunku do denitryfikacji (SBR_{5,5}), dobowy przyrost osadu czynnego był porównywalny i wynosił 45,1 g/(m³·d). Przy stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ mniejszym o 45% (SBR_{3,0}) oraz o 55% (SBR_{2,0}), dobowy przyrost osadu wynosił odpowiednio 32,2 g/(m³·d) oraz 20,6 g/(m³·d) (rys. 5).

Tabela 2. Wartości współczynników przyrostu biomasy w procesach denitryfikacji oraz skróconej denitryfikacji
Table 2. The biomass yield coefficients of denitrification and shortcut denitrification processes

| Współczynnik, jednostka | Reaktor | | | | |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|
| | SBR _{5,5} | SBR _{4,0} | SBR _{3,0} | SBR _{2,0} | |
| Y_{HD} – wg [15] | g/g* | 0,34 | 0,39 | 0,30 | 0,33 |
| | g/g** | 0,50 | 0,57 | 0,44 | 0,48 |
| Y_{obs} – dane doświadczalne | g/g* | 0,24 | 0,24 | 0,23 | 0,27 |
| | g/g** | 0,35 | 0,35 | 0,34 | 0,39 |
| Stosunek $[Y_{HD}]/[Y_{obs}]$ | | 1,42 | 1,63 | 1,30 | 1,22 |

*gram suchej masy organicznej osadu czynnego na gram usuniętych zanieczyszczeń mierzonych wartością ChZT ścieków

**gram suchej masy organicznej osadu czynnego, wyrażonej wartością ChZT, na gram usuniętych zanieczyszczeń mierzonych wartością ChZT ścieków



Rys. 5. Zmiana zawartości biomasy osadu czynnego podczas procesów denitryfikacji oraz skróconej denitryfikacji
Fig. 5 Change in the activated sludge biomass content during denitrification and shortcut denitrification processes

Wartości współczynnika Y_{obs} wynosiły 0,24 g/g (SBR_{5,5}), 0,24 g/g (SBR_{4,0}), 0,23 g/g (SBR_{3,0}) oraz 0,27 g/g (SBR_{2,0}) i były od 1,22- do 1,63-krotnie mniejsze, w porównaniu z wartościami Y_{HD} wyznaczonymi na podstawie równania zaproponowanego przez autorów pracy [15] (tab. 2). Na uwagę zasługują stosunkowo niewielkie wartości współczynnika Y_{obs} uzyskane w badaniach własnych. Zdecydowanie większe wartości współczynnika przyrostu biomasy odnotowali autorzy pracy [17] podczas badań procesu denitryfikacji z octanem sodu, etanolem, glukozą oraz kwasem glutaminowym jako źródłem węgla. Największą wartość Y_{obs} autorzy ci uzyskali w przypadku glukozy (0,74 g/g), natomiast najmniejszą w przypadku kwasu glutaminowego (0,56 g/g). Wykorzystując etanol i octan sodu uzyskano wartości pośrednie, odpowiednio 0,7 g/g oraz 0,65 g/g. Podobne wartości współczynnika Y_{obs} (0,62÷0,66 g/g) uzyskali autorzy pracy [16] podczas oczyszczania wód nadosadowych z octanem sodu, jako dodatkowym źródłem węgla organicznego. Badania opisane w pracy [8], dotyczące przyrostu osadu czynnego podczas oczyszczania odcieków ze składowisk, wykazały natomiast zmniejszanie się wartości współczynnika Y_{obs} wraz ze zmianą proporcji gliceryny i octanu sodu, jako zewnętrznego źródła węgla. W przypadku, gdy źródłem węgla był sam octan sodu oraz octan sodu z 30% udziałem gliceryny, wartości współczynnika Y_{obs} wynosiły odpowiednio 0,69 g/g i 0,71 g/g. Zwiększenie udziału gliceryny do 50% spowodowało zmniejszenie wartości Y_{obs} o 30%. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wykorzystywane w badaniach [16, 17] ścieki zawierały azot amonowy, który jest podstawową formą azotu wykorzystywaną przez mikroorganizmy w procesach syntezy biomasy. W niniejszych badaniach jedynym źródłem azotu w ściekach były azotany(V) (denitryfikacja) i azotany(III) (skrócona denitryfikacja), co mogło wpływać na mniejsze wartości współczynnika Y_{obs} . Podczas oczyszczania ścieków zawierających zarówno azot amonowy, jak i utlenione formy azotu, azot amonowy jest bezpośrednio pobierany przez komórki mikroorganizmów, natomiast w przypadku braku azotu amonowego, mikroorganizmy mogą wykorzystywać utlenione formy azotu jako pierwiastki strukturotwórcze, ale dopiero po ich asymilacyjnej redukcji do azotu amonowego, co może skutkować mniejszym przyrostem biomasy [18].

