

**MAGDALENA KASZUBOWSKA, JOANNA MAJTACZ,
JACEK MAKINIA, KRZYSZTOF CZERWIONKA,
ELIZA KULBAT***

**BADANIA KINETYCZNE PROCESU DENITRYFIKACJI
Z DAWKOWANIEM ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA
Z POSTACI PRODUKTÓW ODPADOWYCH
Z PRODUKCJI ALKOHOLU**

Streszczenie

Celem badań była ocena możliwości zastosowania produktów odpadowych z produkcji alkoholu (olejów fuzlowych) jako alternatywnego źródła węgla w procesie denitryfikacji. Dla porównania, w badaniach wykorzystano również ścieki oczyszczone mechanicznie (bez podczyszczania oraz podczyszczone w procesie koagulacji-flokulacji), jak również dwa konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla (kwas octowy i etanol). Badania laboratoryjne obejmowały „konwencjonalny” pomiar szybkości denitryfikacji (z ang. NUR). Pomiar wykonano wykorzystując specjalny zestaw laboratoryjny składający się z dwóch równoległych reaktorów przepływowych o pojemności 4 dm³ każdy. Badane oleje fuzlowe wpływały na poprawę szybkości procesu w stopniu porównywalnym do etanolu.

Słowa kluczowe: denitryfikacja, osad czynny, usuwanie azotu, źródła węgla

WPROWADZENIE

Proces denitryfikacji (redukcji utlenionych związków azotu), jest realizowana przez różne mikroorganizmy heterotroficzne, które w przypadku braku tlenu mogą wykorzystać azotany (NO₃) lub azotyny (NO₂) jako końcowe akceptory wodoru, przy czym mogą powstać różne produkty pośrednie, takie jak NO, N₂O lub też azot w postaci gazowej N₂. Jedną z podstawowych przyczyn niezadawalającej efektywności procesu denitryfikacji w oczyszczalniach z biologicznym usuwaniem związków biogenych jest niedobór łatwo rozkładalnych związków

* Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

organicznych, które prawie w całości zużywane są w komorze beztlenowej. W takich przypadkach może zachodzić konieczność dodawania zewnętrznych źródeł węgla, które można podzielić na konwencjonalne i alternatywne. Do pierwszej grupy zaliczane są produkty komercyjne, takie jak metanol, etanol, kwas octowy, octan sodu czy glukoza. Wśród nich metanol jest najczęściej stosowany i udokumentowany [WEF, 2005] [USEPA 1993] zaleca stosowanie metanolu ze względu na jego dostępność, stosunkowo niskie koszty produkcji, niską zawartość lotnych związków organicznych i brak azotu oraz fosforu. Podstawową wadą może być znaczne zwiększenie kosztów eksploatacyjnych, szczególnie w dużych oczyszczalniach ścieków. [Oleszkiewicz i in. 2004] oszacowali, że w oczyszczalni „Czajka” w Warszawie ($Q=580\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$), do usunięcia $2-4\ \text{gN}/\text{m}^3$ (do limitu $10\ \text{gN}/\text{m}^3$) potrzebne byłoby dawkowanie 10% metanolu w ilości około 100-150 t/d. Przewidywany koszt takiej operacji wahałby się w granicach od 3600 do 5400 Euro/d. Istotnym problemem jest także konieczność adaptacji osadu, wynikająca z rozwoju szczególnych bakterii denitryfikacyjnych (tzw. metylotrofów), przystosowanych do rozkładu metanolu. Szybkość wzrostu tych bakterii jest jednak niewielka i adaptacja wymaga dłuższego okresu czasu, przynajmniej kilku dni [Nyberg i wsp. 1996]. Z kolei dawkowanie etanolu, stosowane w Skandynawii, powoduje niemal natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji, co można wiązać ze wstępną adaptacją osadu do tego substratu. Jednak w celu uzyskania pełnej adaptacji, konieczny jest czas odpowiadający w przybliżeniu jednemu wiekowi osadu.

