

SZYBKOŚĆ USUWANIA ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU PODCZAS FAZ PROCESOWYCH REAKTORA SBR

Joanna Smyk¹, Katarzyna Ignatowicz¹

¹ Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok, e-mail: j.smyk@doktoranci.pb.edu.pl, k.ignatowicz@pb.edu.pl

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono szybkości usuwania związków azotu i fosforu ze ścieków z zastosowaniem gliceryny jako zewnętrznego źródła węgla. Badania prowadzono podczas procesu oczyszczania ścieków komunalnych w dwóch niezależnych komorach osadu czynnego typu SBR. Do jednej z komór dodano glicerynę jako źródło łatwo przyswajalnych związków organicznych. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie gliceryny jako zewnętrzne źródło węgla podczas oczyszczania ścieków wpłynęło pozytywnie na obniżenie stężeń form azotu i fosforu. Dodatek gliceryny przyczynił się do zwiększenia szybkości usuwania azotanów w procesie denitryfikacji oraz do przyspieszenia usuwania azotu amonowego w procesie nitrifikacji, natomiast nie stwierdzono istotnych zależności między szybkością usuwania związków fosforu a dodatkiem zewnętrznego źródła węgla w formie gliceryny.

Słowa kluczowe: szybkości usuwania związków azotu i fosforu, zewnętrzne źródła węgla, gliceryna, reaktor SBR

REMOVAL RATE OF NITROGEN AND PHOSPHORUS COMPOUNDS DURING SBR PROCESS PHASES

ABSTRACT

The article presents the results pertaining to the effectiveness of nitrogen removal from wastewater using glycerin as an external carbon source. The study was conducted during the process of municipal wastewater treatment in two independent chambers of activated sludge SBR. Glycerin was added to one of the chambers as a source of easily available organic compounds. The study showed that the use of glycerin as an external carbon source to wastewater treatment resulted in a positive influence on the reduction of nitrogen and phosphorus forms. The addition of glycerin contributed to an increase in nitrate removal rates in the denitrification process and to the accelerated removal of ammonium nitrate in the nitrification process; however, no significant relationship was found between the rate of phosphorus compounds removal and the addition of external carbon source in the form of glycerol.

Keywords: nitrogen and phosphorus removal rate, external carbon sources, glycerin, SBR reactor

WPROWADZENIE

Usuwanie związków biogenych ze ścieków jest jednym z głównych celów oczyszczalni ścieków. [Zhang i in. 2016, Tomaszewski i in. 2017] Jedną z podstawowych przyczyn niezadowalających efektów usuwania związków azotu w oczyszczalniach jest niedobór organicznych związków węgla, który limituje przebieg procesu denitryfikacji. W takich przypadkach może zachodzić konieczność dodawania zewnętrznych

źródeł węgla wprowadzających do układu łatwo przyswajalne przez mikroorganizmy związki organiczne. [Cherchi i in. 2009, Liu i in. 2016, Dinçer, Kargi 2000, Shi i in. 2017, Sun i in. 2017]

Obecnie wiele oczyszczalni ścieków wspomaga proces denitryfikacji stosując alternatywne źródła węgla takie jak metanol, etanol, kwas octowy czy glukozę [Cherchi i in. 2009, Elefsiniotis, Li 2006, Plüg i in. 2015, Zhang i in. 2016, Smyk, Ignatowicz 2017]. Produktem, który wykazuje duży potencjał jako zewnętrzne źródło

węgla jest frakcja glicerynowa, stanowiąca produkt uboczny produkcji biodiesla. Istnieją liczne doniesienia o zastosowaniu gliceryny jako odpowiedniego źródła węgla do procesu oczyszczania ścieków [Bodik i in. 2009, Grabinska-Łoniewska i in. 1985, Akunna 1993, Torà 2011] jak również o tym, że zastosowanie gliceryny wpływa na zmniejszenie produkcji biomasy [Kulikowska, Bernat 2013]. W dzisiejszych czasach w wielu krajach olej napędowy jest uzupełniany o biodiesel, powodując sukcesywne zwiększanie jego produkcji, a tym samym ilości odpadowej frakcji glicerynowej. [Bernat i in. 2015, da Silva i in. 2009] Na około 10 litrów produkowanego biodiesla jest generowany około 1 litr gliceryny. [Johnson, Taconi 2007, Guerrero 2012] Faza glicerynowa oprócz glicerolu (propano-1,2,3-triol) – 50–60%, zawiera w swoim składzie również inne substancje jak metanol, mono-, diacyloglicerole, wolne kwasy tłuszczowe oraz mydła. [Melcer i in. 2011] W związku z faktem, iż glicerol pochodzący z produkcji biodiesla ma wiele zanieczyszczeń, dlatego wraz ze wzrostem jego produkcji doprowadziło do jednoczesnego spadku cen gliceryny. W konsekwencji, glicerol stał się odpadem, który powinien zostać unieszkodliwiony, a cena tego produktu jest atrakcyjniejsza w porównaniu do innych substratów stosowanych jako zewnętrzne źródło węgla w procesach denitryfikacji i defosfatacji [Yazdani, Gonzales 2007, Escapa 2009, Janczukowicz, Rodziewicz 2013]

METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono podczas procesu oczyszczania ścieków komunalnych w dwóch niezależnych reaktorach z osadem czynnym typu SBR. Pojemność czynna stanowiła 10 dm³, z czego 6,5 dm³ stanowił osad czynny dostarczony z oczyszczalni ścieków w Białymstoku, pozostałą ilość stanowiły ścieki surowe mechanicznie oczyszczone (3,5 dm³), które również zostały dostarczone z oczyszczalni ścieków w Białymstoku.

Pojedynczy cykl pracy reaktora trwał 6 godzin i obejmował fazy: doprowadzenia ścieków (2 min), mieszania (beztlenowa) (60 min), napowietrzania (3,5h), sedymentacji (1 h) i dekantacji (0,5h). W fazie napowietrzania przez dyfuzor umieszczony na dnie reaktora, podawano sprężone powietrze w zależności od fazy pracy w ilości od 0,1 do 3,0 mg O₂/dm³, stężenie osadu czynnego wynosiło 3,5 kg/m³, indeks osadu wahał się w granicach 120–150 cm³/g, obciążenie hydrau-

liczne komory wynosiło 1,4 m³/m³d oraz obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń 0,2 kg ChZT/m³d. Do jednej z komór po dwudziestu minutach od napełnienia ścieków dodawano glicerynę w ilości 100 mg/dm³ ścieków jako źródło łatwo przyswajalnych związków organicznych.

Podczas doświadczenia próbki ścieków pobierano w następujących punktach procesu oczyszczania:

- po 20 minutach – ścieki po napełnieniu,
- po 60 minutach w fazie denitryfikacji,
- po 270 minutach w fazie nityfikacji,
- po 360 minutach – ścieki oczyszczone.

Pobrane próbki ścieków zaraz po pobraniu poddawano filtracji. W filtracji każdorazowo oznaczano zgodnie z obowiązującą metodyką:

- ChZT_{Cr} – metodą dwuchromianową PN-ISO 15705:2005
- BZT₅ – metodą manometryczną systemem OxiTop Standard,
- N-NH₄ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-ISO 7150-1:2002,
- N-NO₃ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-82/C-04576/08,
- Nog. – metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006,
- Pog. – metodą spektrofotometryczną wg: PN-C-04576-00:1973P,
- P-PO₄ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006.

Szybkość usuwania form azotu i fosforu ze ścieków podczas faz procesowych reaktora SBR obliczono na podstawie wzoru:

$$r_v = \frac{A - B}{T} \left[\frac{\text{mg} * \text{dm}^3}{h} \right] \quad (1)$$

gdzie: A – stężenie azotanów na początku fazy procesowej [mg/dm³],
 B – stężenie azotanów na końcu fazy procesowej [mg/dm³],
 T – długość fazy procesowej [h].

WYNIKI I INTERPRETACJA BADAŃ

Wyniki przeprowadzonych badań ścieków z reaktora R1 bez dodatku zewnętrznego źródła węgla umieszczono w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 umieszczono wyniki badań ścieków z reaktora R2 z dodatkiem gliceryny jako zewnętrznego źródła węgla.

