



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Innowacyjne źródło węgla dla wspomaganie denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków

Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka

Wytyczne oceny alternatywnych źródeł węgla

Autorzy opracowania:

dr hab. inż. Jacek Mąkinia, prof. nadzw. PG
dr inż. Krzysztof Czerwionka

Gdańsk, marzec 2013

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie.....	3
2. Produkty odpadowe i uboczne z przemysłu spożywczego	4
3. Protokół WERF (USA)	6
4. Protokół opracowany w ramach projektu INCAS.....	9
4.1. Wstępna analiza alternatywnego źródła węgla	10
4.2. Badania eksperymentalne w skali laboratoryjnej	13
4.3. Badania modelowe i symulacja komputerowa (1)	23
4.4. Badania eksperymentalne w skali technicznej	25
4.5. Symulacja komputerowa (2)	28
4.6. Analiza ekonomiczna	30
4.7. Podsumowanie.....	31
3. Bibliografia.....	33

1. Wprowadzenie

Efektywność procesu denitryfikacji w oczyszczalniach z biologicznym usuwaniem związków biogennych (BUZB) jest uzależniona w znacznym stopniu od dostępności związków węgla organicznego w komorach anoksycznych (strefach denitryfikacji). Z uwagi na znaczne zużycie tych związków w komorze beztlenowej (na potrzeby biologicznej defosfatacji), a także obserwowaną w ostatnich latach zmianę charakterystyki ścieków surowych (malejący stosunek węgla do azotu ($ChZT/N$)), w komorach anoksycznych może pojawić się deficyt łatwo rozkładalnych związków organicznych. W przypadkach, gdy w komorach tych nie zachodzi pełna redukcja azotanów, poprawę efektywności denitryfikacji, a tym samym usuwania azotu, można osiągnąć poprzez dawkowanie do tych komór zewnętrznych źródeł węgla. Źródła te można podzielić na tzw. konwencjonalne (np. metanol czy kwas octowy), produkty komercyjne (np. Brenntaplus VP1 lub KemDen) oraz alternatywne (przemysłowe produkty uboczne lub odpadowe, głównie z przemysłu spożywczego) (Cappai i wsp., 2004; Quan i wsp., 2005; Sage i wsp., 2006; Rodriguez i wsp., 2007).

Wytyczne projektowe zalecają zwykle stosowanie dwóch pierwszych grup źródeł węgla zewnętrznego, natomiast przydatność „alternatywnych” związków bogatych w węgiel organiczny (w tym ścieków przemysłowych) powinna być zweryfikowana na podstawie wyników badań technologicznych. O przydatności tych ścieków będzie decydować każdorazowo dostępność prostych związków organicznych lub podatność na ich generację w procesach fermentacji/hydrolizy oraz niskie stężenia związków azotu. Szczególnie przydatne mogą być odpady z przemysłu spożywczego ze względu na wysoki stosunek $ChZT/N$ oraz wysoką zawartość łatwo rozkładalnych związków organicznych. Analiza porównawcza tradycyjnych (kwas octowy i etanol) i alternatywnych (surowy spirytus, olej fuzlowy, syrop i odcieki z odwadniania wywaru pogorzelnianego) źródeł węgla wykazała pełną przydatność drugiej grupy związków do poprawy efektywności procesu denitryfikacji (Swinarski i wsp., 2009, Czerwionka i wsp., 2012). Związki te, będące półproduktami lub odpadami poprodukcyjnymi z gorzelnii i destylarni, pochodziły z procesu rektyfikacji alkoholu w wyniku wieloetapowej destylacji frakcyjnej. Badania pilotowe oczyszczania ścieków komunalnych w reaktorze SBR przeprowadzone przez Cappai i wsp. (2004) wykazały, że bezpośrednie dawkowanie do fazy anoksycznej ścieków z zakładu produkcji lodów oraz cukrowni (przetwarzającej buraki) powodowało wzrost efektywności usuwania azotu o 23-53%. Jednocześnie autorzy nie zaobserwowali żadnych ubocznych, negatywnych skutków funkcjonowania oczyszczalni. Podobne badania przeprowadzone dla hydrolizowanej melasy, zawierającej 47,5% łatwo rozkładalnych związków organicznych, umożliwiły osiągnięcie średniej efektywności usuwania azotu na poziomie 91,6 % (Quan i wsp., 2005). Wartość ta była o 6,3% wyższa od efektywności uzyskanej przy dozowaniu metanolu, jako zewnętrznego źródła węgla. Wykorzystanie ścieków przemysłowych zamiast metanolu w celu poprawy efektywności usuwania azotu było również przedmiotem badań w Finlandii w ramach programu LIFE Unii Europejskiej (LIFE03/ENV/FIN/237).

Prezentowane wyniki wskazują, że istnieje duży potencjał w zastosowaniu ścieków z różnych gałęzi przemysłu spożywczego jako zewnętrznego źródła węgla organicznego w procesie biologicznego usuwania azotu. Konieczne jest jednak każdorazowo przeprowadzenie badań technologicznych, które pozwolą określić warunki i skutki ich dawkowania, tak aby zoptymalizować pracę oczyszczalni mającej problemy z dotrzymaniem rygorystycznych wymagań w sprawie dopuszczalnych wartości związków biogenych w odpływie.

Z uwagi na zmienne właściwości potencjalnych alternatywnych źródeł węgla organicznego konieczne było opracowanie wytycznych, umożliwiających właściwą ich ocenę. W USA, w ramach prac podjętych przez Water Environment Research Foundation (WERF), opracowany został protokół oceny alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania procesu denitryfikacji w oczyszczalniach ścieków (Gu i Onnis-Hayden, 2010). Analiza tego bardzo rozbudowanego opracowania wskazuje, że może być on trudny do wykorzystania przez eksploatatorów oczyszczalni ścieków. Wynika to z jednej strony z bardzo rozbudowanej analizy doniesień literaturowych, głównie odnoszących się do danych amerykańskich, a z drugiej ze zbyt małej ilości informacji dotyczących praktycznej strony wykonania niezbędnych prac badawczych. Dodatkowo w protokole tym zaleca określenie zbyt dużej liczby parametrów kinetycznych procesu denitryfikacji. Jednocześnie nie uwzględnia on wpływu dozowania zewnętrznego źródła węgla na przemiany związane z biologicznym usuwaniem fosforu, które także mają bezpośredni wpływ na efektywność procesu denitryfikacji.

Z tego względu, na podstawie kilkuletnich badań wykonanych w Politechnice Gdańskiej w ramach projektu „Innowacyjne źródło węgla dla wspomagania denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków”, zaproponowano niniejszy protokół, w postaci łatwych do praktycznego zastosowania wytycznych oceny stosowania alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków.

2. Produkty odpadowe i uboczne z przemysłu spożywczego

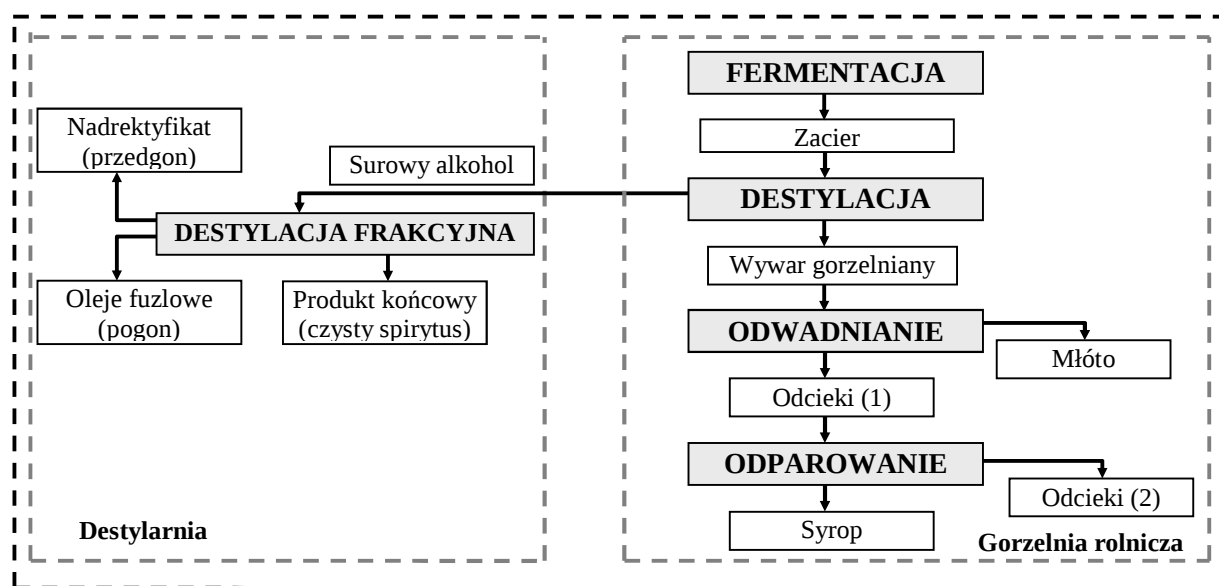
Wstępnym, a jednocześnie bardzo ważnym etapem działań związanych z zastosowaniem alternatywnych źródeł węgla organicznego w procesie denitryfikacji jest wykonanie rozpoznania rynku produktów odpadowych i półproduktów z różnych gałęzi przemysłu spożywczego. Szczególnie przydatne będą źródła zlokalizowane w bliskim sąsiedztwie oczyszczalni. Nie oznacza to jednak, że nie należy rozważyć także tych, które dostępne są w odległościach znacznie większych (nawet rzędu kilkuset kilometrów).

Tego typu rozpoznanie wykonano w ramach projektu INCAS dla zakładów produkujących alkohol. Do produkcji spirytusu wykorzystuje się wiele surowców roślinnych zawierających różne węglowodany. Surowce te można podzielić na dwie grupy:

- zawierające wielocukry: ziemniaki, zboża, odpady z krochmalnictwa, maki, kasze, otręby;
- zawierające cukry bezpośrednio fermentujące (głównie sacharozę, glukozę, fruktozę), tj. melasę, buraki cukrowe, trzinę cukrową, marchew, owoce świeże i suszone, odpady przemysłu owocowego.

W gorzelnictwie ziemniaczanym i zbożowym produkcja spirytusu obejmuje cztery podstawowe etapy, z których trzy pierwsze (parowanie surowca, zacieranie i fermentacja zacieru) mają na celu stworzenie optymalnych warunków do przebiegu procesu fermentacji cukrów zawartych w surowcu do alkoholu etylowego przy udziale odpowiednio dobranych drożdży. W ostatnim etapie następuje oddestylowanie alkoholu etylowego z przefermentowanych zacierów. Powstaje w ten sposób podstawowy półprodukt, określany jako surówka lub alkohol surowy. Jest on następnie oczyszczany w procesie destylacji frakcyjnej do czystego spirytusu, z wydzieleniem produktów odpadowych, w postaci frakcji lżejszych (nadrektyfikat z górnej części kolumny destylacyjnej) i cięższych (oleje fuzlowe z dolnej części kolumny).

W Polsce występują dwa zasadnicze rodzaje zakładów produkcyjnych związanych z wytwarzaniem alkoholu, są to gorzelnie rolnicze oraz destylarnie. Te pierwsze specjalizują się głównie w produkcji surowego alkoholu realizowanej zgodnie z opisanymi powyżej 4 etapami (tzw. gorzelnie rolnicze). Natomiast destylarnie, to z reguły duże zakłady prowadzące proces destylacji frakcyjnej surowego alkoholu w celu uzyskania czystego spirytusu lub wódek markowych. Część gorzelni może także prowadzić destylację frakcyjną surówki z wytworzeniem produktu końcowego. Na rys. 1 przedstawiono schemat produkcji spirytusu z uwzględnieniem zakresu realizowanego w typowej gorzelni rolniczej i destylarni.



Rys. 1. Schemat produkcji alkoholu w gorzelniach rolniczych i destylarniach, z uwzględnieniem produktów odpadowych i ubocznych.

Z przedstawionego schematu produkcji spirytusu można stwierdzić, że potencjalnymi alternatywnymi źródłami węgla organicznego dla denitryfikacji mogą być:

- z gorzelni rolniczej:
 - o produkty odpadowe: wywar, odciek i syrop,
 - o półprodukty: zacier i surowy alkohol,

- z destylarni i gorzelni prowadzącej destylację frakcyjną:
 - o produkty odpadowe: olej fuzlowy i nadrektyfikat.

Wykorzystanie zacieru i surowego alkoholu ograniczone jest aspektem ekonomicznym (cena jednostkowa) oraz kwestią akcyzy na produkty spirytusowe. Dodatkowo zacier i wywar zawierają bardzo duże ilości zawiesin w postaci przefermentowanych produktów wyjściowych. Natomiast w przypadku destylarni nadrektyfikat traktowany jest jako produkt handlowy z uwagi na możliwość jego zastosowania do produkcji spirytusu technicznego (np. do zimowych płynów do spryskiwaczy). Uwzględniając powyższe uwarunkowania można stwierdzić, że z przemysłu spirytusowego w praktyce dostępne będą głównie produkty odpadowe w postaci odcieków i syropu (z gorzelni) oraz oleje fuzlowe z destylarni i gorzelni prowadzących także destylację frakcyjną.