Drugą grupę zewnętrznych źródeł węgla, tzw. alternatywnych, stanowią produkty odpadowe i uboczne z przemysłu. Szczególnie przydatne mogą być odpady z przemysłu spożywczego ze względu na wysoki stosunek ChZT/N oraz wysoką zawartość łatwo rozkładalnych związków organicznych. Celem niniejszej pracy była ocena możliwości zastosowania produktów odpadowych z produkcji alkoholu (olejów fuzlowych) jako alternatywnego źródła węgla. Dla porównania, w badaniach wykorzystano również ścieki oczyszczone mechanicznie (bez podczyszczania oraz podczyszczone w procesie koagulacji-flokulacji), jak również dwa konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla (kwas octowy i etanol). Badania laboratoryjne obejmowały „konwencjonalny” pomiar szybkości denitryfikacji (z ang. NUR).

METODYKA

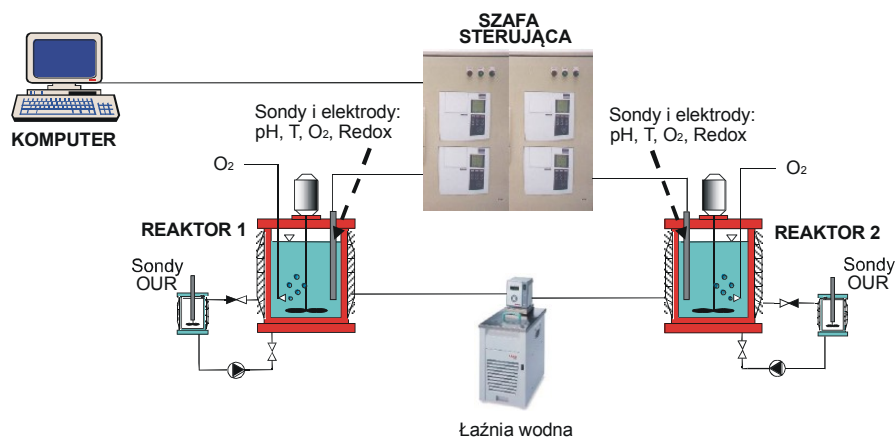
Pochodzenie ścieków i osadu czynnego

Do badań wykorzystano osad czynny i ścieki z oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Część biologiczna oczyszczalni obejmuje sześć równoległych bioreaktorów zaprojektowanych w tzw. zmodyfikowanym systemie

University of Cape Town (MUCT) oraz dwanaście radialnych osadników wtórnych. Oczyszczania przyjmuje ścieki pochodzące z Gdańska i okolic (około 570.000 mieszkańców). Średnia dobowa ilość dopływających ścieków wynosiła nieco ponad 80000 m³/d, jednak przy deszczowej pogodzie dzienny przepływ wzrastał nawet do 140000 m³/d. Około 11% całkowitej ilości ścieków pochodzi z różnych branż przemysłu, głównie spożywczego i stoczniowego. W ciągu ostatnich trzech lat średnie roczne stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych utrzymywały się na poziomie 10-11 g N/m³.

Zestaw laboratoryjny

Badania wykonano w specjalnym urządzeniu laboratoryjnym do pomiaru szybkości biochemicznych procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego (rys. 1). Urządzenie składa się z trzech podstawowych elementów: dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych o pojemności 4 dm³ każdy, sterownika programowalnego, umieszczonego w szafie sterującej oraz komputera. W każdym reaktorze istnieje możliwość pomiaru stężenia rozpuszczonego tlenu szybkości zużycia w dodatkowych komorach pomiarowych, połączonych z głównymi reaktorami. Regulację i utrzymywanie stałej temperatury zapewnia łaźnia wodna połączona z płaszczem wodnym reaktorów. Ponadto, w reaktorach umieszczone są sondy pomiarowe odczynu pH i potencjału redox. Wyniki pomiarów są na bieżąco rejestrowane i archiwizowane w pamięci komputera.



