

Ścieki przemysłowe jako zewnętrzne źródło węgla dla procesu denitryfikacji w miejskiej oczyszczalni ścieków

Food industry wastewater as an external carbon source for the denitrification process in a municipal wastewater treatment plant

Wiktor Gielniak, Paulina Szulc-Kłosińska, Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak^{*}

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, denitryfikacja, źródło węgla, ścieki przemysłowe

Streszczenie

Nowa dyrektywa ściekowa UE z listopada 2024 r. nakłada na oczyszczalnie ścieków szereg wymagań, w tym zaostrzone limity azotu i fosforu w odpływie, dążenie do samowystarczalności energetycznej i raportowanie śladu węglowego. Osiągnięcie wymaganego stężenia azotu w ściekach oczyszczonych może wymagać zwiększenia efektywności procesu denitryfikacji. W praktyce, aby zapewnić stabilną i wydajną denitryfikację, często dawkuje się do komory anoksydacyjnej dodatkowe źródło łatwo przyswajalnego węgla organicznego, takie jak metanol, produkty kwaśnej fermentacji lub dedykowane do tego celu produkty handlowe. W pracy przedstawiono wyniki badań nad przydatnością wybranych ścieków przemysłowych jako alternatywnego źródła węgla dla bakterii denitryfikacyjnych w jednej z oczyszczalni ścieków na terenie Wielkopolski. W pierwszym etapie przeanalizowano charakterystykę ścieków dowożonych od 51 podmiotów przemysłowo-usługowych. Na tej podstawie wytypowano cztery zakłady, z których ścieki wykorzystano do dalszych badań. W drugim etapie wyznaczono szybkość usuwania azotanów w warunkach bez dodatkowego źródła węgla, z dodatkiem środka komercyjnego oraz z wykorzystaniem ścieków z przetwórstwa rybnego, produkcji kremów i lukrów cukierniczych, produkcji alkoholu oraz z firmy cateringowej. Mimo, iż ścieki z poszczególnych zakładów w różny sposób zwiększały efektywność procesu, w każdym z eksperymentów szybkość denitryfikacji była wyższa od uzyskiwanej w próbie kontrolnej. Badania w skali laboratoryjnej wykazały wysoką przydatność wybranych ścieków przemysłowych do zwiększenia efektywności usuwania azotu w miejskiej oczyszczalni ścieków. Największymi przeszkodami przy wdrażaniu tego rozwiązania w skali technicznej jest zmienność składu i niejednostajność dostaw oraz z reguły niewystarczająca ilość w stosunku do zapotrzebowania.

Keywords: wastewater treatment, denitrification, carbon source, industrial wastewater

Abstract

The new EU wastewater directive from November 2024 imposes a number of requirements on wastewater treatment plants, including more restrictive limitations on nitrogen and phosphorus in the effluent, the pursuit of energy self-sufficiency and carbon footprint reporting. Achieving the required nitrogen concentration in treated sewage may require increasing the efficiency of the denitrification process. In practice, to ensure stable and efficient denitrification, an additional source of easily degradable organic carbon, such as methanol, volatile fatty acids or commercial products dedicated to this purpose, is often added to the anoxic chamber. The paper presents the results of research on the suitability of selected industrial wastewater as an alternative carbon source for denitrifying bacteria in one of the wastewater treatment plants in Greater Poland region. In the first stage, the characteristics of sewage delivered from 51 industrial and service entities were analysed. On this basis, four companies were selected from which the wastewater was used for further research. In the second stage, the nitrate utilisation rate was determined for the process without an additional carbon source, with the addition of a commercial agent and with the use of sewage from fish processing, the production of creams and confectionery icings, alcohol production and from a catering company. Although wastewater from individual entities increased the efficiency of the process in different ways, in each of the experiments the denitrification rate was higher than that obtained in the control reactor. Laboratory-scale tests have shown the high suitability of selected industrial wastewater to increase the efficiency of nitrogen removal in a municipal wastewater treatment plant. The biggest obstacles to the implementation of this solution on a technical scale are the variability of the composition and non-uniformity of supplies and, usually, insufficient quantity in relation to demand.

1. Wprowadzenie

Do oczyszczania ścieków komunalnych wykorzystywane są przede wszystkim procesy biologiczne, w których kluczową rolę pełnią bakterie, wykorzystujące zanieczyszczenia zawar-

te w ściekach do swoich procesów życiowych. Typowe ścieki miejskie charakteryzują się zwiększoną ilością biogenów w stosunku do związków organicznych niż wynika to z zapotrzebowania bakterii do wytwarzania energii i budowy nowych

^{*} Wiktor Gielniak, Paulina Szulc-Kłosińska, Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Politechnika Poznańska, Pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, wikt.gielniak@put.poznan.pl, paulina.szulc-klosinska@bureauveritas.com, zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl, joanna.jez-walkowiak@put.poznan.pl