Podobne rozpoznanie należy wykonać także dla innych zakładów przemysłowych, ustalając w ten sposób wstępną listę produktów, które można poddać dokładniejszej analizie.

3. Protokół WERF (USA)

Gu i Onnis-Hayden (2010) opracowali protokół oceny alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania procesu denitryfikacji. Protokół, rekomendowany przez Water Environment Research Foundation (WERF), stanowi wytyczne dla eksploatatorów oczyszczalni ścieków do oceny możliwości zastosowania alternatywnego źródła węgla oraz efektywności jego działania w skali pełnoteknicznej. Autorzy zaproponowali wykonanie oceny w trzech zasadniczych etapach:

- faza wstępna – identyfikacja potencjalnych alternatywnych źródeł węgla oraz wstępna ich ocena na podstawie matrycy punktowej,
- faza badawcza – wykonanie badań umożliwiających selekcję oraz ocenę wybranych alternatywnych źródeł węgla zewnętrznego w skali laboratoryjnej, pilotowej i technicznej,
- faza decyzyjna – analiza i podsumowanie wyników badań przeprowadzonych w fazie wstępnej i badawczej oraz wybór optymalnego źródła węgla organicznego.

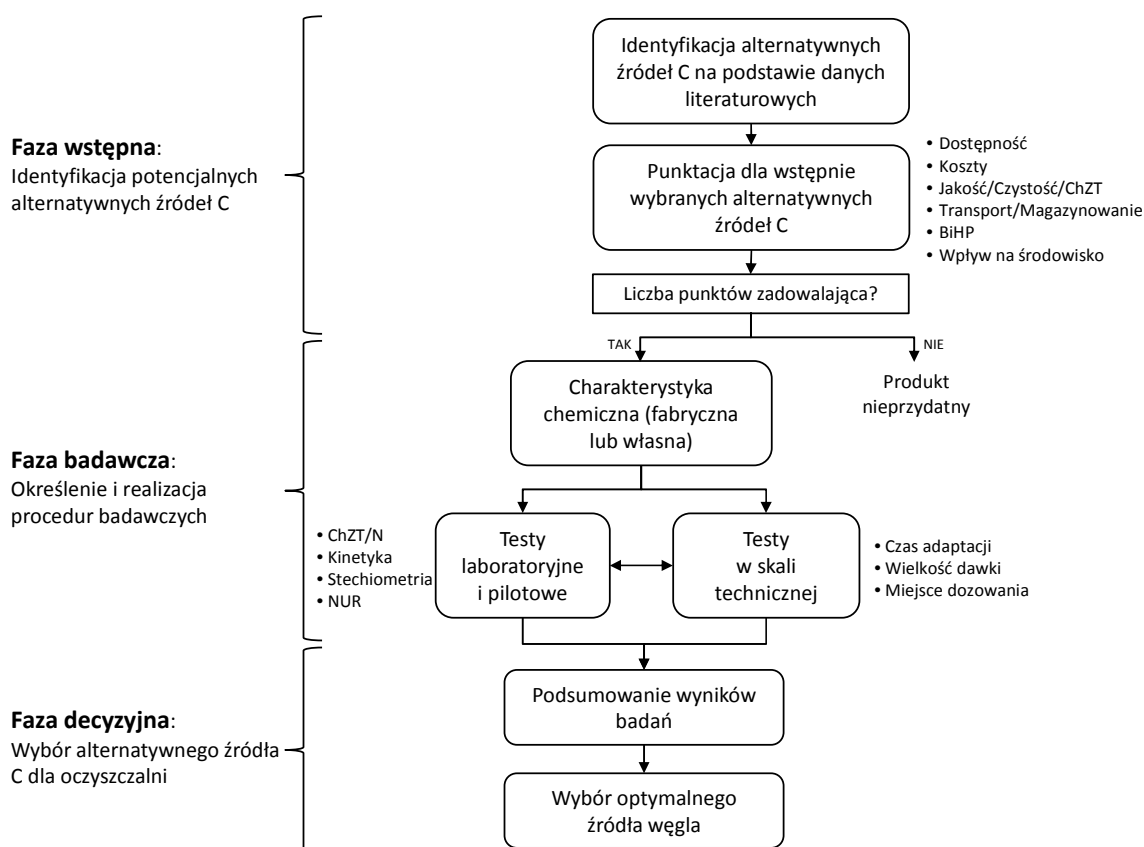
Na rys. 2 przedstawiono główne fazy procedury związanej z doбором odpowiedniego alternatywnego źródła węgla według protokołu opracowanego przez WERF (Gu i Onnis-Hayden, 2010).

W fazie wstępnej należy zidentyfikować dostępność potencjalnych źródeł węgla dla procesu denitryfikacji. Poza produktami konwencjonalnymi (głównie metanol, etanol i kwas octowy) i o charakterze komercyjnym, szczególny nacisk położono na produkty alternatywne w postaci półproduktów i odpadów z przemysłu spożywczego. W celu ułatwienia i ujednolicenia oceny opracowano matrycę punktową, obejmującą siedem kryteriów: koszt, dostępność, zmienność jakościową i stężenie ChZT, zagadnienia transportu i magazynowania oraz bezpieczeństwa i oddziaływania na środowisko. W każdej kategorii można przypisać od 1 do 5 punktów, przy czym autorzy wprowadzili ogólne zalecenia odnośnie zasad ich przyznawania (Tabela 1). W praktyce można w danej kategorii przypisać zmienną liczbę punktów, w postaci widełek. Należy podkreślić, że ocena na tym etapie ma charakter subiektywny bazujący na

ograniczonej ilości dostępnych informacji, które udało się zebrać o danym półprodukcie lub odpadzie.

Podstawą dalszych działań będzie sumaryczna liczba punktów, którą uzyskało analizowane przez nas alternatywne źródło węgla organicznego. Jako odniesienie autorzy zalecają przyjmować ocenę uzyskaną dla metanolu (27 punktów). Następnie wszystkie substancje, które osiągnęły liczbę punktów porównywalną lub wyższą z metanolem (>25) można skierować do kolejnego etapu oceny.

W tabeli 2 zestawiono liczbę punktów, które przyznano, stosując powyższe kryteria, dla wstępnie wytypowanych produktów odpadowych z przemysłu spirytusowego oraz dla metanolu. Należy podkreślić, że czasami warto rozważyć skierowanie do dalszych etapów oceny także te produkty, które uzyskały liczbę punktów poniżej 25.



Rys. 2. Podstawowe fazy oceny alternatywnych źródeł węgla zgodnie z protokołem WERF (na podstawie Gu i Onnis-Hayden, 2010)

Tabela 1. Matryca wstępnej oceny potencjalnych (alternatywnych) źródeł węgla organicznego dla wspomagania denitryfikacji (na podstawie Gu i Onnis-Hayden, 2010)

Kryterium oceny	Liczba przyznanych punktów				
	1	2	3	4	5
Koszt	koszt bardzo wysoki	koszt 25-50% wyższy od produktów komercyjnych (np. metanolu)	koszt <25% wyższy od produktów komercyjnych (np. metanolu)	koszt porównywalny do produktów komercyjnych (np. metanolu)	koszt niższy od produktów komercyjnych (np. metanolu)
Dostępność	niska dostępność	dostępny okresowo	dostępny przez większość czasu	dostępny przez cały rok, ale w dalszych odległościach	dostępny lokalnie przez cały rok
Jakość	duża zmienność składu	duża zawartość N i P (więcej niż 2,5% ChZT)	wymaga wstępnego oczyszczenia i dodatków	nie wymaga oczyszczenia, zmienna jakość	wysoka czystość i stały skład
Stężenie ChZT, g/m ³	< 5.000	5.000-10.000	10.000-100.000	100.000-1.000.000	>1.000.000
Zdrowie i bezpieczeństwo	niebezpieczny palny/toksyczny wymaga specjalnego wyposażenia (w tym p.poż.)	palny/toksyczny wymaga specjalnego wyposażenia (ale nie p.poż.)	ograniczone zagrożenie ale wymaga specjalnego wyposażenia (transport, magazynowanie, dozowanie)	ograniczone zagrożenie i nie wymaga specjalnego wyposażenia	bez negatywnego wpływu
Dostawa i magazynowanie	zbiornik wymaga ogrzewania i mieszania, podgrzewane przewody dozujące	zbiornik wymaga 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 mogą być inaczej wykorzystane	produkowany z ogólnodostępnych surowców	półprodukt	odpad
Łączna ilość punktów	im większa liczba punktów tym lepiej				

Tabela 2. Przykład oceny wstępnej wybranych źródeł węgla organicznego do denitryfikacji

Kryterium oceny	Źródło węgla organicznego			
	Metanol	Oleje fuzlowe	Syrop	Odcieki
Koszt	4	5	5	5
Dostępność	5	4-5	3-5	3-5
Jakość	5	4	4	2
Stężenie ChZT, g/m ³	5	5	4	3
Zdrowie i bezpieczeństwo	1	1-2	4	4
Dostawa i magazynowanie	5	4	1	3
Aspekt środowiskowy	2	5	5	5
Łączna liczba punktów	27	28-30	26-28	25-27

W fazie badawczej wybrane źródła węgla analizowane są na zawartość związków organicznych, azotu i fosforu oraz substancji inhibujących proces nitryfikacji. Szczególnie istotne są informacje dotyczące stężenia frakcji rozpuszczonej związków organicznych (ChZT_f). Następnie w skali laboratoryjnej badana jest podatności na rozkład biologiczny (ChZT biorozkładalne), wpływ na szybkość denitryfikacji (NUR), zużycie związków organicznych do denitryfikacji (stosunek ChZT/N), wartość współczynnika przyrostu biomasy, szybkości wzrostu i obumierania denitryfikantów oraz innych współczynników kinetycznych procesu. Parametry te określa się poprzez wykonanie konwencjonalnego pomiaru NUR przy typowym oraz wysokim obciążeniu biomasy substratem organicznym.

Dla najbardziej obiecujących alternatywnych źródeł węgla organicznego należy w skali technicznej (ewentualnie pilotowej) zweryfikować wyniki badań laboratoryjnych oraz określić wymagany czas adaptacji osadu. Efektem tych badań ma być także ustalenie właściwej lokalizacji punktu wprowadzania źródła węgla oraz wymagana wielkość dawki. Przedstawione zostały szczegółowe wytyczne prowadzenia badań dla układów z wtórną i wstępną denitryfikacją z uwzględnieniem konieczności optymalizacji parametrów technologicznych procesu.

W ostatniej fazie decyzyjnej uzyskane wyniki wszystkich badań są szczegółowo analizowane celem ostatecznego wyboru optymalnego dla danej oczyszczalni ścieków alternatywnego źródła węgla organicznego.

4. Protokół opracowany w ramach projektu INCAS

W wyniku prac prowadzonych w ramach projektu INCAS zaproponowano modyfikację protokołu WERF, dostosowując go do uwarunkowań typowych układów z podwyższonym biologicznym usuwaniem nie tylko związków organicznych i azotu, ale także fosforu. Eksploatowane na początku tego typu układów (np. A²/O, JHB, UCT, MUCT) komory beztlenowe, w których przebiega pierwszy etap podwyższonej biologicznej defosfatacji, przyczyniają się do zwiększenia udziału w biomase osadu czynnego organizmów akumulujących fosfor (z ang. PAO, phosphorus accumulating organisms). Część z nich należy do

denitryfikantów, redukujących azotany do wolnego azotu w komorach anoksycznych, zatem aktywność bakterii PAO może mieć istotny wpływ na przebieg procesu denitryfikacji z dozowaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego.

Dodatkowo w ramach prezentowanych wytycznych przedstawiono opisy prowadzenia testów związanych z wyznaczeniem szybkości procesów biochemicznych oraz przykłady obliczeń umożliwiające praktyczne wykorzystanie wyników badań do oceny możliwości zwiększenia efektywności usuwania azotu w bioreaktorach danej oczyszczalni ścieków.

Oddzielnym zagadnieniem prezentowanym w ramach niniejszych wytycznych jest zastosowanie w praktyce wyników symulacji komputerowych przy wykorzystaniu modeli komputerowych komór osadu czynnego.

W tabeli 3 zestawiono tok postępowania w ramach opracowanych wytycznych stosowania alternatywnych źródeł węgla dla wspomagania denitryfikacji w komunalnych oczyszczalniach ścieków.