Rys. 1. Schemat urządzenia badawczego do pomiaru szybkości procesów biochemicznych w komorach osadu czynnego [Mąkinia i wsp. 2010]

Fig. 1. Diagram showing the lab apparatus for measuring the rates of biochemical processes in activated sludge systems [Mąkinia i wsp. 2010]

ŹRÓDŁA WĘGLA ORGANICZNEGO W PROCESIE DENITRYFIKACJI

Charakterystykę wszystkich zastosowanych w badaniach źródeł węgla organicznego przedstawiono w tabeli 1. Terminem „wewnętrzne” źródła węgla określone są średniodobowe próbki ścieków po oczyszczeniu mechanicznym. Zewnętrzne źródła węgla sklasyfikowano jako „konwencjonalne” (kwas octowy i etanol) oraz tzw. „alternatywne”, będące odpadami poprodukcyjnymi z gorzelnii (olej fuzlowy). Oleje fuzlowe powstają w procesie rektyfikacji alkoholu, który polega na jego oczyszczaniu poprzez wieloetapową destylację frakcyjną, służącą usunięciu wody i niepożądanych związków. Destylowany alkohol surowy zawiera głównie alkohol etylowy, natomiast olej fuzlowy składa się z mieszaniny estrów, kwasów tłuszczowych oraz wyższych alkoholi (szczególnie izoamylu, izobutylu, aktywnego amylu, butylu i alkoholu propylowego), a także zawiera pewne szczególne aldehydy. Związki te są produkowane w procesie fermentacji i związane są z metabolizmem drożdży. Stanowią one dla gorzelnii niepożądaną pozostałość z procesu destylacji.

Tab. 1. Charakterystyka badanych źródeł węgla organicznego [Mąkinia i wsp. 2010]

Tab. 1. Characteristics of the examined carbon sources [Mąkinia i wsp. 2010]

| Parametr | Jednostka | Wartość średnia (\pm odchylenie standardowe) | | | |
|-----------------------|-----------------------|---|-------------|-----------|---------------|
| | | Ścieki ocz. mechanicznie | Kwas octowy | Etanol | Oleje fuzlowe |
| ChZT | g ChZT/m ³ | 574 \pm 59 | 913.000 | 1.598.000 | 1.989.000 |
| ChZT _{rozp.} | g ChZT/m ³ | 164 \pm 35 | 913.000 | 1.598.000 | 1.809.000 |
| N _{całk.} | g N/m ³ | - | - | - | 0,3 |
| NH ₄ -N | g N/m ³ | 57,2 \pm 4,3 | - | - | - |
| P _{całk.} | g P/m ³ | 14,7 \pm 1,2 | - | - | 0,2 |
| Zawiesina ogólna | g/m ³ | 315 \pm 167 | - | - | 69 |
| Zawiesina organiczna | g/m ³ | 205 \pm 90 | - | - | 68 |

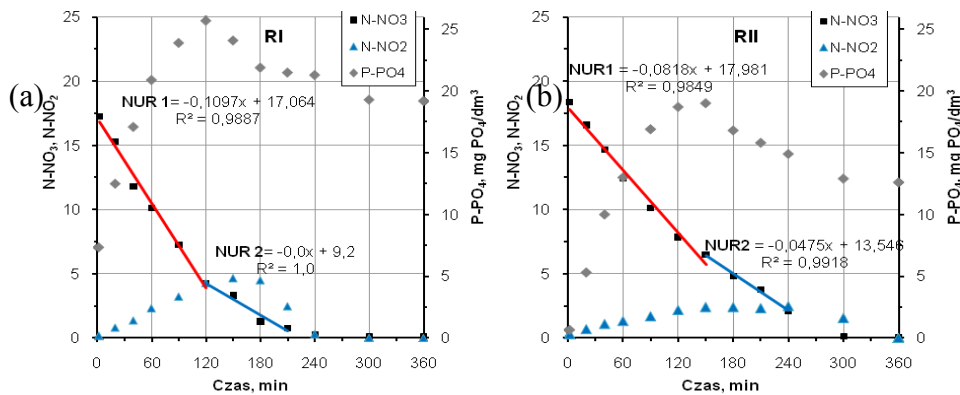
Pomiar szybkości denitryfikacji

W celu ustalenia wpływu różnych źródeł węgla na szybkość denitryfikacji osad recykulowany z oczyszczalni był rozcieńczany (do stężenia około 2,5