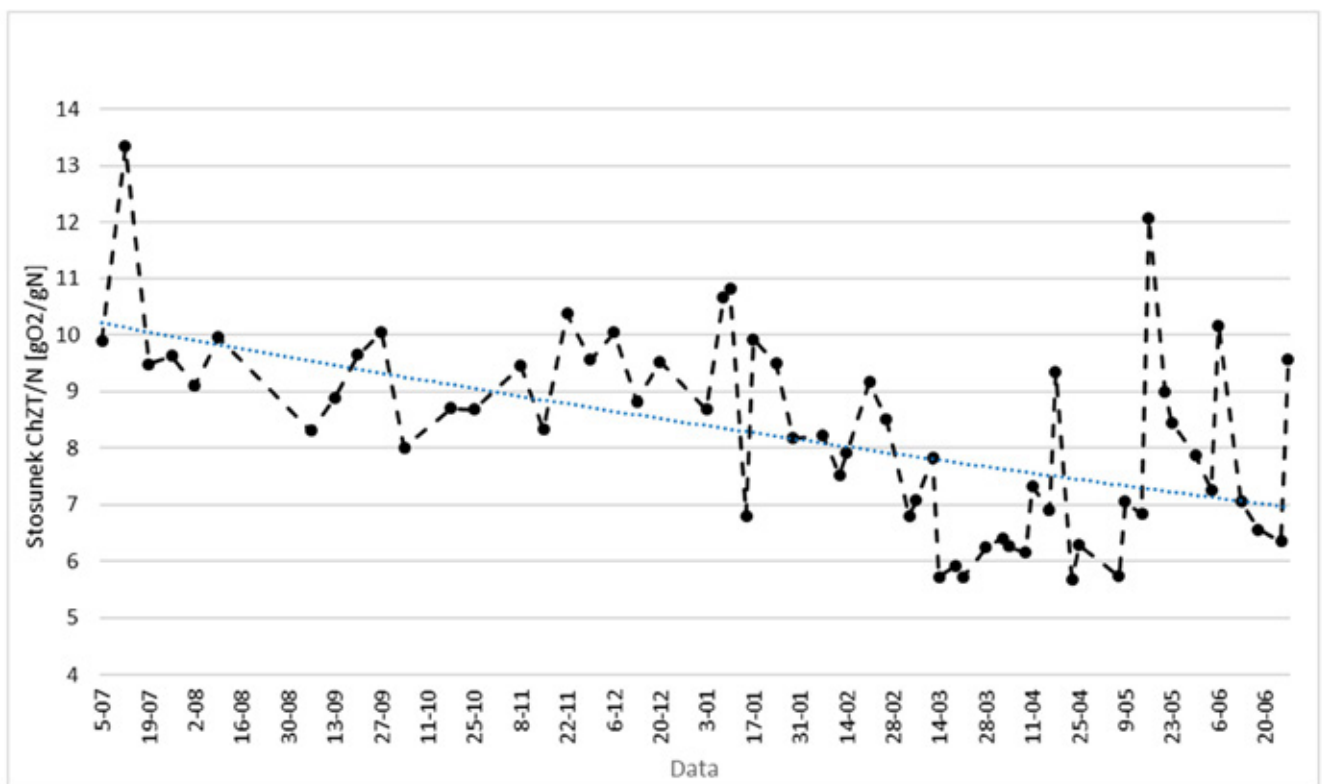
komórek. Obecnie, w związku z rygorystycznymi wymaganiami dotyczącymi jakości odpływu, najczęściej stosuje się wielofazowe systemy osadu czynnego z podwyższonym usuwaniem azotu i fosforu, które są uznawane za najistotniejsze pierwiastki biogenne. W systemach tych, oprócz tlenowego rozkładu zanieczyszczeń organicznych, prowadzone są procesy nityfikacji, denityfikacji oraz biologicznego usuwania fosforu, wspomaganego w razie potrzeby chemicznym strącaniem. Praktyczne doświadczenia w zakresie projektowania, budowy i eksploatacji wielofazowych układów do łącznego usuwania związków organicznych i biogenych są w Polsce zdobywane od 1991 r., kiedy po raz pierwszy pojawiło się rozporządzenie wprowadzające wymóg usuwania azotu i fosforu. Znowelizowane na początku XXI wieku przepisy, określające wielkość oczyszczalni w oparciu o RLM i na tej podstawie limity N i P, przetrwały – z niewielkimi zmianami – do dzisiaj. Powstające oczyszczalnie to najczęściej proste trzystrefowe systemy, zaprojektowane wg niemieckich wytycznych (A-131). Pomijając przypadki istotnych błędów projektowych lub wykonawczych, ich eksploatacja z reguły nie nastrocza problemów, jeśli nie zmieniają się warunki ich pracy w stosunku do przyjętych w projekcie. Typowe sytuacje, w których może pojawić się problem z dotrzymaniem jakości ścieków oczyszczonych to:

- zaostrzenie przepisów,
- niekorzystne, z punktu widzenia usuwania biogenów, zmiany proporcji między poszczególnymi zanieczyszczeniami w ściekach dopływających do oczyszczalni (ChZT/BZT₅, ChZT/N, BZT₅/N, ChZT/P, BZT₅/P),
- przeciążenie oczyszczalni poprzez podłączanie nowych terenów, nie uwzględnionych na etapie inwestycji.

Obecnie w Polsce obowiązuje Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r.

[4], które jednak wymaga aktualizacji w związku z uchwaleniem Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych zatwierdzonej przez Radę Europy 5.11.2024 roku [3]. Nowa dyrektywa ściekowa UE z listopada 2024 roku nakłada na oczyszczalnie ścieków szereg wymagań, w tym zaostrzone limity azotu i fosforu w odpływie, dążenie do samowystarczalności energetycznej i raportowanie śladu węglowego. W odniesieniu do azotu, dla większości oczyszczalni oznacza to obniżenie limitu z 15 do 10 gN/m³ lub z 10 do 8 gN/m³. Spowoduje to najprawdopodobniej większą popularność bardziej złożonych systemów oczyszczania ścieków, np. układu pięciostrefowego Bardenpho [13] przy budowie nowych lub modernizacji istniejących oczyszczalni. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym dotrzymanie nowych standardów może być przyjmowanie materiałów odpadowych do kofermentacji z osadem ściekowym w WKF w celu poprawy bilansu energetycznego (większa produkcja biogazu), co z kolei wygeneruje większy ładunek azotu w cieczy nadosadowej zwracanej do ciągu głównego oczyszczalni. Osiągnięcie wymaganej wartości tego biogenu w ściekach oczyszczonych będzie wymagać m.in. zwiększenia efektywności procesu denityfikacji.