Tabela 3. Podstawowe etapy i cele badań alternatywnych źródeł węgla

ETAP BADAŃ	CEL BADAŃ
WSTĘPNA ANALIZA ALTERNATYWNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA	Określenie przydatności źródła węgla poprzez wyznaczenie frakcji organicznej rozpuszczonej i łatwo rozkładalnej (metodą fizyko-chemiczną), wyznaczenie stosunków C/N i C/P oraz zmienności składu, a także sprawdzenie zagrożenia dla bezpieczeństwa pracy oczyszczalni ścieków
BADANIA EKSPERYMENTALNE W SKALI LABORATORYJNEJ	Wyznaczenie stężenia frakcji nierozkładalnej ChZT, wyznaczenie stężenia frakcji łatwo rozkładalnej (metodą biochemiczną), wyznaczenie współczynnika przyrostu osadu)
BADANIA MODELOWE I SYMULACJA KOMPUTEROWA (1)	Wstępne określenie miejsca dawkowania i wielkości dawki zewnętrznego źródła węgla oraz potencjalnych efektów dawkowania zewnętrznego źródła węgla
BADANIA EKSPERYMENTALNE W SKALI TECHNICZNEJ	Potwierdzenie możliwości poprawy efektywności usuwania azotu (możliwe również zwiększenie produkcji biogazu bez pogorszenia efektywności usuwania azotu)
SYMULACJA KOMPUTEROWA (2)	Określenie optymalnego miejsca dawkowania i optymalnych dawek zewnętrznego źródła węgla
ANALIZA EKONOMICZNA	Ocena ekonomiczna stosowania alternatywnych źródeł węgla

4.1. Wstępna analiza alternatywnego źródła węgla

W ramach wstępnej analizy potencjalnych źródeł węgla dla poprawy procesu denitryfikacji należy wykonać następujące działania:

1. Sprawdzenie dostępności alternatywnego źródła węgla (rozkład ilościowy – objętości dobowe, tygodniowe i miesięczne, zmienność sezonowa, itp.)

2. Sprawdzenie podstawowych parametrów fizyko-chemicznych w kilku próbkach (ChZT, ChZT w próbce po koagulacji i filtracji (ChZT_{filtr}), BZT₅, N ogólny, NH₄-N, NO₃-N, P ogólny, PO₄-P, zawiesina ogólna i zawiesina organiczna)
3. Sprawdzenie właściwości mogących stanowić zagrożenie dla bezpieczeństwa pracy oczyszczalni ścieków (palność, zawartość substancji toksycznych)

Celem tego etapu oceny jest: określenie przydatności źródła węgla poprzez wyznaczenie frakcji organicznej rozpuszczonej i łatwo rozkładalnej (metodą fizyko-chemiczną), wyznaczenie stosunków C/N i C/P oraz zmienności składu, a także sprawdzenie zagrożenia dla bezpieczeństwa pracy oczyszczalni ścieków.

Analiza dostępności badanego, alternatywnego źródła węgla związana jest z określeniem nie tylko możliwych do uzyskania objętości w ujęciu dobowym, tygodniowym, miesięcznym czy rocznym, ale także z oszacowaniem zmienności sezonowej. Duża zmienność dostępności danego produktu może wiązać się z koniecznością przygotowania na terenie oczyszczalni odpowiedniej objętości w zbiornikach magazynowych. Dodatkowo należy odnieść okresy o mniejszej dostępności danego ŻŻW do konieczności jego dozowania, np. wynikających z obniżeniem temperatury w bioreaktorach poniżej 12 °C.

Udział poszczególnych frakcji organicznych w całkowitym ChZT badanego źródła węgla można określić na podstawie zintegrowanych wytycznych charakterystyki ścieków holenderskiej fundacji STOWA (Roeleveld i van Loosdrecht, 2002). Wytyczne te są oparte na fizyko-chemicznej metodzie oznaczania frakcji „rozpuszczonej” ChZT (łatworozkładalnej i nierozkładalnej) w połączeniu z analizą krzywej rozkładu BZT (Tabela 4). Stężenie frakcji „rozpuszczonej” ChZT zależy w znacznym stopniu od rodzaju stosowanego filtra. Zaleca się stosowanie filtrów membranowych o wielkości porów 0,1 μm. Alternatywną metodą, dającą porównywalne wyniki (w granicach 1%), jest koagulacja-flokulacja przy użyciu Zn(OH)₂.

Tabela 4. Metoda wyznaczania udziału poszczególnych frakcji organicznych w całkowitym ChZT badanego źródła węgla na podstawie wytycznych STOWA (Roeleveld i van Loosdrecht, 2002)

Składniki rozpuszczone	Składniki zawiesinowe	Dodatkowe obliczenia
$S_I = 0,9 \cdot ChZT_{filtr,o}$	$X_S = \alpha \cdot ChZT_d$	$\alpha = \frac{\frac{BZT}{1 - Y_{H,BZT}} - S_S}{ChZT_{X,d}}$
$S_S = ChZT_{filtr,d} - S_I$	$X_I = (1 - \alpha) \cdot ChZT_{X,d}$	$BZT = \frac{BZT_{5,d}}{1 - e^{-5 \cdot k_{BZT}}}$ $ChZT_{X,d} = ChZT_d - ChZT_{filtr,d}$

gdzie:

S_I – nierozkładalne, rozpuszczone związki organiczne, g ChZT/m³

S_S – łatworozkładalne związki organiczne, g ChZT/m³

X_I - nierozkładalne, zawieszinowe związki organiczne, g ChZT/m³

X_S – wolnorozkładalne związki organiczne, g ChZT/m³

$ChZT_d$ - całkowite ChZT w dopływie, g ChZT/m³

$ChZT_{filt,d}$ - ChZT w dopływie (ścieki sączone), g ChZT/m³

$ChZT_{filt,o}$ - ChZT w odpływie (ścieki sączone), g ChZT/m³

$BZT_{5,d}$ - całkowite BZT₅ w dopływie, g BZT/m³

k_{BZT} - stała rozkładu BZT, 1/d

$Y_{H,BZT}$ - współczynnik przyrostu biomasy

Oznaczanie frakcji łatworozkładalnej ChZT, w oparciu o metodę koagulacyjno-flokulacyjną przy użyciu Zn(OH)₂ (Mamais i wsp., 1993), obejmuje następującą procedurę:

- przygotować roztwór siarczanu cynku (ZnSO₄) o stężeniu 100 mg/dm³ oraz 6 M roztwór NaOH;
- do 100 cm³ badanych ścieków (lub produktów odpadowych) wprowadzić 1 cm³ przygotowanego roztworu siarczanu cynku,
- mieszać próbkę przez ok. 60 s;
- podnieść odczyn próbki do wartości pH ok. 10,5 za pomocą przygotowanego roztworu wodorotlenku sodu;
- odstawić próbkę aż do sklarowania cieczy nadosadowej;
- przesączyć ciecz nadosadową przez sączek o średnicy porów 0,45 μm;
- w przesączu wykonać oznaczenie ChZT.

Charakterystykę źródeł węgla organicznego w postaci produktów odpadowych i ubocznych z destylarni i gorzelni oraz wybranych produktów konwencjonalnych zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyka produktów odpadowych pochodzących z przemysłu spirytusowego oraz wybranych produktów konwencjonalnych

Parametr	Jednostka	Wartość średnia (±odchylenie standardowe)					
		Oleje fuzlowe	Odcieki	Syrop	Metanol	Etanol	Kwas octowy
ChZT	g O ₂ /m ³	1 732 284 (±116 320)	45 590 (±26135)	399 999	1 188 000	1 598 000	913 000
ChZT _{filt}	g O ₂ /m ³	-	29 420 (±19 340)	234 000	1 188 000	1 598 000	913 000
N _{og}	g N/m ³	866,6(±65,2)	733(±402)	586	-	-	-
NH ₄ -N	g N/m ³	3,2 (±2,1)	35,4(±32,6)	213	-	-	-
NO ₃ -N	g N/m ³	95,5 (±32,6)	32,6(±18,4)	126	-	-	-
P _{og}	g P/m ³	1,97 (±0,55)	53,2(±30,5)	-	-	-	-
PO ₄ -P	g P/m ³	0,92 (±0,06)	40,3(±21,6)	-	-	-	-

Przy ocenie zagrożenia jakie może stanowić źródło węgla dla bezpieczeństwa pracy oczyszczalni pomocne będą karty charakterystyki produktu. W aspekcie tym należy się także

kierować ogólną wiedzą o potencjalnych niebezpiecznych właściwościach danego półproduktu lub odpadu poprodukcyjnego.

4.2. Badania eksperymentalne w skali laboratoryjnej

Badania eksperymentalne w skali laboratoryjnej powinny być prowadzone zarówno w reaktorach nieprzepływowych (tzw. testy wsadowe) jak i w układach przepływowych (podobnych do stosowanych w skali technicznej, np. JHB lub A²/O). Testy wsadowe mogą dostarczyć wielu cennych informacji odnośnie badanych źródeł węgla. Są przy tym mniej pracochłonne niż wielotygodniowa obsługa układów przepływowych.

4. Pomiar szybkości poboru tlenu (test jednofazowy w warunkach tlenowych)

Cel: wyznaczenie stężenia frakcji nierozkładalnej ChZT, wyznaczenie stężenia frakcji łatwo rozkładalnej (metodą biochemiczną), wyznaczenie współczynnika przyrostu osadu.

Badania tego typu można wykonać w prostym zestawie laboratoryjnym obejmującym:

- zlewkę o pojemności min. 2 dm³ (optymalna objętość wynosi 5 dm³),
- zestaw napowietrzający (pompka typu akwaryjnego, 1-2 kamienie napowietrzające z przewodami PE),
- butelkę tlenową o poj. 300 cm³ (jak do pomiaru BZT),
- miernik tlenu rozpuszczonego z sondą przystosowaną do pomiarów BZT w butelkach tlenowych (z mieszadełkiem typu Stirrox firmy WTW),
- przewód PE do lewarowania osadu.

Dodatkowo należy posiadać:

- inhibitor nitryfikacji (ATU);
- zestaw do filtracji ścieków (najlepiej pod próżnią),
- sączi z włókna szklanego (typu Whatman GF/C 1,2 µm),
- strzykawkę lub pipetę do poboru próbek ścieków,
- możliwość wykonania oznaczeń stężenia ChZT, zawiesiny ogólnej i organicznej.

Poniżej przedstawiono w punktach procedurę wykonania pomiarów szybkości poboru tlenu (wartości liczbowe odnoszą się do zestawu o pojemności czynnej 4,0 dm³):

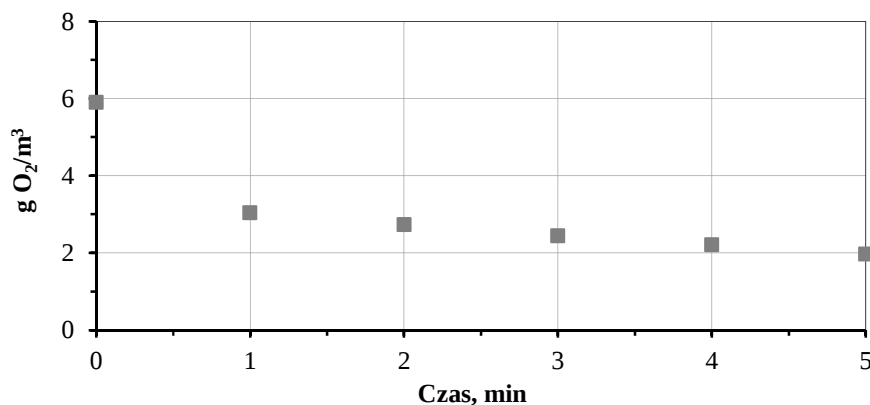
- przygotować 4 dm³ osadu czynnego z końca komory nitryfikacji, pozostawić do sedimentacji, a następnie zdekantować 2 dm³ cieczy nadosadowej, tak aby w zlewce pozostały 2 dm³ zagęszczonego osadu (jeżeli jest taka potrzeba, to osad ogrzać do temperatury pokojowej);
- włączyć zestaw napowietrzający, utrzymując wysokie stężenie tlenu rozpuszczonego (ok. 6 mg O₂/dm³);

- przygotować 2 dm³ ścieków oczyszczonych biologicznie z dodatkiem odpowiedniej objętości źródła węgla, tak aby ChZT mieszaniny odpowiadało wartościom typowym dla ścieków oczyszczonych mechanicznie (przy wykonywaniu testu sprawdzającego przygotowujemy 2 dm³ ścieków oczyszczonych mechanicznie);
- dodać do zagęszczonego osadu ok. 30 mg inhibitora nitryfikacji (ATU), aby powstrzymać pobór tlenu przez bakterie nitryfikacyjne (dawka ok. 7,5 mg/dm³), a następnie 2 dm³ przygotowanych ścieków;
- po wymieszaniu ścieków i osadu (ok. 2 min) pobrać 100 cm³ próbki w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej;
- pobierać próby o objętości ok. 50 cm³ z częstotliwością co 10 (przez pierwsze 30 min trwania testu), a następnie co 15-30 min; próby należy natychmiast przefiltrować (pod próżnią!) na sączku z włókna szklanego (Whatman GF/C 1,2 µm) i przygotować do pomiaru stężenia ChZT;
- z częstotliwością co 15 min prowadzić pomiar szybkości poboru tlenu wg następującej procedury:
 - przelewarować do butelki tlenowej mieszaninę ścieków i osadu ze zlewki,
 - włożyć do butelki sondę tlenową (w butelce nie powinno być żadnych pęcherzyków powietrza),
 - włączyć mieszadelko sondy tlenowej (lub ustawić butelkę na mieszadle magnetycznym wkładając do niej wcześniej mieszadelko i włączyć intensywne mieszanie),
 - prowadzić pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego co 0,5 min przez okres 5 min (wyniki zapisywać np. do tabeli 6);
 - po zakończeniu pomiaru przelać zawartość butelki z powrotem do zlewki reaktora laboratoryjnego; butelkę wypłukać wodą wodociągową;
- badania kontynuować przez 5-7 godzin, aż do pełnego ustabilizowania się wartości pomiarów szybkości poboru tlenu.