g/dm³) ściekami po oczyszczeniu mechanicznym bez podczyszczania i po koagulacji/flokulacji lub ściekami oczyszczonymi biologicznie z dodatkiem odpowiedniego źródła węgla zewnętrznego (etanol, kwas octowy i oleje fuzlowe). Pomiar stężenia biomasy osadu czynnego i ścieków po wymieszaniu w reaktorze odbywał się na początku oraz końcu doświadczenia, które prowadzono przez 6 h. Jednocześnie w celu podniesienia stężenia azotanów w reaktorze do 20 gN/m³ dodawano azotan potasu (KNO₃). Próbkę o objętości 50 cm³ były pobierane z częstotliwością 15-30 min, filtrowane przez sączki typu Whatman GF/C i poddawane analizom laboratoryjnym w celu określenia stężeń NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P i ChZT.

WYNIKI BADAŃ

W przypadku badań ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie zarówno bez korekty składu, jak i po przeprowadzeniu procesu koagulacji i flokulacji, oraz dodaniu zewnętrznego źródła węgla, zaobserwowano dwie szybkości denitryfikacji: łatwo- i wolno- rozkładalną. W badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie, szybkości denitryfikacji wynosiły odpowiednio 4,5 gN/(kg_{s.m.o.}·h) i 1,7 gN/(kg_{s.m.o.}·h) dla frakcji łatwo rozkładalnej i frakcji wolno rozkładalnej, podczas gdy stosunek $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ w pierwszej fazie wynosił 9,4 gChZT/gN. Szybkości denitryfikacji w obu fazach mieszczą się w przedziale literaturowym podanych przez [Naidoo i in. 1998] na podstawie podobnych pomiarów w 8 komunalnych oczyszczalniach ścieków w Europie.



Rys. 2. Wyniki szybkości denitryfikacji podczas „konwencjonalnego” pomiaru (a) ścieki oczyszczone mechanicznie ($T = 16,6$ °C), (b) ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji/flokulacji ($T = 16,9$ °C)

Fig. 2. Results of the „conventional” denitrification rate rate measurement (a) settled wastewater ($T = 16,6$ °C), settled wastewater after coagulation-flocculation ($T = 16,9$ °C)

Tab. 2. Szybkości procesów denitryfikacji oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ uzyskane podczas „konwencjonalnego” pomiaru z użyciem wewnętrznego źródła węgla
 Tab. 2. Denitrification rates and $\Delta\text{COD}:\Delta\text{N}$ ratios obtained during the “conventional” measurement with the use of internal carbon sources