W technologii osadu czynnego azot jest usuwany poprzez wbudowywanie w nowopowstające komórki mikroorganizmów. W procesie tym uczestniczą wszystkie bakterie osadu czynnego, zarówno autotroficzne jak i heterotroficzne. Ponieważ typowy skład ścieków miejskich charakteryzuje znaczną nadwyżką azotu i fosforu w stosunku do związków organicznych, pierwiastki te są usuwane w dodatkowych procesach. W przypadku azotu są to nityfikacja i denityfikacja. Nityfikacja jest procesem dwuetapowym prowadzonym przez autotroficzne bakterie nityfikacyjne i polega na utlenianiu jonów amonowych (NH₄⁺) do azotynów (NO₂⁻) a następnie azotanów (NO₃⁻). Denityfika-



Rys. 1. Stosunek ChZT/Nog. w dopływie do reaktora biologicznego w okresie 12 miesięcy poprzedzających badania

Fig. 1. COD/Ntotal ratio in the influent to bioreactor in the period of 12 months preceding research

cja z kolei jest to prowadzony przez wiele grup bakterii heterotroficznych proces redukcji azotanów (NO_3^-) poprzez formy przejściowe do azotu gazowego (N_2) w warunkach deficytu tlenu rozpuszczonego. W procesie tym bakterie utleniają związki organiczne, wykorzystując tlen z azotanów jako akceptor elektronów. Związki te są zatem źródłem energii dla drobnoustrojów prowadzących denitryfikację.

Sama nitrifikacja nie obniża ilości azotu w odpływie z oczyszczalni, zmienia jedynie formę z amoniaku na azotany. Dopiero w procesie denitryfikacji zredukowany azot ulatnia się do atmosfery w postaci drobnych pęcherzyków gazu, zmniejszając stężenie azotu ogólnego w ściekach. Stąd, w kontekście coraz ostrzejszych wymagań, efektywność procesu denitryfikacji ma kluczowe znaczenie dla jakości odpływu.

Szybkość heterotroficznej denitryfikacji zależy od rodzaju dostępnych związków organicznych [5,8,11]. Można wyróżnić trzy fazy procesu, zachodzące z różną szybkością [6,7]. Najbardziej pożądane są łatwo przyswajalne proste związki rozpuszczone, takie jak metanol, produkty kwaśnej fermentacji i cukry proste. Drugim w kolejności źródłem węgla są pozostałe w ściekach złożone związki takie jak białka, tłuszcze, wielocukry. Najtrudniej dostępnym źródłem związków organicznych jest obumarła biomasa. Ilość łatwo przyswajalnych związków rozpuszczonych w dopływie do reaktora jest z reguły niezbyt duża. Dodatkowo, w powszechnie stosowanych układach do łącznego usuwania azotu i fosforu pierwsza w kolejności jest strefa beztlenowa dedykowana bakteriom kumulującym fosfor (PAO), które pobierają te związki. Dlatego w strefie anoksydacyjnej do dyspozycji bakterii denitryfikacyjnych pozostają złożone związki wolniej rozkładalne [10].

Niekorzystne tendencje zmian proporcji związków organicznych do azotu powodują, że z biegiem czasu proporcjonalnie mniej azotu jest wbudowywane w biomasę, a więcej trzeba usunąć w procesach nitrifikacji i denitryfikacji. Taką sytuację zaobserwowano też w oczyszczalni, w której przeprowadzono badania opisane w niniejszym artykule i było to jedną z inspiracji do ich podjęcia. Zmiany stosunku ChZT do azotu ogólnego w dopływie do bioreaktora przedstawiono na rysunku 1 analizując wyniki z okresu 12 miesięcy poprzedzających badania.

W praktyce, aby zapewnić stabilną i wydajną denitryfikację, coraz częściej dawkuje się do komory anoksydacyjnej dodatkowe źródło łatwo przyswajalnego węgla organicznego, takie jak metanol, produkty kwaśnej fermentacji lub dedykowane do tego celu produkty kładlowe [8]. Jest to szczególnie ważne w rozbudowanych układach z drugą komorą denitryfikacji po strefie tlenowej, gdzie nie ma już w ściekach większości związków organicznych.

Pośród źródeł konwencjonalnych, czyli czystych związków chemicznych takich jak metanol, kwas octowy czy octan sodu, najpopularniejszym i najbardziej przebadanym jest metanol. Wynika to z dużej dostępności tego związku, stosunkowo niewielkiej ilości uciążliwych osadów oraz braku zawartości azotu. Jednak, jak wynika z badań, żeby skutecznie stosować metanol niezbędna jest wcześniejsza adaptacja osadu czynnego, co generuje dodatkowe koszty i komplikacje technologiczne [15]. Źródła komercyjne to różnego rodzaju preparaty o określonym i niezmiennym składzie, mocno stężone, zawierające bardzo dużą ilość łatwo przyswajalnego rozpuszczonego węgla organicznego [8]. Największą wadą takich produktów jest ich wysoka cena, która znacząco wpływa na koszty eksploatacji oczyszczalni ście-

ków. Innym rozwiązaniem są alternatywne zewnętrzne źródła węgla czyli substancje wspomagające proces denitryfikacji niezaliczane do dwóch poprzednich grup. Są to produkty odpadowe, np. ścieki z produkcji rolniczej [14] albo z produkcji spożywczej [1]. Ścieki takie zawierają dużą ilość substancji organicznych, cechują się wysoką biodegradowalnością, niską zawartością azotu i fosforu oraz niską toksycznością [16]. Szczególnie przemysłowe odpady spożywcze i mleczne są bardzo bogate w związki organiczne i występują w dużych ilościach, co może potencjalnie zapewnić lepsze zewnętrzne źródło węgla do denitryfikacji w porównaniu z metanolem i octanem [9]. Niektóre badania wykazały, że kwasy organiczne powstające w procesie fermentacji ścieków przemysłowych i rolniczych również mogą zwiększać usuwanie azotu i fosforu [2] podobnie jak produkty fermentacji osadów ściekowych [16]. Zdecydowana większość prowadzonych do tej pory badań udowadnia, że zarówno w skali laboratoryjnej jak i w wyniku wdrożenia w pełnej skali technicznej, stosowanie alternatywnych źródeł węgla poprawia wydajność procesu denitryfikacji i w końcowym efekcie wpływa na zmniejszenie ilości azotu w odpływie z oczyszczalni [1,2,9,14,16]. Zastępowanie produktów pierwotnych materiałami odpadowymi wpisuje się również w ideę zrównoważonego rozwoju i gospodarki obiegu zamkniętego. Poza niekwestionowanymi zaletami takiego rozwiązania istnieją niestety bariery, które mogą powodować, że będzie ono trudne technicznie lub nieopłacalne ekonomicznie. Zaliczyć tu można niestabilność ich składu i zróżnicowaną w czasie dostępność, które są ściśle związane z charakterem produkcji. Na przydatność alternatywnego zewnętrznego źródła węgla ma wpływ nie tylko poparta badaniami wstępnymi skuteczność przy wspomaganiu denitryfikacji, ale szereg czynników takich jak koszt, dostępność, jakość, ChZT frakcji rozpuszczonej, stosunek ChZT/N, transport i możliwość magazynowania czy brak zawartości związków toksycznych [12]. Z wymienionych kryteriów bardzo ważnym jest stosunek rozpuszczonego ChZT do azotu. Im wyższy ten stosunek tym większa wartość źródła węgla ponieważ oznacza to, że przy wprowadzaniu dodatkowego ładunku związków organicznych wprowadzany jest jedynie niewielki dodatkowy ładunek biogenów.