Tabela 6. Wzór tabeli zapisu stężenia tlenu rozpuszczonego w trakcie pomiaru szybkości poboru tlenu

Data	Godz.	Stężenie tlenu rozpuszczonego, mg O ₂ /dm ³											
		po czasie, min											
		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	2,5	4	4,5	5	
	0:00												
	0:15												
	0:30												
	0:45												
	1:00												
													

Na rys. 3 przedstawiono typową krzywą zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w trakcie pojedynczego pomiaru szybkości poboru tlenu w butelce tlenowej.



Rys. 3. Typowy przebieg zmian stężenia tlenu rozpuszczonego w trakcie pomiaru OUR

Wartości OUR wyznacza się z zależności:

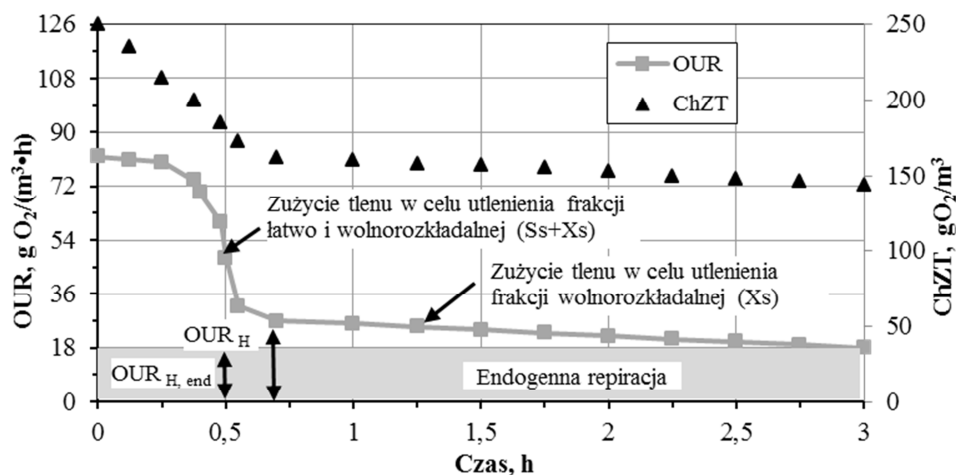
$$OUR = \frac{S_{O_2,t_1} - S_{O_2,t_2}}{(t_2 - t_1)} \quad \text{gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{h}) \quad (1)$$

gdzie:

$S_{O_2,t}$ – stężenie tlenu rozpuszczonego po czasie t_1 lub t_2 , gO₂/m³

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

W oparciu o wyznaczone chwilowe wartości OUR i stężenia ChZT można sporządzić wykres ich zmian w trakcie tlenowych pomiarów respirometrycznych (rys. 4).



Rys. 4. Typowy przebieg zmian wartości OUR i ChZT podczas testu jednofazowego w warunkach tlenowych

W oparciu o pomiary całkowitej szybkości poboru tlenu ($\int OUR_H \cdot dt$) i wyznaczonej wartości poboru tlenu na endogenną respirację ($\int OUR_{H,end} \cdot dt$) oraz stopień rozkładu związków

organicznych (ΔChZT) obliczyć można wartości współczynnika przyrostu osadu (Y_H), który służy do oszacowania ilości produkowanego osadu nadmiernego:

$$Y_H = \frac{\Delta\text{ChZT} - (\int \text{OUR}_H \cdot dt - \int \text{OUR}_{H,\text{end}} \cdot dt)}{\Delta\text{ChZT}} \quad \text{g ChZT (biomasa)/g ChZT (substrat)} \quad (2)$$

a także stężenie frakcji łatwo i wolnorozkładalnej:

$$S_S + X_S = \frac{\int \text{OUR}_H \cdot dt - \int \text{OUR}_{H,\text{end}} \cdot dt}{1 - Y_H} \quad \text{g ChZT (substrat)/m}^3 \quad (3)$$

5. Konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji (test jednofazowy w warunkach anoksyicznych)

Cel: zbadanie wpływu zewnętrznego źródła węgla na poprawę efektywności denitryfikacji (może być też porównanie z konwencjonalnymi źródłami węgla), wyznaczenie współczynnika przyrostu osadu, wyznaczenie stężenia frakcji łatwo rozkładalnej

Konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji można wykonać w bardzo prostym zestawie laboratoryjnym obejmującym (Fot. 1):

- zlewkę o pojemności min. 2 dm³ (optymalna objętość wynosi 5 dm³),
- mieszadło magnetyczne z magnesem (o odpowiedniej wielkości do pojemności zlewki) ewentualnie mieszadło mechaniczne z mieszadłem typu łopatkowego lub śmigłowego.

Dodatkowo należy posiadać:

- azotan potasu (KNO_3);
- zestaw do filtracji ścieków (najlepiej pod próżnią),
- sączi z włókna szklanego (typu Whatman GF/C 1,2 μm),
- strzykawkę lub pipetę do poboru próbek ścieków,
- możliwość wykonania oznaczeń stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$, ChZT, zawiesiny ogólnej i organicznej (oraz ewentualnie N_{org} , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, i $\text{PO}_4\text{-P}$).

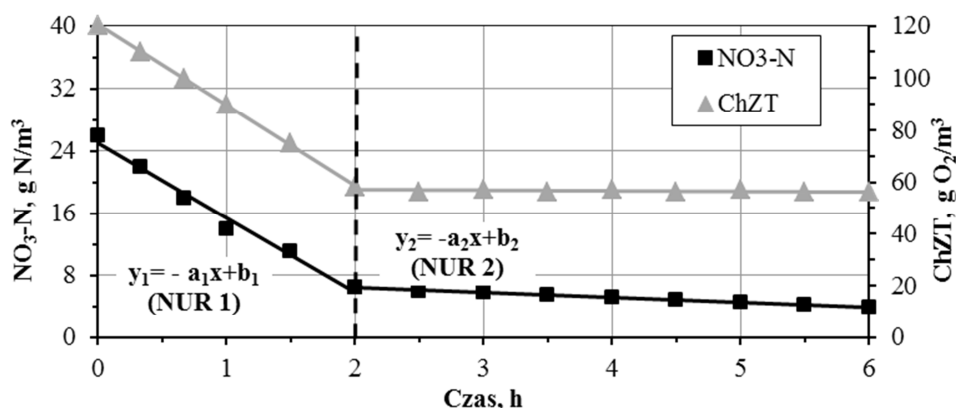


Fot. 1. Trzy równoległe stanowiska badawcze do pomiaru szybkości denitryfikacji

Poniżej przedstawiono w punktach procedurę wykonania konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji (wartości liczbowe odnoszą się do zestawu o pojemności czynnej 4,0 dm³):

- przygotować 4 dm³ osadu czynnego z końca komory nitryfikacji, pozostawić do sedimentacji, a następnie zdekantować 2 dm³ cieczy nadosadowej, tak aby w zlewce pozostały 2 dm³ zagęszczonego osadu (jeżeli jest taka potrzeba, to osad ogrzać do temperatury pokojowej);
- przygotować 2 dm³ ścieków oczyszczonych biologicznie z dodatkiem odpowiedniej objętości źródła węgla, tak aby ChZT mieszaniny odpowiadało wartościom typowym dla ścieków oczyszczonych mechanicznie (przy wykonywaniu testu sprawdzającego przygotowujemy 2 dm³ ścieków oczyszczonych mechanicznie);
- przygotować porcję 577 mg azotanu potasu (KNO₃), aby podnieść stężenie N-NO₃ o 20 mg N/dm³ w reaktorze o pojemności 4,0 dm³ (dawka jednostkowa wynosi 144,3 mg KNO₃/dm³), KNO₃ rozpuścić w niewielkiej objętości wody,
- uruchomić mieszanie reaktora (w trakcie testów nie mieszać zawartości reaktora zbyt intensywnie, aby nie powodować jego napowietrzania);
- dodać do zagęszczonego osadu 2 dm³ przygotowanych ścieków, a następnie rozpuszczony w wodzie azotan potasu;
- po wymieszaniu ścieków i osadu (ok. 2 min) pobrać 100 cm³ próbki w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej;
- pobierać z reaktora próbki osadu (50 cm³) w następującym czasie (min.): 2, 20, 40, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240 (czas poboru prób można dostosować do aktualnej szybkości usuwania azotanów); próbki należy natychmiast przefiltrować (pod próżnią!) na filtry z włókna szklanego (Whatman GF/C 1,2 µm) i przygotować do pomiaru stężenia NO₃-N i ChZT (dodatkowo można oznaczyć stężenie N_{og}, NH₄-N, NO₂-N, i PO₄-P);
- badania kontynuować przez 3-5 godzin, aż do pełnego ustabilizowania się końcowego stężenia azotanów.

Typową zmienność stężenia ChZT i NO₃-N podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji przedstawiono na rys. 5. Widoczne są na nim dwie szybkości denitryfikacji, związane z wykorzystywaniem związków łatwo- i wolnorozkładalnych (NUR1) oraz tylko związków wolnorozkładalnych (NUR2).



Rys. 5. Typowe zmiany stężenia azotu azotanowego i ChZT podczas konwencjonalnego pomiaru szybkości denitryfikacji (NUR)

Na podstawie tych pomiarów można określić szybkość denitryfikacji (NUR1 i/lub NUR2):

$$NUR = \frac{S_{NO_3-N,t_1} - S_{NO_3-N,t_2}}{(t_2 - t_1) \cdot X_{OC}} \quad \text{gN}/(\text{kg}_{\text{smo}} \cdot \text{h}) \quad (4)$$

lub

$$NUR = \frac{a}{X_{OC}} \quad \text{gN}/(\text{kg}_{\text{smo}} \cdot \text{h}) \quad (5)$$

zużycie związków organicznych w procesie denitryfikacji:

$$\frac{\text{ChZT}}{N} = \frac{\text{ChZT}_{t_1} - \text{ChZT}_{t_2}}{S_{NO_3-N,t_1} - S_{NO_3-N,t_2}} \quad \text{gChZT (substrat)}/\text{gN (denitryfikowany)} \quad (6)$$

oraz wartość współczynnika przyrostu osadu heterotroficznego w warunkach anoksycznych:

$$Y_H = 1 - \frac{2,86}{\frac{\text{ChZT}}{N}} \quad \text{gChZT (biomasa)}/\text{gChZT (substrat)} \quad (7)$$

gdzie:

$S_{NO_3-N,t}$ – stężenie azotu azotanowego po czasie t_1 lub t_2 , gN/m^3

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

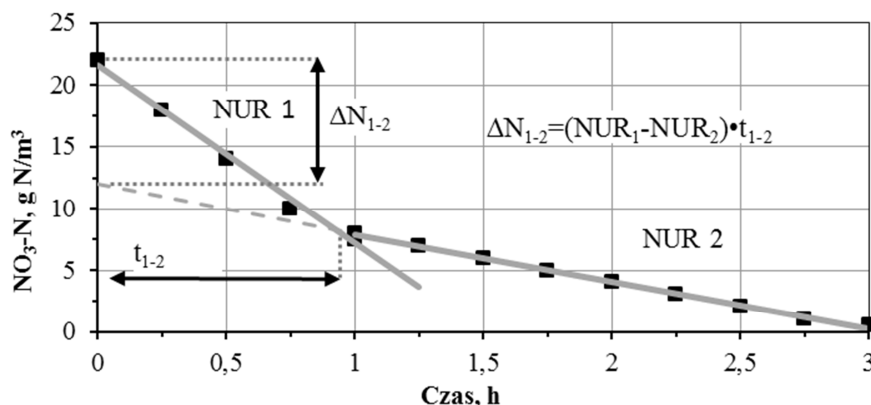
ChZT_t – stężenie ChZT po czasie t_1 lub t_2 , gChZT/m^3

X_{OC} – stężenie frakcji organicznej osadu czynnego, $\text{kg}_{\text{smo}}/\text{m}^3$

a – nachylenie linii trendu spadku stężenia azotu azotanowego, dla pomiaru NUR1 (a_1) lub NUR2 (a_2).