Ustalone wartości współczynnika Y_{obs} posłużyły do wyznaczenia dobowej produkcji biomasy osadu czynnego w reaktorach SBR (ΔX). Największą wartość $\Delta X=0,52$ g/d uzyskano w reaktorze z denitryfikacją (SBR_{5,5}), natomiast podczas skróconej denitryfikacji dobową produkcję biomasy była o 35÷65% mniejsza. Należy zauważyć, że w reaktorach ze skróconą denitryfikacją wraz ze spadkiem wartości stosunku $[ChZT]/[N]$ wartość ΔX zmniejszała się z 0,34 g/d do 0,24 g/d. Jednocześnie największą wartość współczynnika Y_{obs} (0,27 g/g) uzyskano w reaktorze SBR_{2,0} (przy najmniejszej wartości stosunku $[ChZT]/[N]=2,0$), co wynikało z faktu, że o wartości Y_{obs} decydowała ilość usuniętych zanieczyszczeń organicznych, która w tym przypadku była najmniejsza.

Podsumowanie

W badaniach nad oczyszczaniem ścieków, w których jako źródło węgla organicznego w procesach denitryfikacji i skróconej denitryfikacji zastosowano melasę, a jedynym źródłem związków azotu były azotany(V) (denitryfikacja) i azotany(III) (skrócona denitryfikacja), w procesie

denitryfikacji przy stosunku $[ChZT]/[N]=5,5$ uzyskano ponad 99% skuteczność usuwania związków azotu, przy czym szybkość tego procesu wynosiła 6,66 gN/(m³·h). W procesie skróconej denitryfikacji, przy wartościach stosunku $[ChZT]/[N]$ równych 4,0 oraz 3,0, zawartość azotanów(III) w ściekach oczyszczonych nie przekraczała 1 gN/m³. Stosunek $[ChZT]/[N]=2,0$ nie zapewnił całkowitej redukcji azotynów (skuteczność procesu wynosiła około 70%).

Wyznaczone w obu procesach wartości współczynnika Y_{obs} (0,23÷0,27 g/g) były 1,2÷1,6-krotnie mniejsze niż wartości Y_{HD} (0,3÷0,39 g/g). Uzyskane w badaniach małe wartości współczynnika Y_{obs} mogły być skutkiem braku azotu amonowego w ściekach. Dobowa produkcja biomasy osadu czynnego w reaktorach ze skróconą denitryfikacją zmniejszała się wraz ze zmniejszaniem wartości stosunku $[ChZT]/[N]$. Jednocześnie największą wartość współczynnika przyrostu biomasy (0,27 g/g) uzyskano przy najmniejszej wartości stosunku $[ChZT]/[N]=2,0$, co wynikało z najmniejszej ilości usuniętych zanieczyszczeń organicznych ze ścieków.

LITERATURA

1. Y. PENG, G. ZHU: Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2006, Vol. 73, No. 1, pp. 15–26.
2. Y. FERNÁNDEZ-NAVA, E. MARANÓN, J. SOONS, L. CASTRILLÓN: Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 173, No. 1–3, pp. 682–688.
3. M. KASZUBOWSKA, J. MAJTACZ, J. MAKINIA, K. CZERWIONKA, E. KULBAT: Badania kinetyczne procesu denitryfikacji z dawkowaniem zewnętrznego źródła węgla w postaci produktów odpadowych z produkcji alkoholu. *Zeszyty Naukowe nr 141 Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria Środowiska* 2011, vol. 21, ss. 78–86.
4. J. MAKINIA, K. CZERWIONKA, M. SWINARSKI, E. DOBIEGAŁA, A. REMISZEWSKA-SKWAREK: Odpady z produkcji alkoholu jako alternatywne źródła węgla dla wspomaganie denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków. *Forum Eksploatacja* 2012, vol. 2, nr 59, ss. 38–41.
5. U. ABELING, C.F. SEYFRIED: Anaerobic treatment of high-strength ammonium wastewater – nitrogen removal via nitrite. *Water Science Technology* 1992, Vol. 26, No. 5–6, pp. 1007–1015.
6. I. SCHMIDT, O. SLIEKERS, M. SCHMIDT, I. CIRPUS, M. STROUS, E. BOCK, J.G. KUENEN, M.S.M. JETTEN: Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria – competitors or natural partners? *FEMS Microbiology Ecology* 2002, Vol. 39, No. 3, pp. 175–181.
7. L. RODRIGUEZ, J. VILLASENOR, F.J. FERNÁNDEZ: Use of agro-food wastewater for the optimisation of the denitrification process. *Water Science of Technology* 2007, Vol. 55, No. 10, pp. 63–70.
8. D. KULIKOWSKA, K. BERNAT, K. SUS: Zastosowanie gliceryny surowej jako źródła węgla podczas usuwania związków azotu z odcieków składowiskowych metodą osadu czynnego (Crude glycerine as the carbon source during nitrogen removal from municipal landfill leachate using activated sludge process). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 2, ss. 41–45.
9. K. BERNAT, D. KULIKOWSKA, K. ŻUCHNIEWSKI: Glycerine as a carbon source in nitrite removal and sludge production. *Chemical Engineering Journal* 2015, Vol. 267, pp. 324–331.
10. G. CAPPAL, A. CARUCCI, A. ONNIS: Use of industrial wastewater for the optimization and control of nitrogen removal processes. *Water Science of Technology* 2004, Vol. 50, No. 6, pp. 17–24.