Tabela 1. Zestawienie danych i wyników badań ścieków bez dodatku zewnętrznego źródła węgla

REAKTOR R1 – bez źródła węgla					
Związki	1	2	3	4	5
	ścieki surowe	ścieki po napełnieniu 20 min	denitryfikacja 40 min	nitryfikacja 210 min	ścieki oczyszczone 90 min
ChZT [mgO_2/dm^3]	530	268	259	243	35
BZT ₅ [mgO_2/dm^3]	230	125	120	98	6
Azot ogólny [mgN/dm^3]	118,0	84,0	55,2	24,3	14,4
Azotany NO_3^- [mgN/dm^3]	2,6	3,9	3,6	8,6	8,6
Azot NH_4^+ [mgN/dm^3]	51,1	58,2	41,6	9,7	1,8
Fosfor ogólny [mgP/dm^3]	18,5	15,2	12,8	1,1	0,8
Fosfor P- PO_4 [mgP/dm^3]	18,5	15,2	12,8	1,1	0,8

Tabela 2. Zestawienie danych i wyników badań ścieków z dodatkiem gliceryny jako zewnętrzne źródło węgla

REAKTOR R2 – gliceryna					
Związki	1	2	3	4	5
	ścieki surowe	ścieki po napełnieniu 20 min	denitryfikacja 40 min	nitryfikacja 210 min	ścieki oczyszczone 90 min
ChZT [mgO_2/dm^3]	530	262	331	234	28
BZT ₅ [mgO_2/dm^3]	230	125	145	98	2
Azot ogólny [mgN/dm^3]	118,0	84,1	69	16,5	7,6
Azot NO_3^- [mgN/dm^3]	2,6	4,8	2,6	9,6	5,6
Azot NH_4^+ [mgN/dm^3]	51,1	42,2	45,2	4,3	0,6
Fosfor ogólny [mgP/dm^3]	18,7	15,0	15,0	0,8	0,5
Fosfor P- PO_4 [mgP/dm^3]	18,5	14,9	14,9	0,8	0,5

W tabeli 3 i tabeli 4 przedstawiono szybkości usuwania związków azotu oraz fosforu podczas faz procesowych oczyszczania ścieków w reaktorze kontrolnym oraz w reaktorze z dodatkiem gliceryny jako zewnętrzne źródło węgla.

Dodanie zewnętrznego źródła węgla w formie gliceryny spowodowało obniżenie szybkości usuwania azotu ogólnego w procesie denitryfikacji o $20,55 \text{ (mgN} \cdot \text{dm}^3)/\text{h}$ w porównaniu do reaktora kontrolnego bez dodatku źródła węgla jednocześnie powodując niższe stężenie azotu ogólnego w reaktorze kontrolnym. Podczas fazy nitryfikacji nastąpiła sytuacja odwrotna – w reaktorze z gliceryną nastąpił wzrost szybkości usuwania azotu ogólnego o $6,17 \text{ (mgN} \cdot \text{dm}^3)/\text{h}$. W związku z długim czasem trwania fazy nitryfikacji stężenie azotu ogólnego w reaktorze z dodatkiem gliceryny osiągnęła niższy poziom niż w reaktorze kontrolnym. Podczas sedymentacji i dekantacji w reaktorze kontrolnym szybkość usuwania azotu ogólnego była nieco wyższa – o $0,67 \text{ (mgN} \cdot \text{dm}^3)/\text{h}$, jednak finalnie niższe stężenie azotu ogólnego otrzymano w reaktorze z dodatkiem gliceryny.

Wyższe stężenie azotanów w ściekach po 20 minutach mieszania ścieków w reaktorze R2 a następnie dodanie zewnętrznego źródła węgla do tego reaktora spowodowało znaczą różnicę szybkości usuwania azotanów – w reaktorze kontrolnym szybkość wyniosła $0,90 \text{ (mgN} \cdot \text{dm}^3)/\text{h}$, natomiast w reaktorze z dodatkiem gliceryny $6,60 \text{ (mgN} \cdot \text{dm}^3)/\text{h}$. W fazie nitryfikacji nastąpił wzrost stężenia azotanów w ściekach w obu reaktorach, jednak większy przyrost azotanów odnotowano w reaktorze z dodatkiem zewnętrznego źródła węgla. Proces sedymentacji i dekantacji w reaktorze kontrolnym nie wpłynął na szybkość usuwania azotanów ze ścieków. W przeciwieństwie do reaktora R1, w reaktorze z gliceryną proces dekantacji i sedymentacji przyczynił się do dalszego obniżenia stężenia azotanów z prędkością $12,00 \text{ (mgN} \cdot \text{dm}^3)/\text{h}$.