W oparciu o analizę przebiegu linii trendu dla szybkości NUR1 i NUR2 można także wyznaczyć stężenia frakcji łatworozkładalnej jako alternatywę dla obliczeń wg p. 4 (rys. 6):

$$S_S = \frac{2,86}{1 - Y_H} \cdot \Delta N_{1-2} \quad \text{gChZT}/\text{m}^3 \quad (8)$$



Rys. 6. Sposób wyznaczania stężenia frakcji łatworozkładalnej w oparciu o konwencjonalne pomiary szybkości denitryfikacji

6. Pomiar szybkości denitryfikacji po fazie beztlenowej (test dwufazowy w warunkach beztlenowych i anoksyicznych)

Cel: zbadanie wpływu bakterii fosforowych (PAO) na proces denitryfikacji z badanym źródłem węgla.

Pomiar szybkości denitryfikacji po fazie beztlenowej lepiej odzwierciedla warunki panujące w typowych komorach osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogennych. Wykonując ten test można także wyznaczyć szybkości związane z podwyższonym biologicznym usuwaniem fosforu. Pomiar ten także można wykonać w bardzo prostym zestawie laboratoryjnym obejmującym (Fot. 1):

- zlewkę o pojemności min. 2 dm³ (optymalna objętość wynosi 5 dm³),
- mieszadło magnetyczne z magnesem (o odpowiedniej wielkości do pojemności zlewki) ewentualnie mieszadło mechaniczne z mieszadłem typu łopatkowego lub śmigłowego.

Dodatkowo należy posiadać:

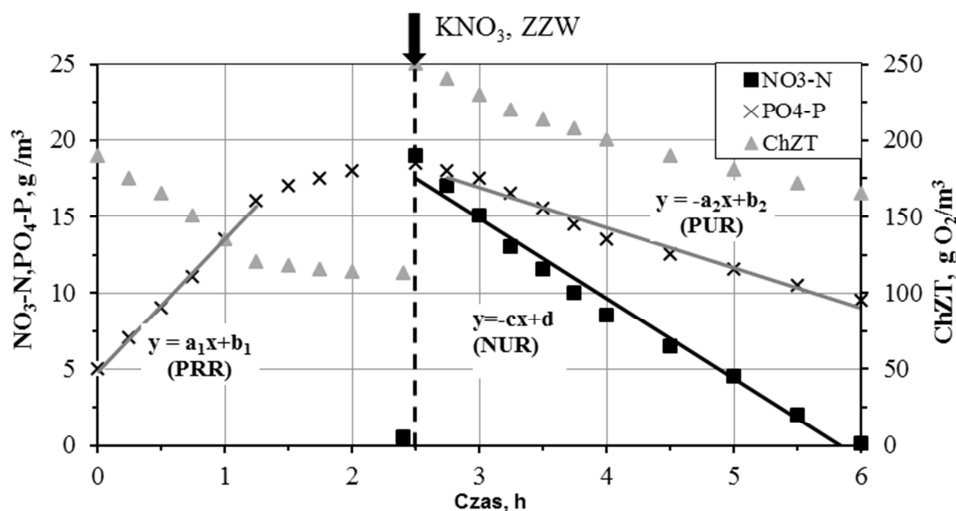
- azotan potasu (KNO_3);
- octan sodu (CH_3COONa);
- zestaw do filtracji ścieków (najlepiej pod próżnią),
- sąciki z włókna szklanego (typu Whatman GF/C 1,2 μm),
- strzykawkę lub pipetę do poboru próbek ścieków,
- możliwość wykonania oznaczeń stężenia $\text{PO}_4\text{-P}$, ChZT, $\text{NO}_3\text{-N}$, zawiesiny ogólnej i organicznej (oraz ewentualnie N_{og} , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$).

Poniżej przedstawiono w punktach procedurę wykonania pomiaru szybkości denitryfikacji po fazie beztlenowej (wartości liczbowe odnoszą się do zestawu o pojemności czynnej 4,0 dm³):

- wlać do zlewki 4 dm³ osadu czynnego z końca komory nityfikacji, pobrać próbkę do oznaczenia stężenia azotu azotanowego,

- jeżeli stężenie azotu azotanowego będzie wyższe od 1 mg/dm^3 to należy usunąć azotany w procesie denitryfikacji, w tym celu do zlewki dodać bezwodny octan sodu (CH_3COONa) w ilości $4 \text{ mg/mg NO}_3\text{-N}$ (dawka octanu w $\text{mg} = 4 \cdot \text{stężenie NO}_3\text{-N} \cdot 4 \text{ dm}^3$) i włączyć mieszanie;
- co 20-30 min wykonywać szybkie oznaczenie stężenia N-NO_3 , aż do uzyskania wartości poniżej 1 mg N/dm^3 ;
- osad pozostawić w zlewce do sedymentacji, a następnie zdekantować 2 dm^3 cieczy nadosadowej, tak aby w zlewce pozostały 2 dm^3 zagęszczonego osadu (jeżeli jest taka potrzeba, to osad ogrzać do założonej temperatury);
- przygotować $1,5 \text{ dm}^3$ ścieków oczyszczonych mechanicznie;
- przygotować porcję 577 mg azotanu potasu (KNO_3), aby podnieść stężenie N-NO_3 o 20 mg N/dm^3 w reaktorze o pojemności $4,0 \text{ dm}^3$ (dawka jednostkowa wynosi $144,3 \text{ mg KNO}_3/\text{dm}^3$), KNO_3 rozpuścić w niewielkiej objętości wody,
- przygotować $0,5 \text{ dm}^3$ ścieków oczyszczonych biologicznie z dodatkiem odpowiedniej objętości źródła węgla, tak aby ChZT mieszaniny odpowiadało wartościom typowym dla ścieków oczyszczonych mechanicznie,
- uruchomić mieszanie reaktora (w trakcie testów nie mieszać zawartości reaktora zbyt intensywnie, aby nie powodować jego napowietrzania);
- dodać do zagęszczonego osadu $1,5 \text{ dm}^3$ ścieków oczyszczonych mechanicznie,
- po wymieszaniu ścieków i osadu (ok. 2 min) pobrać 100 cm^3 próbki w celu oznaczenia stężenia zawiesiny ogólnej i organicznej;
- pobierać z reaktora próbki (50 cm^3) w następującym czasie (min): 2, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 (czas poboru prób można dostosować do aktualnej szybkości uwalniania fosforanów); próbki należy natychmiast przefiltrować (pod próżnią!) na filtrze z włókna szklanego (Whatman GF/C $1,2 \mu\text{m}$) i przygotować do pomiaru stężenia $\text{PO}_4\text{-P}$ i ChZT;
- po zakończonej fazie uwalniania fosforanów (beztlenowej) dodać do zlewki $0,5 \text{ dm}^3$ ścieków z badanym źródłem węgla, a następnie rozpuszczony w wodzie azotan potasu;
- pobierać z reaktora próbki osadu (50 cm^3) w następującym czasie (min.): 160, 170, 180, 195, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 420, 450 (czas poboru prób można dostosować do aktualnej szybkości usuwania azotanów); próbki należy natychmiast przefiltrować (pod próżnią!) na filtrze z włókna szklanego (Whatman GF/C $1,2 \mu\text{m}$) i przygotować do pomiaru stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ i ChZT (dodatkowo można oznaczyć stężenie N_{og} , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$);
- badania kontynuować przez 3-5 godzin, aż do pełnego ustabilizowania się końcowego stężenia azotanów.

Na rys. 7 przedstawiono typową zmienność stężenia fosforu fosforanowego i ChZT oraz azotu azotanowego podczas pomiaru szybkości denitryfikacji (NUR) w trakcie testu dwufazowego, połączonego z pomiarem szybkości uwalniania (PRR) i poboru fosforanów w warunkach anoksycznych (PUR).



Rys. 7. Typowe zmiany stężenia $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ i ChZT podczas pomiaru szybkości denitryfikacji (NUR) w trakcie testu dwufazowego (uwalnianie – PRR i anoksychny pobór fosforanów – PUR)

Na podstawie wyników pomiarów stężenia azotu azotanowego można obliczyć wartość NUR zgodnie z wzorem 4 lub zmodyfikowanym wzorem 5, gdzie za „a” należy podstawić wartość „c” (wg opisu na rys. 7).

Dodatkowo można określić szybkość uwalniania fosforanów:

$$PRR = \frac{S_{PO4-P,t2} - S_{PO4-P,t1}}{(t_2 - t_1) \cdot X_{OC}} \quad \text{gP}/(\text{kg}_{\text{smo}} \cdot \text{h}) \quad (9)$$

lub

$$PRR = \frac{a_1}{X_{OC}} \quad \text{gP}/(\text{kg}_{\text{smo}} \cdot \text{h}) \quad (10)$$

oraz szybkość poboru fosforanów w warunkach anoksychnych:

$$PUR = \frac{S_{PO4-P,t1} - S_{PO4-P,t2}}{(t_2 - t_1) \cdot X_{OC}} \quad \text{gP}/(\text{kg}_{\text{smo}} \cdot \text{h}) \quad (11)$$

lub

$$PUR = \frac{a_2}{X_{OC}} \quad \text{gP}/(\text{kg}_{\text{smo}} \cdot \text{h}) \quad (12)$$

gdzie:

$S_{PO4-P,t}$ – stężenie fosforu fosforanowego po czasie t , gP/m^3

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

X_{OC} – stężenie frakcji organicznej osadu czynnego, $\text{kg}_{\text{smo}}/\text{m}^3$

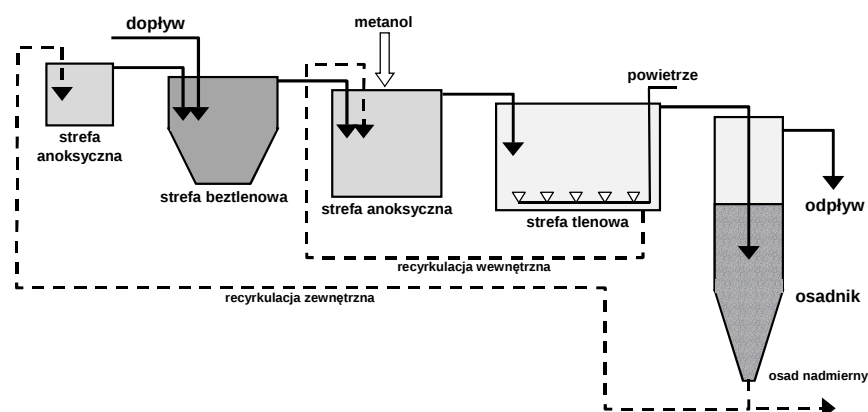
a_1 – nachylenie linii trendu wzrostu stężenia fosforu fosforanowego w warunkach beztlenowych

a_2 – nachylenie linii trendu spadku stężenia fosforu fosforanowego w warunkach anoksychnych.

7. Adaptacja osadu do zewnętrznego źródła węgla w układzie przepływowym

Cel: zbadanie wymaganego okresu adaptacji osadu do zewnętrznego źródła węgla i osiągnięcia maksymalnych szybkości denitryfikacji.

Badania tego typu prowadzi się w reaktorach o objętości rzędu kilkunastu-kilkudziesięciu litrów w konfiguracji komór odpowiadającej układowi eksploatowanemu w danej oczyszczalni, z uwzględnieniem odpowiednich wielkości recyrkulacji. Przykładowy schemat układu pilotowego typu JHB przedstawiono na rys. 8, a na fot. 2 rzeczywisty widok takiego układu eksploatowanego w trakcie realizacji projektu INCAS na terenie oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku.