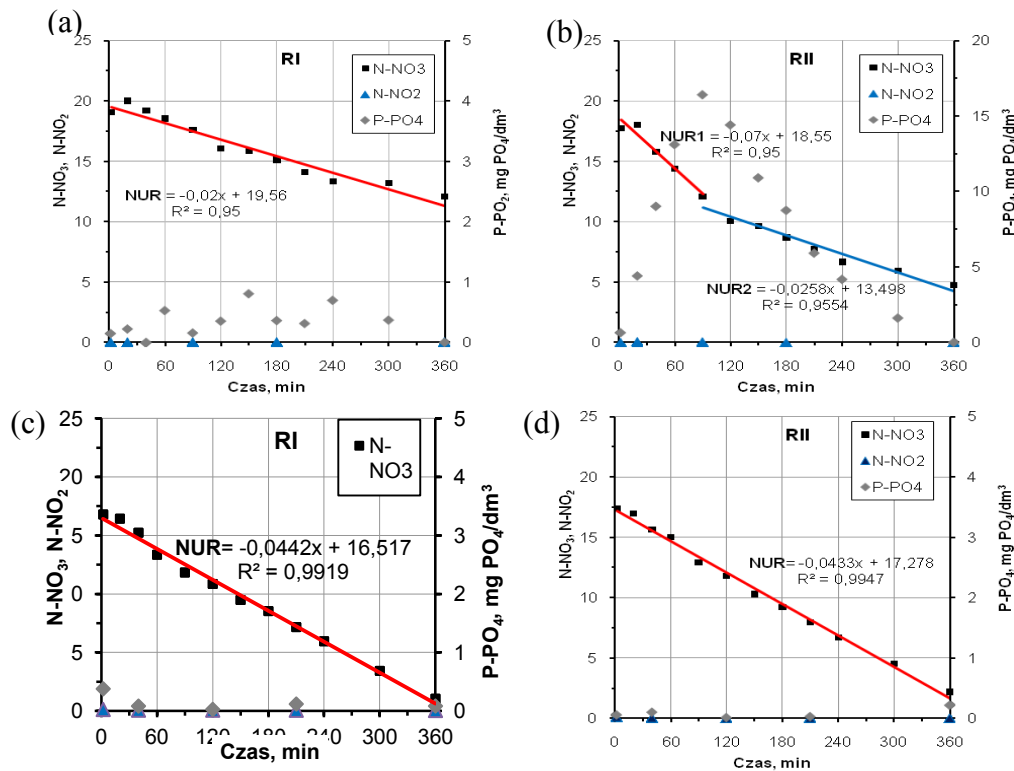
| Źródło węgla | Seria | $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ gChZT/gN | Szybkość denitryfikacji | |
|--|----------|--|---|---|
| | | | Fracja łatworozkładalna gN/(kg _{s.m.o.} ·h) | Fracja wolnorozkładalna gN/(kg _{s.m.o.} ·h) |
| Ścieki oczyszczone mechanicznie | Wiosenna | 9,4 | 4,5 | 1,7 |
| Ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji/flokulacji | | 8,4 | 3,5 | 1,9 |
| Ścieki oczyszczone mechanicznie | Zimowa | 5,3 | 4,8 | 1,4 |
| Ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji/flokulacji | | 8,0 | 1,7 | 0,7 |

W badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie po procesie koagulacji i flokulacji prowadzonych równoległe do badań ze ściekami bez korekty składu wyniki szybkości denitryfikacji są niższe w obu fazach testu (tabela 2).

Podczas badań „konwencjonalnej” denitryfikacji z wewnętrznymi źródłami węgla, na początku badań zaobserwowano uwalnianie fosforanów, które trwało aż do momentu wyczerpania łatwo rozkładalnego substratu.

Tabela 3. Szybkości procesów denitryfikacji oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ uzyskane podczas „konwencjonalnego” pomiaru z użyciem zewnętrznego źródła węgla
 Table 3. Denitrification rates and $\Delta\text{COD}:\Delta\text{N}$ ratios obtained during the “conventional” measurement with the use of external carbon sources

| Źródło węgla | Seria | $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ gChZT/gN | Szybkość denitryfikacji gN/(kg _{s.m.o.} ·h) |
|----------------|----------|--|---|
| Etanol | Wiosenna | 9,1 | 0,6 |
| Kwas octowy | | 8,5 | 1,8 |
| Olej fuzlowy 1 | | 5,3 | 1,3 |
| Olej fuzlowy 2 | | 4,9 | 1,3 |
| Etanol | Zimowa | 9,6 | 0,6 |
| Kwas octowy | | 8,8 | 2,4 |
| Olej fuzlowy 1 | | 5,1 | 0,9 |
| Olej fuzlowy 2 | | 6,0 | 0,9 |



Rys. 2. Wyniki szybkości denitryfikacji podczas „konwencjonalnego” pomiaru (a) etanol ($T = 13,4$ °C), (b) kwas octowy ($T = 13,5$ °C), (c) olej fuzłowy 1 ($T = 17,4$ °C), (d) olej fuzłowy 2 ($T = 17,6$ °C)

Fig. 2. Results of the „conventional” denitrification rate rate measurement (a) ethanol ($T = 13,4$ °C), (b) acetic acid ($T = 13,5$ °C), (c) fusel oil 1 ($T = 17,4$ °C), (d) fusel oil 2 ($T = 17,6$ °C)