Proces mieszania ścieków surowych z osadem czynnym spowodował podwyższenie stężenia azotu amonowego w reaktorze bez dodatku źródła węgla. W reaktorze R2 nastąpiła sytuacja odwrotna – stężenie azotu amonowego zostało znacznie obniżone. Znaczna różnica stężeń azo-

Tabela 3. Zestawienie szybkości usuwania związków azotu i fosforu podczas faz procesowych w reaktorze bez dodatku źródła węgla

Związki	pkt. 1–2	pkt. 2–3	pkt. 3–4	pkt. 4–5
	(mg·dm ³)/h			
Azot og.	102,00	43,20	8,83	6,60
Azotany NO ₃ ⁻	-3,90	0,90	-15,00	0,00
Azot amonowy NH ₄ ⁺	-21,30	49,80	95,70	23,70
Fosfor PO ₄	9,90	7,20	35,10	0,90
Fosforany P-PO ₄	9,90	7,20	35,10	0,90

Tabela 4. Zestawienie szybkości usuwania związków azotu i fosforu podczas faz procesowych w reaktorze z dodatkiem gliceryny jako zewnętrzne źródło węgla

Związki	pkt. 1–2	pkt. 2–3	pkt. 3–4	pkt. 4–5
	(mg*dm ³)/h			
Azot og.	101,70	22,65	15,00	5,93
Azotany NO ₃ ⁻	-6,60	6,60	-21,00	12,00
Azot amonowy NH ₄ ⁺	26,70	-9,00	122,70	11,10
Fosfor PO ₄	11,10	0,00	42,60	0,90
Fosforany P-PO ₄	10,80	0,00	42,30	0,90

tu amonowego między reaktorami przez procesem denitryfikacji spowodowały, że podczas tego procesu w reaktorze kontrolnym nastąpiło usuwanie azotu amonowego z szybkością 49,80 (mgN·dm³)/h, a w reaktorze z dodatkiem gliceryny nastąpił przyrost stężenia azotu amonowego w tempie 9,00 (mgN·dm³)/h. Dostarczenie tlenu do ścieków wpłynęło na intensywne przyspieszenie usuwania azotu amonowego w procesie nityfikacji w obu reaktorach. W reaktorze bez dodatku źródła węgla nastąpił wzrost prędkości do 95,70 (mgN·dm³)/h, natomiast w reaktorze z gliceryną do 122,70 (mgN·dm³)/h. W ostatniej fazie oczyszczania ścieków usuwanie azotu amonowego przebiegało zdecydowanie wolniej. Podczas sedymentacji i dekantacji w reaktorze kontrolnym szybkość usuwania azotu amonowego była wyższa – o 12,60 (mgN·dm³)/h, jednak finalnie niższe stężenie azotu amonowego otrzymano w reaktorze z dodatkiem gliceryny.

Proces denitryfikacji wpłynął na przyspieszenie usuwania fosforu o 7,20 (mgP·dm³)/h w reaktorze kontrolnym, natomiast dodanie zewnętrznego źródła węgla nie spowodowało przyspieszenia usuwania fosforu w reaktorze z dodatkiem gliceryny. Proces nityfikacji wpłynął na wzrost szybkości usuwania fosforu do 35,10 (mgP·dm³)/h w reaktorze kontrolnym oraz do 42,60 (mgP·dm³)/h w reaktorze z gliceryną, powodując usunięcie prawie całej zawartości fosforu ze ścieków. Ostatnia faza reaktora nie wpłynęła

znaczaco na stężenie fosforu w ściekach oczyszczonych – w obu reaktorach szybkość usuwania fosforu wynosiła 0,90 (mgP·dm³)/h.

WNIOSKI

1. Dodanie zewnętrznego źródła węgla w formie gliceryny wpłynęło pozytywnie na obniżenie stężeń form azotu i fosforu
2. Dodatek gliceryny przyczynił się do zwiększenia szybkości usuwania azotanów w procesie denitryfikacji oraz do przyspieszenia usuwania azotu amonowego w procesie nityfikacji
3. Nie stwierdzono istotnych zależności między szybkością usuwania związków fosforu a dodatkiem zewnętrznego źródła węgla w formie gliceryny.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany przez MNiSW (W/WBiIS/9/2016).

LITERATURA

1. Akunna J.C., Bizeau C., Moletta R. 1993. Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol. *Water Research*, 27(8), 1303–1312.