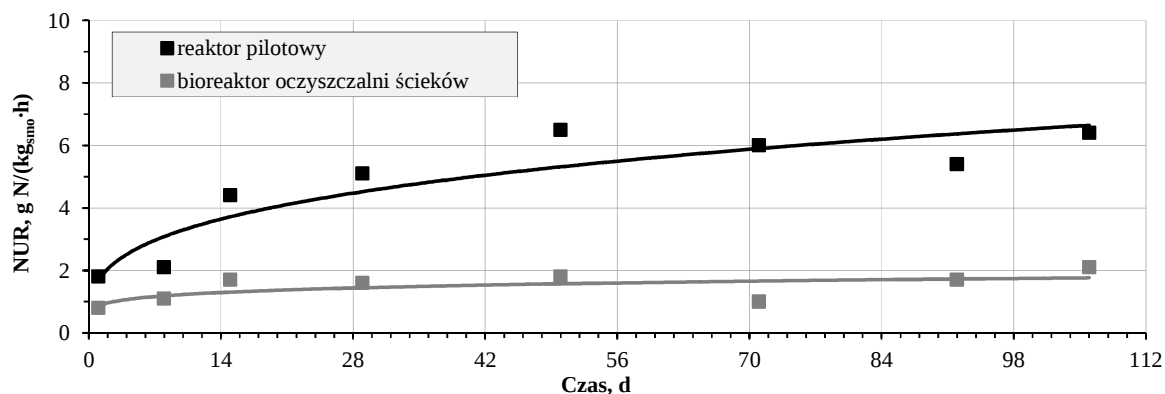
Rys. 8. Schemat przepływowego układu JHB do pomiaru czasu adaptacji osadu do zewnętrznego źródła węgla.



Fot. 2. Zdjęcie przepływowego układu JHB do pomiaru czasu adaptacji osadu do zewnętrznego źródła węgla w trakcie badań w oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku.

W trakcie badań pilotowych w określonych odstępach czasu (np. co tydzień) pobiera się porcję osadu z układu i wykonuje konwencjonalny test szybkości denitryfikacji (wg opisu w p. 5). Dodatkowo można równolegle wykonywać pomiar NUR dla osadu niezaadaptowanego pobieranego bezpośrednio z bioreaktora badanej oczyszczalni. Pomiar ten umożliwi ocenę wpływu zmiany parametrów procesu (np. temperatury) na aktualną wartość szybkości

denitryfikacji. Przykładowe zmiany wartości szybkości denitryfikacji w trakcie badań adaptacji osadu do alternatywnego źródła węgla przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Szybkość denitryfikacji (NUR) podczas adaptacji osadu czynnego do zewnętrznego źródła węgla w reaktorze pilotowym typu JHB oraz dla osadu nieadaptowanego z bioreaktora oczyszczalni ścieków

Wykonane w trakcie realizacji projektu INCAS badania w skali pilotowej adaptacji osadu czynnego do olejów fuzlowych jako zewnętrznego źródła węgla (ZŻW) organicznego do procesu denitryfikacji wykazały, iż konieczny był czas adaptacji wynoszący ok. 50 dni. Po tym czasie uzyskano maksymalne wartości szybkości denitryfikacji, które były ponad 3-krotnie wyższe w porównaniu do wartości początkowych dla osadu nieadaptowanego. Dodatkowo możliwe było wstępne zweryfikowanie wielkości zapotrzebowania związków organicznych, w postaci zewnętrznego źródła węgla, do denitryfikacji azotanów, tj. wartość proporcji ChZT/NO₃-N.

Badania w skali pilotowej nie są niezbędne, i mogą być zastąpione badaniami w skali technicznej, w szczególności jeżeli możliwe jest wydzielenie w tym celu niezależnego bioreaktora.

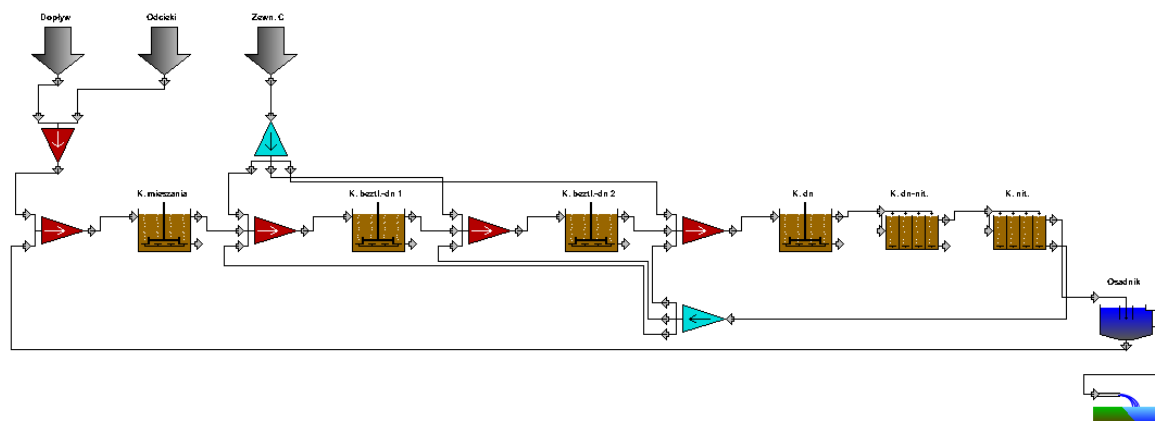
4.3. Badania modelowe i symulacja komputerowa (1)

8. Budowa modelu komputerowego bioreaktora z opcją dawkowania zewnętrznego źródła węgla
9. Wstępna symulacja komputerowa pracy bioreaktora

Cel: wstępne określenie miejsca dawkowania i wielkości dawki zewnętrznego źródła węgla oraz potencjalnych efektów dawkowania zewnętrznego źródła węgla

Najważniejsze etapy budowy modelu komputerowego bioreaktora (rys. 10) obejmują określenie parametrów fizycznych bioreaktora, warunków hydraulicznych w poszczególnych strefach, charakterystykę dopływających ścieków, a także wstępną kalibrację parametrów modelu biokinetycznego. Kalibracja ta powinna odbywać się zwykle w następującej kolejności: produkcja osadu, a następnie kolejno nityfikacja, denitryfikacja i biologiczne usuwanie fosforu na podstawie pomiarów NH₄-N, NO₃-N i PO₄-P w ściekach oczyszczonych i wybranych punktach wewnątrz bioreaktora (jeżeli takie pomiary są dostępne). Na tym etapie powinny być

też wskazane możliwe punkty dawkowania ZŻW (np. trzy punkty dawkowania na rys. 10). Wstępne symulacje mogą wykazać potencjalny wpływ różnych dawek ZŻW na efektywność procesu denitryfikacji.



Rys. 10. Przykład modelu komputerowego bioreaktora z dawkowaniem ZŻW

Należy podkreślić, że pomiary wykonywane rutynowo w oczyszczalniach ścieków (z częstotliwością jednodniową lub jednotygodniową) nie są wystarczające do uzyskania wiarygodnej bazy danych dla potrzeb modelowania. Zalecane jest wykonanie specjalnych kampanii pomiarowych obejmujących zarówno doświadczenia laboratoryjne (z osadem czynnym z komory i oczyszczanymi ściekami) i pomiary polowe bezpośrednio w komorach osadu czynnego (patrz: punkt 10). Dane uzyskane wyłącznie z pomiarów polowych nie dostarczają odpowiedniej informacji na temat kinetyki procesu za wyjątkiem szczególnych układów, takich jak reaktory sekwencyjne (SBR) lub komory naprzemienne.

Badania modelowe i symulacja komputerowa nie są niezbędne, jednak w sposób znaczący ułatwiają organizację badań w skali technicznej poprzez wstępną selekcję miejsca, jak i wpływu dozowania ZŻW. Do modelowania można wykorzystać szereg komercyjnych programów symulacyjnych. W tabeli 7 podano adresy stron internetowych, na których można znaleźć bliższe informacje o najbardziej znanych tego typu programach.

Tabela 7. Najbardziej znane programy symulacyjne i ich strony internetowe

Program	Producent	Strona internetowa
AQUASIM	EAWAG (Szwajcaria)	www.aquasim.eawag.ch
BioWin	Envirosim Associates Ltd. (Kanada)	www.envirosim.com
EFOR	Kruger Systems i DHI (Dania)	www.dhisoftware.com/efor
GPS-X	Hydromantis, Inc. (Kanada)	www.hydromantis.com
SIMBA	IFAK - Institut für Automation und Kommunikation, (Niemcy)	www.ifak-system.com/simulation/dynamisch.htm
STOAT	Water Research Centre, (Wielka Brytania)	www.wrcplc.co.uk/software/asp/stoat.asp
WEST	EPAS n.v., Aquafin n.v., Uniwersytet w Gent, (Belgia)	www.hemmiswest.com

4.4. Badania eksperymentalne w skali technicznej

10. Planowanie badań polowych (miejsce dawkowania, harmonogram dawkowania zewnętrznego źródła węgla, harmonogram poboru prób) i towarzyszących pomiarów laboratoryjnych

Cel: potwierdzenie możliwości poprawy efektywności usuwania azotu (możliwe również zwiększenie produkcji biogazu bez pogorszenia efektywności usuwania azotu)

Badania w skali technicznej najlepiej wykonać dla wydzielonego układu bioreaktor-osadnik wtórny, w którym mamy możliwość potwierdzenia czasu adaptacji osadu czynnego do badanego ZŻW. Badania te każdorazowo powinny być poprzedzone weryfikacją parametrów technologicznych procesu osadu czynnego, ze szczególnym uwzględnieniem stężenia tlenu rozpuszczonego w strefach tlenowych i anoksydacyjnych oraz stopnia recyrkulacji (w oparciu o stężenia form azotu w dopływie i odpływie z bioreaktorów):

$$R = \frac{TKN_{dop} - TKN_{odp}}{S_{NO_3-N, odp}} - 1 \quad (13)$$

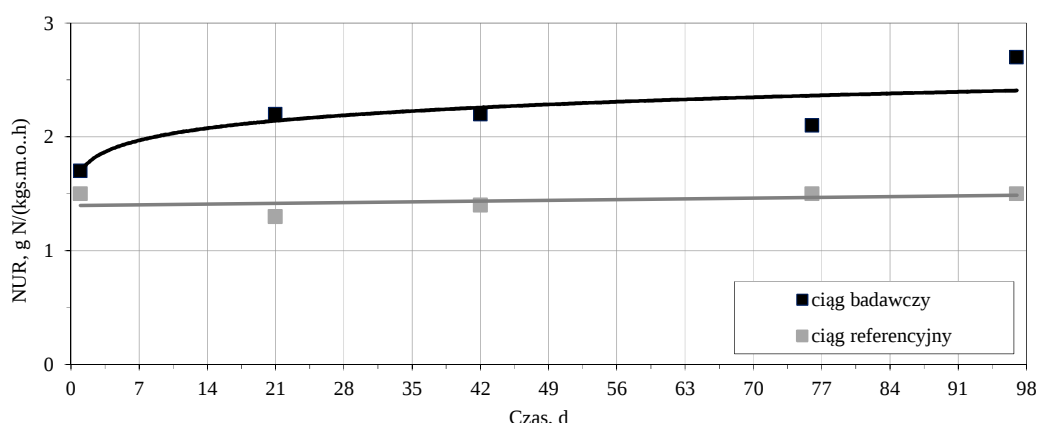
Do realizacji tych badań niezbędne jest przygotowanie instalacji do dozowania ZŻW. W tym celu można zastosować istniejące w danej oczyszczalni niewykorzystywane zbiorniki lub instalacje dozowania reagentów. Można przygotować także prosty układ dozowania obejmujący zbiorniki transportowo/magazynowe (tzw. paletozbiorniki) wraz z pompami dozującymi. W ramach realizacji projektu INCAS opracowano także dokumentację stacji dozowania (fot. 3), która dostępna jest na stronie projektu (www.incas.pl).



Fot. 3. Instalacja dozowania zewnętrznego źródła węgla organicznego do reaktora biologicznego (Mąkinia i wsp. 2013).

Organizacja badań w skali technicznej jest podobna do tej stosowanej w trakcie badań w skali pilotowej. Z badanego w danej oczyszczalni bioreaktora w określonych odstępach czasu (co 1-2 tygodnie) pobiera się porcję osadu i wykonuje konwencjonalny test szybkości denitryfikacji (wg opisu w p. 5). Dodatkowo wskazane jest wykonanie równoległego pomiaru NUR dla osadu niezaadaptowanego pobieranego z innego bioreaktora badanej oczyszczalni. Pomiar ten umożliwi ocenę wpływu zmiany parametrów procesu (np. temperatury, zmiany charakterystyki dopływających ścieków) na aktualną wartość szybkości denitryfikacji.

Przykładowe zmiany wartości szybkości denitryfikacji w trakcie badań adaptacji osadu do alternatywnego źródła węgla przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Szybkość denitryfikacji mierzona w warunkach laboratoryjnych dla osadu z linii badawczej (z dozowaniem ZŻW) i linii referencyjnej (bez dozowania ZŻW)

Wyznaczona w trakcie badań w skali technicznej szybkość denitryfikacji (NUR) będzie podstawą obliczenia ładunku azotu możliwego do usunięcia w bioreaktorach w procesie denitryfikacji:

$$\dot{L}_{N-DEN} = NUR \cdot X_{OC} \cdot V_{DEN} \quad \text{gN/h} \quad (14)$$

gdzie:

X_{OC} – stężenie frakcji organicznej osadu czynnego w bioreaktorze, $\text{kg}_{\text{smo}}/\text{m}^3$

V_{DEN} – objętość stref anoksycznych w bioreaktorze, m^3 .