W przypadku badań ze ściekami oczyszczonymi biologicznie z dodatkiem olejów fuzłowych zaobserwowano pojedyncze szybkości denitryfikacji, co jest związane z wysoką zawartością określonego typu substratu. Szybkości obliczone na podstawie przeprowadzonych badań wynosiły 0,9-1,3 gN/(kg_{s.m.o.}·h) i były niższe w stosunku do wyników wcześniejszych badań, 1,4-1,7 gN/(kg_{s.m.o.}·h), uzyskanych w temperaturze 13,2-17,6 °C. Natomiast stosunek $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ dla olejów fuzłowych, wynoszący 4,9-5,3 gChZT/gN mieścił się w przedziale wartości uzyskanych we wcześniejszych badaniach 4,5-6,6 gN/(kg_{s.m.o.}·h). Wśród zewnętrznych źródeł węgla, najwyższe wartości szybkości denitryfikacji

(1,8-2,4 gN/(kg_{s.m.o.}·h)) zaobserwowano dla kwasu octowego, natomiast najniższe (0,6 gN/(kg_{s.m.o.}·h)) dla etanolu.

Podczas „konwencjonalnych” pomiarów szybkości denitryfikacji z zewnętrznymi źródłami węgla, tylko w przypadku kwasu octowego zaobserwowano uwalnianie fosforanów na początku badań, które trwało do momentu wyczerpania substratu. Natomiast w badaniach z olejami fuzłowymi i etanolem nie zaobserwowano uwalniania fosforanów, co świadczy o tym, że związki te nie są substratem w procesie biologicznego usuwania fosforu.

WNIOSKI

Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań laboratoryjnych potwierdziły usprawnienie procesu denitryfikacji przy dawkowaniu zarówno ścieków jak i zewnętrznych źródeł węgla. Oleje fuzłowe wpływały na poprawę szybkości procesu w stopniu porównywalnym do etanolu. Praktycznym efektem badań może być poprawa efektywności procesu usuwania azotu ze ścieków, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości odpadów powstających w zakładach produkcji alkoholu (gorzelniach i destylarniach).

LITERATURA

1. WEF: *Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants. Manual of Practice of the Water Environment Federation No. 30.* McGraw-Hill, New York 2005
2. U.S.EPA: *Manual Nitrogen Control*; EPA/625/R-93/010; Washington, D.C. 1993
3. OLESZKIEWICZ J.A., KALINOWSKA E., DOLD P., BARNARD J.L., BIENIOWSKI M., FERENC Z., JONES R., RYPINA A., SUDOL J.: *Feasibility studies and pre-design simulation of Warsaw's new wastewater treatment plant.* Environmental Technology, vol. 25, 1405-1411, 2004
4. NYBERG U., ANDERSSON B., ASPEFREN H.: *Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal.* Water Science and Technology, vol. 33, No. 12, 1996
5. MAKINIA J., DREWNOWSKI J., ŚWINIARSKI M., CZERWIONKA K., KRASZEWSKA M., MAJTACZ J.: *Wewnętrzne i zewnętrzne źródła węgla dla wspomaganie efektywności procesu denitryfikacji.* Inżynieria Morska i Geotechnika, No. 2, 2010
6. NAIDOO V., URBAIN V., BUCKLEY C.A.: *Characterisation of wastewater and activated sludge from European municipal wastewater treatment*

plants using the NUR test, Water Science and Technology, vol. 38, No. 1, 303-310, 1998

**KINETIC INVESTIGATIONS OF DENITRIFICATION
WITH THE ADDITION OF EXTERNAL CARBON SOURCES
IN THE FORM OF BYPRODUCTS FROM ALCOHOL
PRODUCTION**

S u m m a r y

The aim of this study was evaluation of the feasibility of using by-products from alcohol production (fusel oils) as an alternative carbon source for denitrification. For comparison, the settled wastewater (without further pretreatment and after coagulation-flocculation) as well as two conventional external carbon sources (ethanol and acetic acid) were also investigated. Lab experiments comprised the conventional nitrate utilization rate (NUR) measurements. The experiments were carried out in a special lab apparatus consisting of two parallel batch reactors ($V = 4 \text{ dm}^3$ each). The effect of examined fusel oils was similar to ethanol.

Key words: denitrification, activated sludge, nitrogen removal, carbon sources