2. Metodyka badań

Materiał badawczy

Całość badań przeprowadzono na terenie jednej z oczyszczalni ścieków miejskich na terenie Wielkopolski. Oczyszczalnia pracuje w technologii osadu czynnego ze zwiększonym usuwaniem fosforu oraz nitrifikacją i denitryfikacją. Oprócz ścieków dopływających siecią kanalizacyjną, oczyszczalnia odbiera ścieki dowożone taborem asenizacyjnym z zakładów produkcyjnych i usługowych. Dane na temat charakterystyki ścieków przemysłowych dwożonych do oczyszczalni lub do punktów zlewnych pochodzą z rutynowych analiz wykonywanych przez oczyszczalnię. Zostały one wykorzystane w pierwszym etapie badań do wstępnej oceny i selekcji potencjalnie najlepszych jako zewnętrzne źródło węgla do denitryfikacji. W drugim etapie badań wykorzystano osad czynny pobierany z komory anoksydacyjnej bioreaktora, mechanicznie oczyszczone ścieki z kanału po osadnikach wstępnych oraz ścieki przemysłowe z czterech zakładów, które wytypowano po pierwszym etapie, pochodzące z rutynowej dostawy taborem asenizacyjnym.

Jako komercyjne zewnętrzne źródło węgla użyto stosowany w oczyszczalni preparat Brenntaplus VP1, który dodawano w ilości zgodnej z zaleceniami producenta.

Kryteria oceny ścieków przemysłowych

Tabelę punktowej oceny przydatności ścieków przemysłowych jako zewnętrzne źródło węgla w procesie denitryfikacji opracowano bazując na amerykańskim raporcie z 2008 roku [12] oraz jego adaptacji do warunków polskich z 2013 r. [10]. Podobnie jak w oryginale, w ocenie przyjęto pięciostopniową skalę dla każdego kryterium. Do opisu niektórych kryteriów wprowadzono modyfikacje, które wynikały z dostępności poszczególnych danych. Całość przedstawiono w tab. 1.

Kryterium **koszt**. Ponieważ analizowano wyłącznie ścieki przemysłowe oddawane w celu unieszkodliwienia do oczyszczalni, we wszystkich przypadkach przyznano 5 punktów, gdyż za ścieki te oczyszczalnia nie ponosi kosztów. Kryterium pozostawiono na wypadek wspólnego analizowania innych zewnętrznych źródeł węgla niż ścieki przemysłowe.

Kryterium **dostępność**. Ilość przyznanych punktów uzależniono od tego jak dużo i z jaką częstotliwością są dostarczane ścieki. Dane do ustalenia punktów pochodziły z systemu ewidencji oczyszczalni.

Kryterium **BZT**. Oryginalnie podane w raporcie [12] ChZT zamieniono na BZT z uwagi na brak analiz biodegradowalnego ChZT frakcji rozpuszczonej oraz fakt, że w szeregu przypadków stosunek ChZT do BZT₅ wskazywał na słabą biodegradowalność. Uznano więc, że kryterium oparte o BZT₅ będzie lepszym wskaźnikiem przydatności jako źródło węgla dla bakterii.

Kryterium **zdrowie i bezpieczeństwo**. W związku z trudnością w precyzyjnym zróznicowaniu zagrożeń w poszczególnych przypadkach oraz podobną procedurą (wóz asenizacyjny, brak zagrożenia pożarowego, ewentualna uciążliwość w postaci odorów i niewielkiego ryzyka wycieku ścieków z wozu asenizacyjnego) wszystkim pozycjom przypisano 4 punkty.

Kryterium **dostawa i magazynowanie**. Kryterium to nie zostało uznane za istotne ponieważ przywożone do utylizacji ście-

ki przemysłowe miały podobne wymagania co do transportu. W przypadku magazynowania bardziej preferowane są ścieki pozbawione zawiesin.

Kryterium **aspekt środowiskowy**. We wszystkich przypadkach przypisano 5 punktów, ponieważ analizowano jedynie ścieki, które z definicji są kwalifikowane jako odpad.

Kryterium **BZT₅/N_{og}**. Na potrzeby analizy zrezygnowano z oceny ilości domieszek oraz zmienności składu, ponieważ nie dysponowano wystarczającymi danymi do oceny wszystkich przypadków. Ocenie poddano wartość stosunku BZT₅/N_{og} jako istotny czynnik mogący dodatkowo obciążać oczyszczalnię ładunkiem azotu.

Jako kryterium wspomagające, poza oceną punktową, przeanalizowano również stosunki wskaźników ChZT/BZT, BZT/P, ChZT/N, ChZT/P wg skali podanej w tab. 2.

Tabela 2. Kryteria oceny stosunków ChZT/BZT, BZT/N, BZT/P, ChZT/N, ChZT/P
Table 2. Criteria for evaluation of COD/BOD, BOD/N, BOD/P, COD/N and COD/P ratios.