Zweryfikowana w trakcie tych badań wartość zapotrzebowania związków organicznych do usunięcia azotu w procesie denitryfikacji (proporcja ChZT/N) będzie podstawą do określenia wielkości dobowego zapotrzebowania ZŻW dla wymaganego obniżenia stężenia azotu w ściekach oczyszczonych ($S_{\text{NO}_3\text{-N},\text{DEN}}$):

$$\dot{L}_{ZZW} = \frac{\text{ChZT}}{N} \cdot Q_d \cdot S_{\text{NO}_3\text{-N},\text{DEN}} \quad \text{gChZT/d} \quad (15)$$

a uwzględniając stężenie związków organicznych w analizowanym ZŻW (ChZT_{ZZW}) obliczyć można także jego dobowe zapotrzebowanie:

$$V_{ZZW} = \frac{\dot{L}_{ZZW}}{\text{ChZT}_{ZZW}} \quad \text{m}^3/\text{d} \quad (16)$$

Zatem weryfikacja wartości NUR i zużycia związków organicznych do denitryfikacji (stosunek $ChZT/N$) w badaniach w skali technicznej ma bezpośrednie przełożenie na rzeczywiste możliwości zwiększenia efektywności usuwania azotu oraz wielkość zapotrzebowania ZŻW. Wykonane w ramach projektu INCAS badania techniczne w 3 dużych komunalnych oczyszczalniach ścieków z dozowaniem olejów fuzlowych wykazały, że wymagany czas adaptacji wynosił ok. 3 tygodni (czyli był 2-krotnie krótszy niż wyznaczono w badaniach pilotowych), a maksymalna szybkość denitryfikacji dla osadu zaadaptowanego wynosiła ok. 3,0 $gN/(kg_{smo} \cdot h)$, i była 3-4 krotnie wyższa niż dla osadu niezaadaptowanego.

Badania w skali technicznej mogą być także ukierunkowane na sprawdzenie możliwości zwiększenia produkcji biogazu poprzez zastąpienie związków organicznych zawartych w osadzie wstępnym (kierowanym do bioreaktorów) poprzez ZŻW. Osad ten można będzie skierować do komór fermentacyjnych, co umożliwi poprawę bilansu energetycznego oczyszczalni. Wielkość zapotrzebowania ZŻW w celu zastąpienia osadu wstępnego można obliczyć z bilansu masy:

$$ChZT_{ZZW} \cdot V_{ZZW} = ChZT_{OWst} \cdot V_{OWst} \quad (17)$$

gdzie:

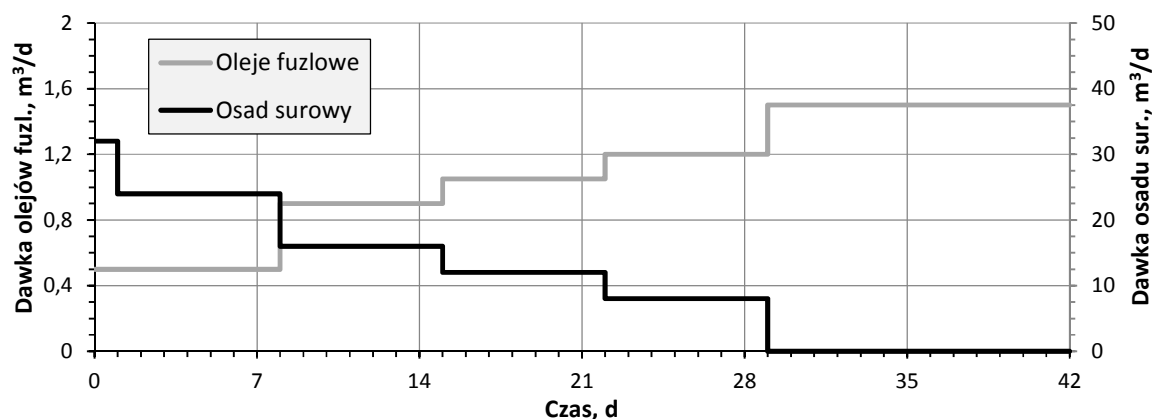
$ChZT_{ZZW}$ – stężenie związków organicznych w ZŻW, gO_2/m^3

V_{ZZW} – dobowe zapotrzebowanie ZŻW, m^3/d

$ChZT_{OWst}$ – stężenie związków organicznych w osadzie wstępnym, gO_2/m^3

V_{OWst} – dobowe ilość osadu wstępnego wprowadzana do bioreaktorów, m^3/d .

Zastępowanie osadu wstępnego badanym ZŻW musi być powiązane z adaptacją osadu czynnego. Wskazane jest realizowanie tego procesu stopniowo, przez cały czas kontrolując jakość ścieków oczyszczonych, tak aby nie nastąpiło pogorszenie efektywności usuwania azotu w bioreaktorach oczyszczalni. Przykładowy przebieg zastępowania osadu wstępnego olejami fuzlowymi w oczyszczalni „Ruptawa” w Jastrzębiu Zdrój przedstawiono na rys. 12.



Rys. 12. Dawkowanie olejów fuzlowych i osadu surowego (wstępnego) do komór denitryfikacyjnych w trakcie adaptacji osadu czynnego do olejów fuzlowych w oczyszczalni „Ruptawa” w Jastrzębiu Zdrój (Mąkinia i wsp. 2013)

Badania wykonane w ramach projektu INCAS w oczyszczalni „Ruptawa” w Jastrzębiu Zdrój wykazały, że stopniowe zastępowanie olejami fuzłowymi związków organicznych zawartych w osadzie surowym nie spowodowało wzrostu stężeń $\text{NO}_3\text{-N}$ w ściekach oczyszczonych, nie stwierdzono także istotnych zmian w stężeniach azotu amonowego. Jednocześnie skierowanie osadu surowego do komór fermentacyjnych skutkowało istotnym wzrostem, tj. o ponad 25%, dobowej produkcji biogazu (z ok. 3 000 m^3/d do ok. 3 800 m^3/d).

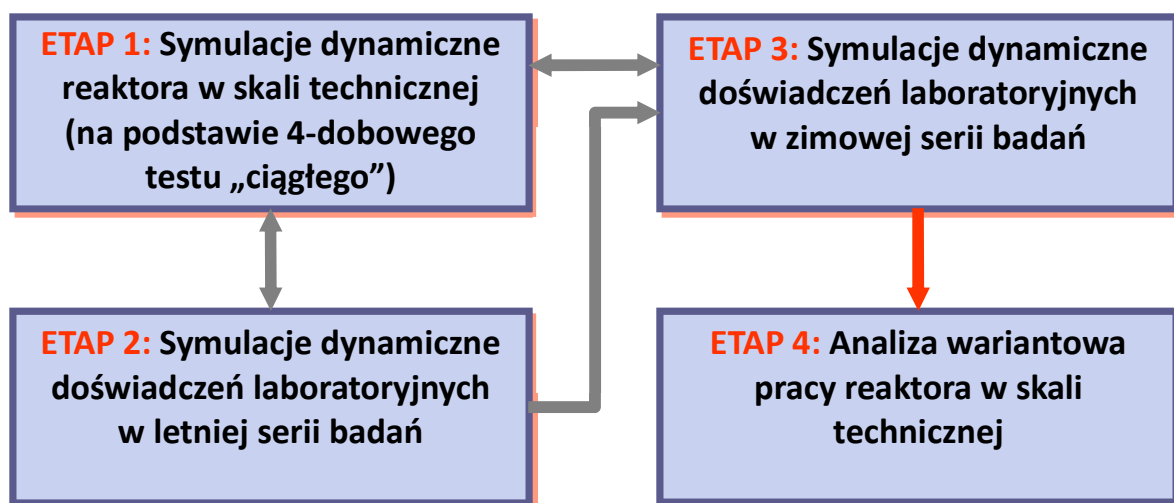
4.5. Symulacja komputerowa (2)

11. Kalibracja i walidacja modelu bioreaktora z opcją dawkowania ZŻW

12. Optymalizacja procesu usuwania azotu z wykorzystaniem symulacji komputerowej

Cel: określenie optymalnego miejsca dawkowania i optymalnych dawek zewnętrznego źródła węgla

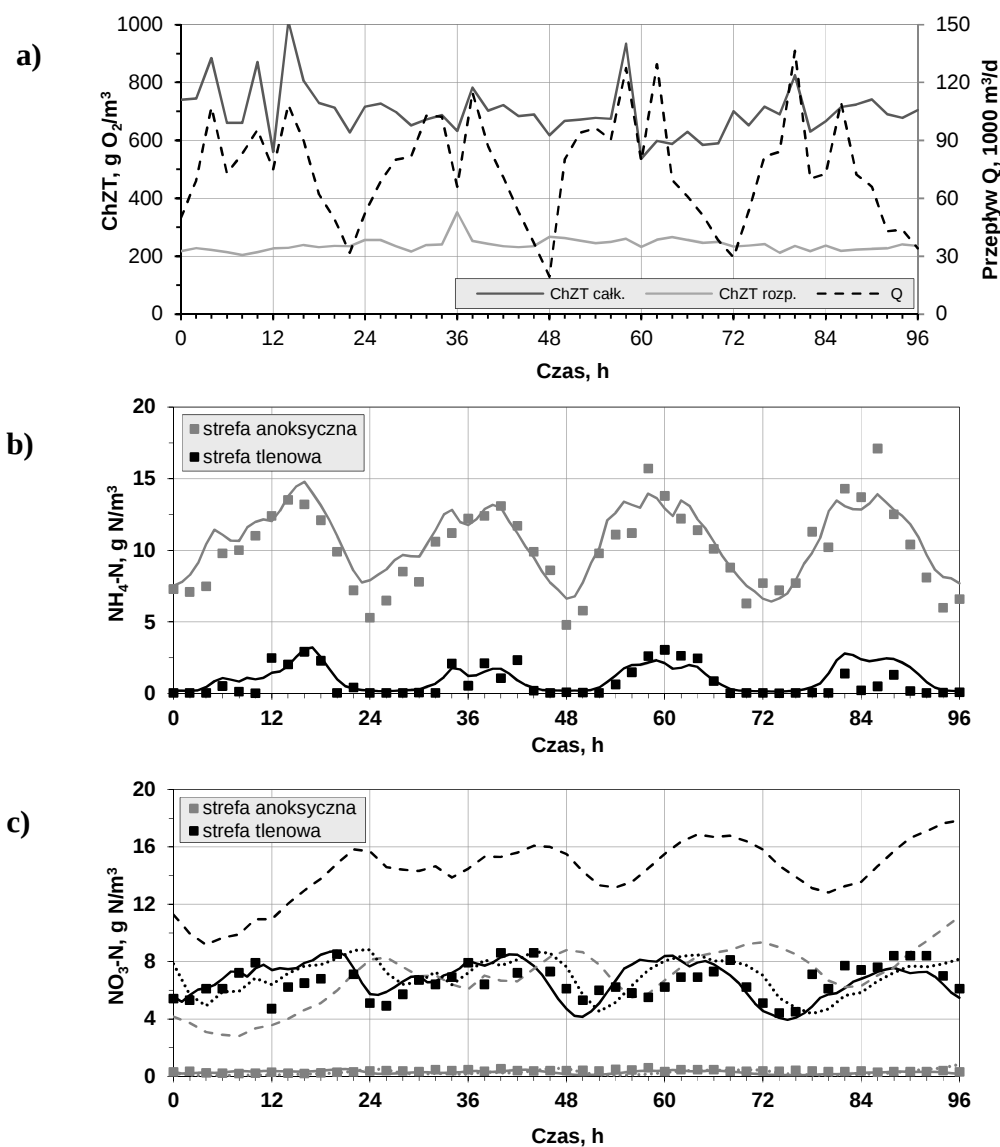
Kalibracja i walidacja modelu bioreaktora powinna odbywać się według procedury przedstawionej na rys. 13. Procedura obejmuje zarówno symulacje pracy bioreaktora jak również symulacje doświadczeń laboratoryjnych. Wskazane jest wykonanie co najmniej dwóch serii badań (przed rozpoczęciem dawkowania ZŻW) oraz po okresie adaptacji osadu do ZŻW (patrz: punkt 10).



Rys. 13. Procedura kalibracji modelu przed przystąpieniem do analizy wariantowej pracy reaktora w skali technicznej

Po pozytywnej walidacji modelu, tj. stwierdzeniu poprawności prognoz w różnych warunkach pracy bioreaktora, można przystąpić do optymalizacji procesu denitryfikacji poprzez analizę wariantową. Taka analiza może obejmować m.in. miejsca i wielkości dawkowania ZŻW, czy też powiązanie dawkowania ZŻW z wielkością recyrkulacji wewnętrznej, oczyszczania odcieków z procesów odwadniania osadów lub poprawą efektywności pracy osadnika wstępnego (rys. 14). Bez oddziaływania na rzeczywisty proces można porównać różne sposoby poprawy

efektywności procesu i znaleźć „wąskie gardło” ograniczające efektywność procesu denitryfikacji.