11. P. ELEFSINIOTIS, D. LI: The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. *Biochemical Engineering Journal* 2006, Vol. 28, No. 2, pp. 148–155.
12. P. ELEFSINIOTIS, D. G. WAREHAM, M. O. SMITH: Use of volatile acids from an acidphase digester for denitrification. *Journal of Biotechnology* 2004, Vol. 114, No. 3, pp. 289–297.
13. D. KULIKOWSKA, K. DUDEK: Molasses as a carbon source for denitrification. *Archives of Environmental Protection* 2010, Vol. 36, No. 2, pp. 35–45.
14. J. A. TORÁ, J. A. BAEZA, J. CARRERA, J. A. OLESZKIEWICZ: Denitritation of a high-strength nitrite wastewater in a sequencing batch reactor using different organic carbon sources. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 172, No. 2–3, pp. 994–998.
15. N. FRISON, S. D. FABIO, C. CAVINATO, P. PAVAN, F. FATONE: Best available carbon sources to enhance the via-nitrite biological nutrients removal from supernatants of anaerobic co-digestion. *Chemical Engineering Journal* 2013, Vol. 215–216, No. 15, pp. 15–22.
16. K. BERNAT, D. KULIKOWSKA, M. ZIELIŃSKA, A. CYDZIK-KWIATKOWSKA, I. WOJNOWSKA-BARYŁA: Nitrogen removal from wastewater with a low COD/N ratio at a low oxygen concentration. *Bioresource Technology* 2011, Vol. 102, No. 7, pp. 4913–4916.
17. M. MAJONE, M. BECCARI, D. DIONISI, C. LEVANTESI, V. RENZI: Role of storage phenomena on removal of different substrates during pre-denitrification. *Water Science and Technology* 2001, Vol. 43, No. 3, pp. 151–158.
18. M. H. GERARDI: Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. John Wiley and Sons Inc., New York 2002.

Bernat, K., Kulikowska, D., Kordel, A. Nitrogen Removal Effectiveness in Denitrification and Shortcut Denitrification Using Molasses as an Organic Carbon Source. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 2, pp. 9–15.

Abstract: The efficiency and kinetics of nitrogen removal from wastewater by denitrification at [COD]/[N] ratio of 5.5 (SBR_{5.5}) and shortcut denitrification at [COD]/[N] ratios of 4.0 (SBR_{4.0}), 3.0 (SBR_{3.0}), and 2.0 (SBR_{2.0}) was investigated. The studies were conducted in SBR reactors with 24-hour cycle, using molasses as an external organic carbon source. The effectiveness of nitrate removal in SBR_{5.5} and nitrite in SBR_{4.0} and SBR_{3.0} reactors was approx. 99%. The [COD]/[N] ratio of

2.0 in SBR_{2.0} was insufficient for complete nitrite reduction (an average NO₂⁻ content in the treated wastewater of 30 gN/m³). The rates of denitrification were 6.66 gN/(m³·h) for SBR_{5.5} and 41.35 gN/(m³·h) for SBR_{4.0} reactor. It was demonstrated that in SBR_{3.0} and SBR_{2.0} reactors the shortcut denitrification had two phases; in the first one the nitrite removal rate was in the range of 39.8–29.4 gN/(m³·h), which was several times higher than in the second phase. The determined biomass yield coefficients remained in the range of 0.23–0.27 g/g (VSS/COD) and were 1.2–1.6 times lower than the stoichiometric amounts.

Keywords: Wastewater treatment, denitrification, shortcut denitrification, molasses, biomass yield coefficient.