	ChZT/BZT	BZT/N	BZT/P	ChZT/N	ChZT/P
Nieodpowiedni	powyżej 5	poniżej 10	poniżej 100	poniżej 10	poniżej 100
Wystarczający	od 2 do 5	od 10 do 100	od 100 do 1000	od 10 do 100	od 100 do 1000
Bardzo dobry	powyżej 5	powyżej 100	powyżej 1000	powyżej 100	powyżej 1000

Stanowisko badawcze

Pomiary szybkości denitryfikacji prowadzono każdorazowo na trzech identycznych stanowiskach badawczych. Każde stanowisko składało się z reaktora w kształcie walca, o całkowitej pojemności 10,6 litra, wyposażonego w mieszadło mechaniczne łopatkowe. Prędkość obrotowa 120 obr./min. zapewniała równomierne wymieszanie zawartości oraz utrzymanie osadu czynnego w stanie zawieszenia.

Tabela 1. Kryteria wstępnej oceny przydatności zewnętrznych źródeł węgla organicznego do wspomagania denitryfikacji
Table 1. Criteria for the preliminary assessment of the suitability of external carbon sources for denitrification

Kryterium	Ilość punktów				
	1	2	3	4	5
Koszt	koszt bardzo wysoki	koszt 25-50% wyższy od produktów komercyjnych	koszt < 25% wyższy od produktów komercyjnych	koszt porównywalny do produktów komercyjnych	koszt niższy od produktów komercyjnych
Dostępność	dostępny kilka razy w roku	dostępny kilka razy w miesiącu w ilości poniżej 10 m ³	dostępny kilka razy w miesiącu w ilości powyżej 10 m ³	dostępny kilka razy w tygodniu lub codziennie w ilości poniżej 10 m ³	dostępny kilka razy w tygodniu lub codziennie w ilości powyżej 10 m ³
BZT ₅ [gO ₂ /m ³]	BZT ₅ ≤ 500	500 < BZT ₅ ≤ 1000	1000 < BZT ₅ ≤ 5000	5000 < BZT ₅ ≤ 10000	10000 < BZT ₅
Zdrowie i bezpieczeństwo	wymaga specjalnego wyposażenia, w tym p.poż.	wymaga specjalnego wyposażenia, ale nie p.poż.	ograniczone zagrożenie, ale wymaga specjalnego wyposażenia	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
Stosunek BZT ₅ /N _{og} [gO ₂ /gN]	BZT ₅ /N _{og} ≤ 10	10 < BZT ₅ /N _{og} ≤ 50	50 < BZT ₅ /N _{og} ≤ 100	100 < BZT ₅ /N _{og} ≤ 500	500 < BZT ₅ /N _{og}

Reaktor nr 1 stanowił próbę kontrolną. Prowadzono w nim pomiar szybkości denitryfikacji bez wspomagania zewnętrznym źródłem węgla.

Reaktor nr 2 służył do pomiaru szybkości denitryfikacji ze wspomaganiem komercyjnym zewnętrznym źródłem węgla (Brenntapplus VP1).

Reaktor nr 3 służył do pomiaru szybkości denitryfikacji ze wspomaganiem ściekami przemysłowymi jako zewnętrznym źródłem węgla.

Badania przeprowadzono w czterech seriach pomiarowych. W każdej serii użyto innych ścieków przemysłowych.

Wszystkie trzy reaktory napełniano każdorazowo świeżym osadem czynnym z komory denitryfikacji oczyszczalni w ilości 8 litrów oraz dodawano 0,8 litra ścieków mechanicznie oczyszczonych pobieranych z kanału między osadnikiem wstępnym a bioreaktorem. Do każdego reaktora dodawano azotany w postaci roztworu KNO_3 . Dodatkowo do reaktorów 2 i 3 dawkowano odpowiednie zewnętrzne źródło węgla.

Każdy test trwał 3 godziny, próbki do badań pobierano w chwili startu oraz w odstępach co 30 minut do końca trwania eksperymentu. Pobrane próbki były na bieżąco przekazywane do laboratorium oczyszczalni. Próbkę wymagającą oddzielenia zawieszin były sączone natychmiast po pobraniu. Zastosowano sączki tradycyjne, jakościowe średnie.

Analizy fizykochemiczne

Wszystkie analizy były wykonywane w laboratorium oczyszczalni, zgodnie z odpowiednimi normami PN-EN i PN-ISO. W tab. 3 przedstawiono zakres analiz dla pojedynczego eksperymentu, który był jednakowy dla wszystkich testów.

Tabela 3. Zestawienie analiz dla pojedynczego testu

Table 3. List of analyses for a single test

Nr próbki	Czas od rozpoczęcia testu	Analizy w próbce sączonej	Analizy w próbce niesączonej
1	0h	N ogólny ChZT rozp. Zasadowość ogólna N_{NO_3}	Zawiesiny ogólne ChZT całkowite BZT ₅
2	0,5h	ChZT rozp. Zasadowość ogólna N_{NO_3}	-
3	1h	ChZT rozp. Zasadowość ogólna N_{NO_3}	-
4	1,5h	ChZT rozp. Zasadowość ogólna N_{NO_3}	-
5	2h	ChZT rozp. Zasadowość ogólna N_{NO_3}	-
6	2,5h	ChZT rozp. Zasadowość ogólna N_{NO_3}	-
7	3h	N ogólny ChZT rozp. Zasadowość ogólna N_{NO_3}	Zawiesiny ogólne ChZT całkowite BZT ₅

3. Wyniki i dyskusja

Pierwszy etap badań – wybór dostawców ścieków przemysłowych

Badania pierwszego etapu, polegające na ocenie dostępnych ścieków z różnych zakładów produkcyjnych i usługowych składały się z trzech elementów. W pierwszej kolejności przeanalizowano z wykorzystaniem tabeli punktowej (tab. 1) 86 próbek ścieków dowożonych pochodzących od 51 podmiotów. W ramach siedmiu kryteriów sumaryczna punktacja mogła wynosić od 5 pkt (źródło najgorsze) do 35 pkt (najlepsze). Wyniki dla wszystkich badanych próbek mieściły się w zakresie od 21 do 28 pkt, przy czym zdecydowana większość mieściła się w dolnej i środkowej części tego przedziału. Drugim elementem brany pod uwagę były wzajemne proporcje poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia, które oceniano wg kryteriów podanych w Metodyce (tab. 2). Zbiorcze wyniki analizy dla wszystkich próbek przedstawia tab. 4.