Rys. 14. Przykładowe wyniki 4-dobowego testu „ciągłego” w bioreaktorze dla potrzeb optymalizacji procesu denitryfikacji za pomocą ZŻW (olejów fuzlowych): (a) Przepływ i ChZT w dopływie (przykład danych wejściowych), (b) mierzone i prognozowane stężenia NH₄-N w warunkach „normalnych”, (c) mierzone i prognozowane stężenia NO₃-N dla różnych wariantów pracy bioreaktora (linia ciągła – warunki „normalne”, linia kreskowana – wpływ procesu koagulacji-flokulacji w osadniku wstępnym, linia kropkowana – jednoczesny wpływ procesu koagulacji-flokulacji w osadniku wstępnym i dawkowania ZŻW do komory anoksydacyjnej (Mąkinia i wsp., 2012))

4.6. Analiza ekonomiczna

13. Określenie kosztów składowych dawkowania zewnętrznego źródła węgla
(zakup, transport, magazynowanie, dozowanie, modernizacja obiektów)
14. Określenie kosztu porównawczego wprowadzenia 1 kg ChZT w postaci ZŻW
(w porównaniu do źródeł komercyjnych np. metanolu)

Cel: ocena ekonomiczna przydatności stosowania alternatywnych źródeł węgla

Koszty związane z dozowaniem zewnętrznego źródła węgla można podzielić na inwestycyjne i eksploatacyjne.

Koszty inwestycyjne związane będą z budową nowych lub adaptacją istniejących zbiorników magazynowych, instalacji dozowania i sterowania. Koszty te w znacznym stopniu uzależnione będą od właściwości ZŻW w zakresie: palności/wybuchowości (ewentualna konieczność uwzględnienie strefy EX), możliwości rozwarstwiania/sedymentacji (instalacja mieszała), zamarzania (instalacja do podgrzewania zbiornika i przewodów) oraz właściwości toksycznych dla ludzi (wdrożenie systemu kontroli bezpieczeństwa pracy instalacji). Istotne znaczenie będzie miał także przyjęty sposób dozowania ZŻW: ze stałą dawką (brak urządzeń pomiarowych) lub zależną od aktualnego stężenia azotanów (konieczność montażu sond pomiarowych i systemu sterowania).

Koszty eksploatacyjne obejmują: zakup ZŻW (dla niektórych produktów odpadowych może nie występować), transport na teren zakładu (duże znaczenie ma optymalne wykorzystanie środka transportu, co wiąże się z wymaganą pojemnością magazynową na terenie oczyszczalni) oraz funkcjonowania instalacji (zużycie energii na mieszanie, dozowanie i ewentualne ogrzewanie).

W celu porównania kosztów dozowania różnych ZŻW oraz produktów komercyjnych można skorzystać z uproszczonej zależności:

$$Koszt_{roczny} = \frac{K_{inwest}}{t_{amort}} + ((K_{zak} + K_{transp}) \cdot V_{ZZW}) + K_{ener} \cdot t_{doz} \quad \text{PLN/rok} \quad (18)$$

gdzie:

K_{inwest} – całkowity koszt inwestycyjny związany z dozowaniem ZŻW, PLN,

t_{amort} – założony czas amortyzacji instalacji dozowania ZŻW, lata,

K_{zak} – jednostkowy koszt zakupu ZŻW, PLN/m³,

K_{transp} – jednostkowy koszt transportu ZŻW, PLN/m³,

K_{ener} – średni dobowy koszt zużycia energii, PLN/d,

V_{ZZW} – średnie dobowe zapotrzebowanie ZŻW, m³/d,

t_{doz} – okres dawkowania ZŻW w ciągu roku, d/rok.

Istotnym parametrem umożliwiającym porównanie kosztów eksploatacyjnych dozowania ZŻW jest cena dostarczenia na teren oczyszczalni 1 kg ChZT:

$$Koszt_{ChZT} = \frac{V_{transp} \cdot K_{zak} + K_{transp} \cdot L_{transp}}{V_{transp} \cdot ChZT_{ZZW}} \quad \text{PLN/1 kg ChZT} \quad (19)$$

gdzie:

V_{transp} – objętość transportowa ZŻW, m³,

K_{zak} – jednostkowy koszt zakupu ZŻW, PLN/m³,

K_{transp} – jednostkowy koszt transportu ZŻW, PLN/km,

L_{transp} – odległość transportu ZŻW, km,
 $\text{ChZT}_{\text{ZŻW}}$ – średnie stężenie ChZT w ZŻW, kg/m^3 .

W tym przypadku szczególnie istotne znaczenie ma właściwy dobór środka transportu uwzględniający optymalizację pojemności dostarczanego preparatu.

W oparciu o szacunkowe ceny z 2012 r. porównano koszty dla trzech produktów odpadowych z przemysłu spirytusowego. Odcieki z odwadniania wywaru pogorzelnianego oraz syrop dostępne były za darmo, natomiast koszt zakupu olejów fuzlowych (uwzględniający ich skażenie związane z podatkiem akcyzowym) wynosił średnio $0,4 \text{ PLN/dm}^3$. Są to wartości znacznie niższe w porównaniu do komercyjnych źródeł węgla zewnętrznego (np. około 4 PLN/dm^3 metanolu). Tak więc głównym czynnikiem kosztotwórczym w przypadku stosowania produktów odpadowych z destylarni i gorzelni jest ich transport do oczyszczalni ścieków. Średnio koszt transportu 1000 kg ChZT oleju fuzlowego na odległość 1 km wynosił ok. 2,2 PLN (w paletozbiornikach o poj. 1 m^3) i był ok. 8 i 40 razy niższy od kosztów transportu takiego samego ładunku ChZT w postaci syropu i odcieku. Jednocześnie koszt zakupu 1000 kg ChZT w postaci metanolu jest równoważny kosztowi zakupu i transportu 1000 kg ChZT w postaci olejów fuzlowych na odległość ok. 1400 km.

4.7. Podsumowanie

Właściwa interpretacja wyników badań wymaga porównania uzyskanych szybkości procesów jednostkowych dla badanego ZŻW z danymi dostępnymi w literaturze. W tabelach 8, 9 i 10 zestawiono wyniki uzyskane dla różnych ZŻW w trakcie realizacji projektu INCAS.

Tabela 8. Wartości średnie ($\pm$ odchylenie standardowe) szybkości denitryfikacji (NUR) oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ uzyskane podczas badań konwencjonalnej denitryfikacji z dozowaniem zewnętrznych źródeł węgla (Kaszubowska, 2013)

Źródło węgla	NUR 1	NUR 2	$\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$	Temp.
	$\text{g N}/(\text{kg}_{\text{smo}}\cdot\text{h})$		g ChZT/gN	$^{\circ}\text{C}$
Brak dodatku	0,5	-	0,9	20,3
Etanol	$0,9 (\pm 0,2)$	-	$5,8 (\pm 1,0)$	13,5 - 16,8
Kwas octowy	$2,2 (\pm 0,3)$	-	$7,6 (\pm 0,5)$	13,4 - 17,0
Olej fuzlowy	$1,3 (\pm 0,6)$	-	$5,9 (\pm 1,4)$	13,0 - 17,0
Syrop z gorzelni	3,2	1,5	4,0	14,5
Odciek z gorzelni	$2,5 (\pm 1,2)$	$1,0 (\pm 0,4)$	$5,1 (\pm 1,1)$	14,5 - 20,1
Zacier	$1,6 (\pm 0,1)$	-	$4,4 (\pm 0,8)$	19,8 - 20,1
Surowy alkohol	1,1	-	4,8	20,9
Alkohol rektyfikowany	$1,0 (\pm 0,4)$	-	$6,0 (\pm 0,4)$	14,3 - 16,8
Ścieki oczyszczone mechanicznie	$4,8 (\pm 0,7)$	$1,3 (\pm 0,4)$	$6,6 (\pm 1,9)$	13,4 - 21,0

Tabela 9. Wartości średnie ($\pm$ odchylenia standardowe) szybkości denitryfikacji (NUR) oraz uwalniania/poboru fosforanów (PRR/PUR) przy dozowaniu zewnętrznych źródeł węgla podczas testów dwufazowych (Kaszubowska, 2013)

Źródło węgla	NUR	PRR	PUR	Temp.
	g N/(kg _{smo} ·h))	g P/(kg _{smo} ·h)	g P/(kg _{smo} ·h)	°C
Etanol	2,5 ($\pm 0,7$)	8,5 ($\pm 0,6$)	2,2 ($\pm 0,2$)	12,5 - 16,3
Kwas octowy	3,0 ($\pm 0,8$)	8,6 ($\pm 0,9$)	-	12,5 - 16,5
Olej fuzlowy	2,8 ($\pm 0,7$)	8,0 ($\pm 1,9$)	2,9 ($\pm 0,8$)	11,8 - 17,8
Syrop z gorzelnii	4,2	7,6	2,8	13,7
Odciek z gorzelnii	4,3	7,9	3,0	13,7
Alkohol rektyfikowany	3,2 ($\pm 1,2$)	7,3 ($\pm 1,6$)	4,0 ($\pm 0,4$)	14,2 - 16,6
Ścieki oczyszczone mechanicznie	2,1 ($\pm 0,6$)	8,4 ($\pm 1,7$)	2,5 ($\pm 0,4$)	11,9 - 17,6

Tabela 10. Wartości wartości ($\pm$ odchylenia standardowe) współczynnika przyrostu osadu (Y_H) uzyskane w oparciu o wyniki pomiarów szybkości poboru tlenu (Kaszubowska, 2013)

Źródło węgla	Y_H	Temp.
	gChZT/gChZT	°C
Etanol	0,74 ($\pm 0,08$)	14,3 - 14,6
Kwas octowy	0,67 ($\pm 0,01$)	14,3 - 14,6
Olej fuzlowy	0,73 ($\pm 0,09$)	13,9 - 17,3
Syrop z gorzelnii	0,79	15,2
Odciek z gorzelnii	0,77	15,0
Alkohol rektyfikowany	0,80($\pm 0,04$)	14,8 - 16,5
Ścieki oczyszczone mechanicznie	0,70 ($\pm 0,01$)	13,3 - 16,3

3. Bibliografia

- 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.
- Czerwionka, K., Mąkinia, J., Kaszubowska, M., Majtacz, J. i Angowski, M. (2012). Distillery wastes as external carbon sources for denitrification in municipal wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.*, 65 (9), 1583–1590.
- Gu, A.Z. i Onnis-Hayden, A. (2010). Protocol to evaluate alternative external carbon sources for denitrification at Full-scale wastewater treatment plants. Report no NUTR1R06b. WERF, Alexandria (USA).
- Kaszubowska, M. (2013). Ocena badań kinetycznych procesu denitryfikacji w komorach osadu czynnego z dozowaniem zewnętrznego źródła węgla. Maszynopis rozprawy doktorskiej.
- Mamais D., Jenkins D., Pitt P. (1993). A Rapid Physical Chemical Method for the Determination of Readily Biodegradable Soluble COD in Municipal Wastewater. *Water Res.*, 27, 195.
- Mąkinia, J., Drewnowski, J., Swinarski, M., Czerwionka, K., Kaszubowska, M i Majtacz, J. (2012). The impact of precipitation and external carbon source addition on biological nutrient removal in activated sludge systems – experimental investigation and mathematical modeling. *Water Pract. Technol.*, 8 (3-4).
- Mąkinia J., Czerwionka K., Darul H. (2013). Dawkowanie odpadów z produkcji alkoholu dla poprawy efektywności denitryfikacji i bilansu energetycznego w oczyszczalni ścieków „RUPTAWA” w Jastrzębiu Zdrój. Forum Eksploatatora, nr 3/2013 (66), 38-42.
- Quan, Z., Jin, Y., Yin, C., Lee, J.J., Lee, S. (2005). Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal. *Bioresour. Technol.*, 96, 1690-1695.
- Rodríguez, L., Villasenor, J., Fernandez, F.J. (2007). Use of agro-food wastewaters for the optimisation of the denitrification process. *Water Sci. Technol.*, 55 (10), 63-70.
- Roeleveld, P.J. i van Loosdrecht, M.C.M. (2002). Experience with guidelines for wastewater characterisation in The Netherlands. *Water Sci. Technol.*, 45 (6), 77–87.
- Sage, M., Daufin, G., Gesan-Guizieu, G. (2006). Denitrification potential and rates of complex carbon source from dairy effluents in activated sludge system. *Water Res.*, 40, 2747-2755.
- Swinarski, M., Mąkinia, J., Czerwionka, K., Chrzanowska, M. (2009). 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.