2. Bernat K., Kulikowska D., Żuchniewski K. 2015. Glycerine as a carbon source in nitrite removal and sludge production. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 267, 324–331.
3. Bodik, A. Mlstatkova, S. Sedlacek, M. Hutnan. 2009. Biodiesel waste as source of organic carbon for municipal WWTP denitrification. *Bioresource Technol.*, 100, 2452–2456.
4. Cherchi C., Onnis-Hayden A., El-Shawabkeh I. N., Gu A. 2009. Implication of using different carbon sources for denitrification in wastewater treatments. *Water Environment Research*, 81(8), 788–799.
5. da Silva G.P., Mack M., Contiero J. 2009. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnol. Adv.*, 27, 30–39.
6. Dinçer K., Kargı F. 2000. Effects of operating parameters on performances of nitrification and denitrification processes. *Bioprocess Engineering*, 23, 75–80.
7. Elefsiniotis P., Li D. 2006. The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. *Biochemical Engineering Journal*, 28, 148–155.
8. Escapa, M.F. Manuel, A. Morant, X. Gomez, S.R. Guiot, B. Tartakovsky. 2009. Hydrogen production from glycerol in a membraneless microbial electrolysis cell. *Energy and Fuels*, 23(9), 4612–4618.
9. Grabinska-Loniewska, T. Slomczynski, Z. Kanska. 1985. Denitrification studies with glycerol as a carbon source. *Water Research*, 19(12), 1471–1477.
10. Guerrero J., Tayà C., Guisasaola A., Baeza J.A. 2015. Glycerol as a sole carbon source for enhanced biological phosphorus removal. *Water Research*, 46(9), 2983–2991.
11. Janczukowicz W., Rodziewicz J. 2013. Źródła węgla w procesach biologicznego usuwania związków azotu i fosforu. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, Vol. 114, Lublin.
12. Johnson D.T., Taconi K.A. 2007. The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environment Progress*, 26, 338–348.
13. Kulikowska D., Bernat K. 2013. Nitritation-denitritation in landfill leachate with glycerine as a carbon source. *Bioresource Technology*, 142, 297–303.
14. Liu F., Tian Y., Ding Y., Li Z. 2016. The use of fermentation liquid of wastewater primary sedimentation sludge as supplemental carbon source for denitrification based on enhanced anaerobic fermentation. *Bioresource Technology*, 219, 6–13.
15. Melcer A., Klugmann-Radziemska E., Ciunel A. 2011. Zagospodarowanie fazy glicerynowej z produkcji biopaliw. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 13(1), 1–20.
16. Plüg B.D., Cibati A., Trois C. 2015. The use of organic wastes at different degrees of maturity as carbon sources for denitrification of landfill leachate. *Waste Management*, 46, 373–37.
17. Shi Y., Wu G., Wei N., Hu H. 2015. Denitrification and biofilm growth in a pilot-scale biofilter packed with suspended carriers for biological nitrogen removal from secondary effluent. *Journal of Environmental Sciences*, 32, 35–41.
18. Smyk J., Ignatowicz K., 2017. The influence of molasses on nitrogen removal in wastewater treatment with activated sludge. *Journal of Ecological Engineering*, 18(4), 199–203.
19. Sun H., Wu Q., Yu P., Zhang L., Ye L., Xu-Xiang. 2017. Denitrification using excess activated sludge as carbon source: Performance and the microbial community dynamics. *Bioresource Technology*, 238, 624–632.
20. Tomaszewski M., Cema G., Ziemińska-Buczyńska A., 2017. Nowe trendy w usuwaniu azotu amonowego ze ścieków: nitrytacja – anamox w niskiej temperaturze. *Inżynieria Ekologiczna*, 18(2), 175–179.
21. Torà J.A., Baeza J.A., Carrera J., Oleszkiewicz J.A. 2011. Denitritation of a high-strength nitrite wastewater in a sequencing batch reactor using different organic carbon sources. *Chemical Engineering Journal*, 172(2–3), 994–998.
22. Yazdani S.S., Gonzales R. 2007. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, 18(3), 213–219.
23. Zhang Y., Wang X.C., Cheng Z., Li Y., Tang J. 2016. Effect of fermentation liquid from food waste as a carbon source for enhancing denitrification in wastewater treatment. *Chemosphere*, 144, 689–696.