Tabela 4. Proporcje C, N i P w badanych próbkach ścieków z zakładów przemysłowych

Table 4. Proportions of C, N and P in the analysed samples from industrial entities

	ChZT/BZT	BZT/N	BZT/P	ChZT/N	ChZT/P
nieodpowiedni	9	42	53	17	26
wystarczający	56	43	21	53	42
bardzo dobry	21	1	12	16	18

Oba powyższe kryteria miały charakter pomocniczy służący odrzuceniu najmniej przydatnych ścieków. Decydujący był trzeci element oceny, bazujący na bezpośredniej analizie zakładów, z których pochodziły ścieki, pod kątem charakteru produkcji, stałości składu, ilości i równomierności dostaw, wartości ChZT substancji rozpuszczonych, ewentualnych toksycznych domieszek itp.

W wyniku przeprowadzonej oceny wytypowano cztery zakłady jako potencjalnych dostawców alternatywnego zewnętrznego źródła węgla. Wszystkie te zakłady związane są z branżą spożywczą oraz nie zawierają substancji toksycznych dla osadu czynnego.

1. Zakład przetwórstwa rybnego. O wyborze zdecydowały przede wszystkim duża ilość i regularne dostawy (400 m³ tygodniowo), stosunkowo wysokie ChZT, dobra biodegradowalność i niskie stężenie azotu.
2. Zakład produkcji kremów i lukrów cukierniczych. Mimo niewielkiej ilości (30 m³ tygodniowo), ścieki charakteryzują się niskim stężeniem azotu i zawieszin oraz bardzo wysoką ilością związków organicznych, w większości jako ChZT frakcji rozpuszczonej.
3. Zakład produkcji alkoholi. Ścieki charakteryzują się bardzo wysoką ilością związków organicznych, w większości jako ChZT frakcji rozpuszczonej oraz stosunkowo niską zawartością zawieszin, azotu i fosforu. Problemem jest duży rozrzut wartości w poszczególnych partiach ścieków oraz planowane przejście firmy na inny sposób zagospodarowania ścieków (niebezpieczeństwo braku dostępności ścieków w przyszłości), choć możliwa jest dalsza współpraca z zakładem.

Tabela 5. Charakterystyka ścieków wykorzystanych w badaniach

Table 5. Characteristics of wastewater used in experiments.

Seria pomiarowa/zakład	Azot ogólny [gN/m ³]	BZT ₅ [gO ₂ /m ³]	ChZT _{całk} [gO ₂ /m ³]	ChZT _{rozp} [gO ₂ /m ³]	Fosfor ogólny [gP/m ³]	Zawiesiny ogólne g/m ³
Ścieki przemysłowe jako zewnętrzne źródło węgla						
Seria 1 Zakład przetwórstwa rybnego	45,1	1870	3250	1160	25,3	720
Seria 2 Zakład produkcji kremów i lukrów cukierniczych	44,2	b.d.	5550	5260	b.d.	250
Seria 3 Zakład produkcji alkoholi	72,5	b.d.	5560	5470	12	100
Seria 4 Firma cateringowa	93,2	1030	1800	722	15,2	390
Komercyjne zewnętrzne źródło węgla						
Brenntaplus Wszystkie serie	b.d.	b.d.	1190000	1180000	25,3	720
Ścieki miejskie						
Po osadniku wstępnym Wszystkie serie	64,3	383	761	519	11,9	170

4. Firma cateringowa. Mimo najniższego ChZT z wszystkich wytypowanych czterech zakładów, o wyborze zdecydowały regularne dostawy (70 m³ tygodniowo), dobra biodegradowalność i duża stabilność składu.

Drugi etap badań – testy szybkości denitryfikacji

W drugim etapie przeprowadzono testy porównawcze szybkości denitryfikacji z wykorzystaniem różnych źródeł węgla wybranych w pierwszym etapie badań.

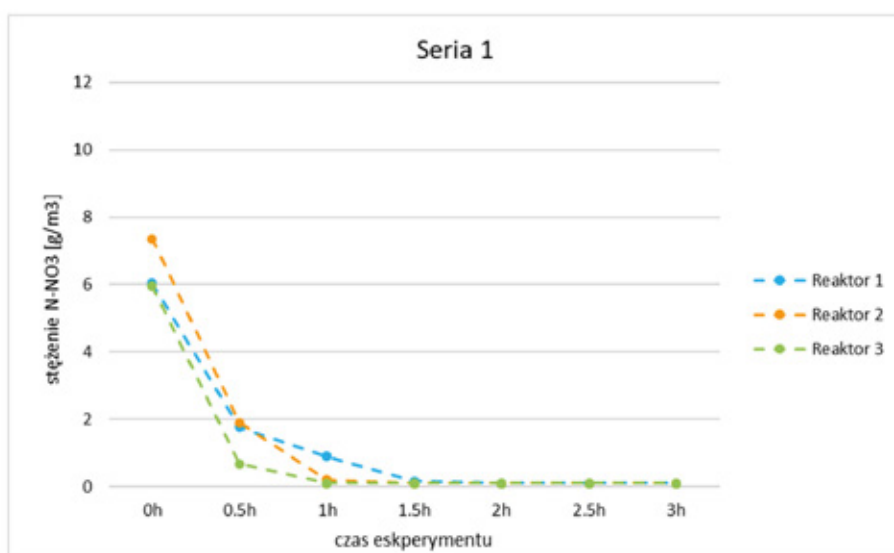
W tab.5 zestawiono charakterystykę ścieków przemysłowych wykorzystanych w poszczególnych seriach badań jako zewnętrzne źródło węgla oraz charakterystykę ścieków miejskich i środka komercyjnego.

Wyniki poszczególnych testów w postaci wykresów zależności stężenia azotanów od czasu dla każdej z czterech serii badawczych przedstawiono na rys. 2 – 5.

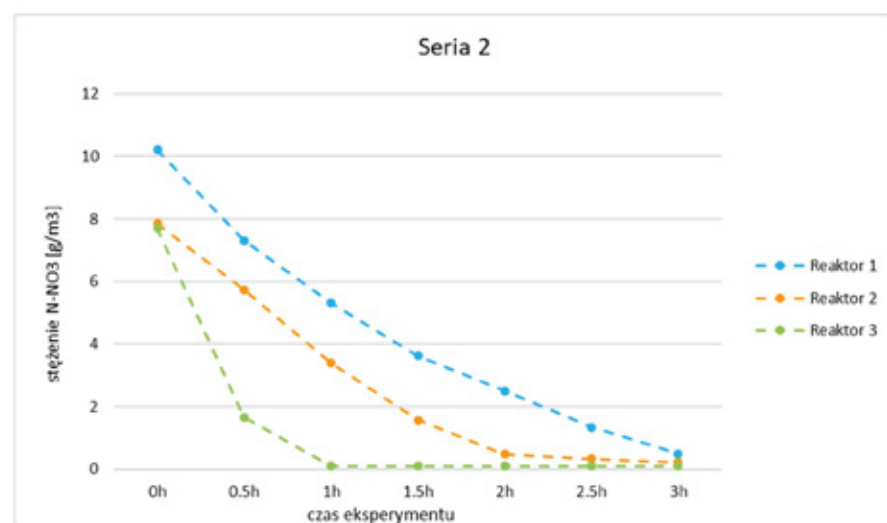
Porównanie skuteczności poszczególnych rodzajów ścieków przemysłowych zostało zaprezentowane na rysunkach 6 (stężenia azotanów) i 7 (szybkości denitryfikacji).

Obliczenia szybkości denitryfikacji wykonano wg wzoru (1):

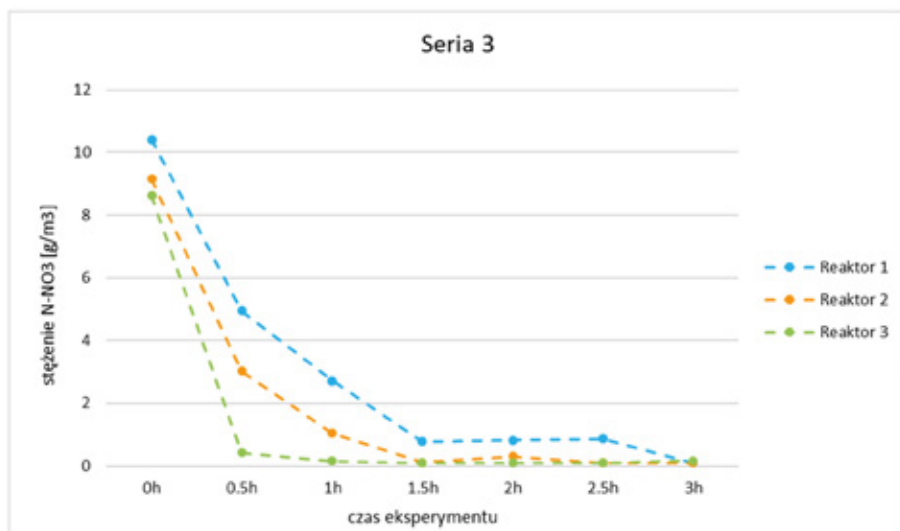
$$NUR = \frac{C_{N-NO_3, t_i-1} - C_{N-NO_3, t_i}}{(t_i - t_{i-1}) \cdot C_{smo}} \left[\frac{mgN_{NO_3}}{gsm \cdot h} \right]$$



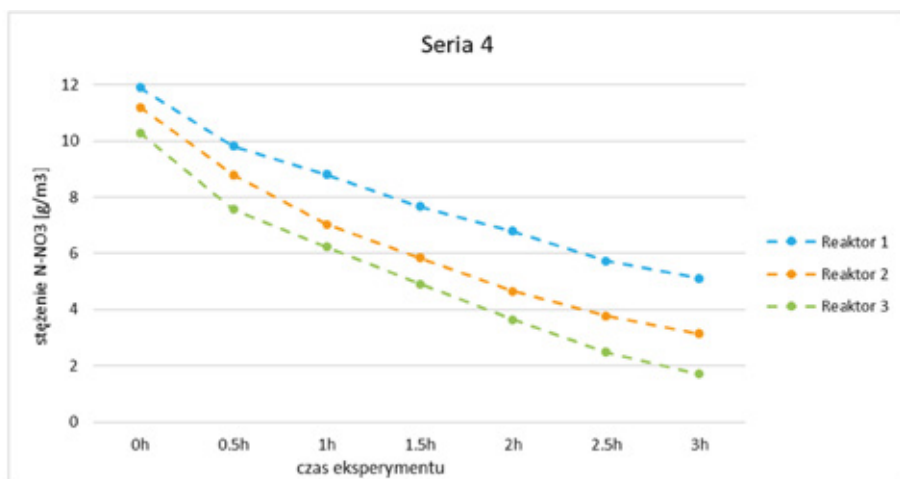
Rys. 2. Zmiany stężenia azotanów w poszczególnych testach serii 1 (zakład przetwórstwa ryb)
Fig. 2. Changes in nitrates concentration in all tests of series 1 (fish industry)



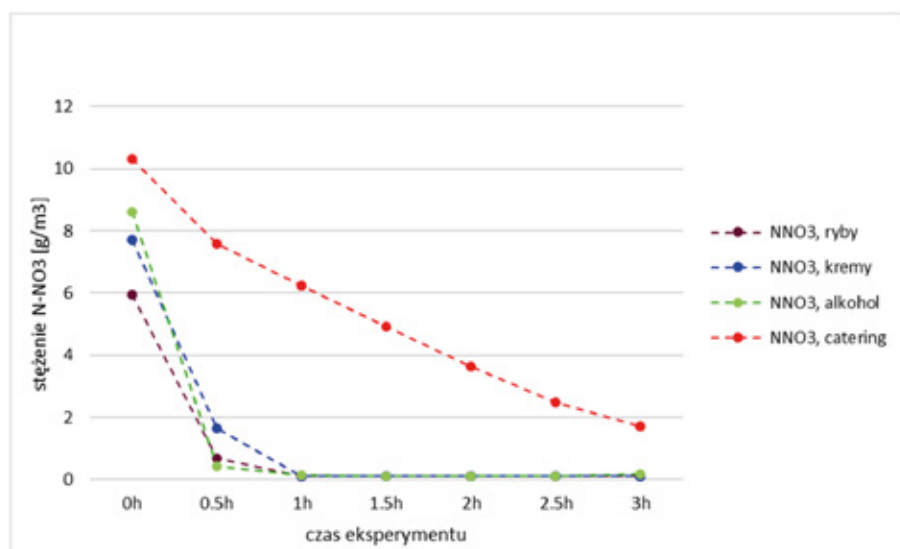
Rys. 3. Zmiany stężenia azotanów w poszczególnych testach serii 2 (zakład produkcji kremów i lukrów spożywczych)
Fig. 3. Changes in nitrates concentration in all tests of series 2 (production of creams and confectionery icings)



Rys. 4. Zmiany stężenia azotanów w poszczególnych testach serii 3 (zakład produkcji alkoholu)
 Fig. 4. Changes in nitrates concentration in all tests of series 3 (alcohol production)



Rys. 5. Zmiany stężenia azotanów w poszczególnych testach serii 4 (firma cateringowa)
 Fig. 5. Changes in nitrates concentration in all tests of series 4 (catering company)



Rys. 6. Porównanie zmian stężenia azotu azotanowego w testach szybkości denitryfikacji ze ściekami z poszczególnych zakładów przemysłowych
 Fig. 6. Comparison of changes in nitrate nitrogen concentration in NUR tests with industrial wastewater

gdzie:

$C_{N-NO_3, t_{i-1}}$ – stężenie azotu azotanowego w poprzednim pomiarze [mgN_{NO_3}/l],

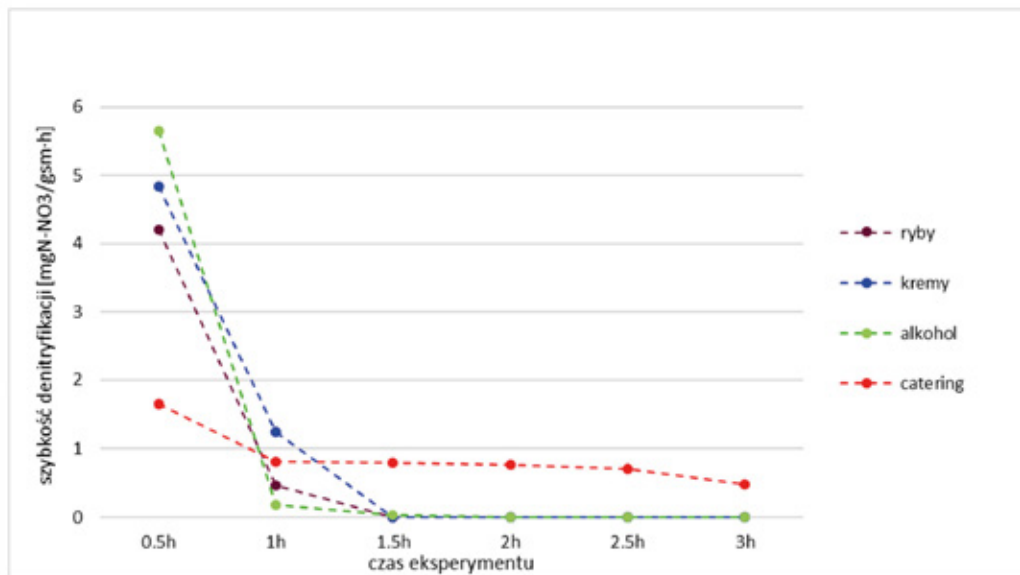
C_{N-NO_3, t_i} – stężenie azotu azotanowego w aktualnym pomiarze [mgN_{NO_3}/l],

t_{i-1} – czas poprzedniego pomiaru liczony od początku eksperymentu [h],

t_i – czas aktualnego pomiaru liczony od początku eksperymentu [h],

C_{smo} – stężenie suchej masy osadu czynnego [gsm/l]

Kluczowe dla analizy i interpretacji uzyskanych wyników eksperymentu jest pierwszych 30 minut każdego testu. W kolejnych przedziałach czasowych stężenie azotanów jest już zazwyczaj na bardzo niskim poziomie, dlatego obliczone dla nich szybkości procesu są już bardzo niskie i nie pozwalają na obiektywną ocenę wpływu dodawania zewnętrznego źródła węgla. Analizując pierwsze pół godziny przeprowadzonych eksperymentów można zauważyć, że najlepiej denitryfikację wspomagają ścieki z zakładu produkującego alkohole, ale równie dobrze sprawdzają się ścieki z zakładu przetwarzającego ryby oraz z zakładu produkującego kremy i lukry spożywcze. Najwyższa odnotowana prędkość denitryfikacji w reaktorze ze ściekami z zakładu produkującego alkohole wyniosła $5,65 mgN_{NO_3}/(gsm \cdot h)$ i jest to wartość porównywalna z wynikami testów z udziałem ścieków z przemysłu browarniczego ($5,3 mgN_{NO_3}/(gsm \cdot h)$) raportowanymi przez innych naukowców [17]. W tym samym opracowaniu przedstawiono też wyniki badań z udziałem ścieków z przemysłu rybnego. Uzyskana w nich prędkość denitryfikacji wyniosła $5,5 \pm 0,4 mgN_{NO_3}/(gsm \cdot h)$, była więc o około 20% wyższa niż wartość odnotowana w niniejszych badaniach na poziomie $4,21 mgN_{NO_3}/(gsm \cdot h)$. Większa skuteczność wynikała prawdopodobnie z faktu, że były to ścieki ze zbiornika do marynowania ryb i zawierały znaczne ilości kwasu octowego. Badania w serii 2, w której wykorzystano ścieki z zakładu produkcji kremów i lukrów spożywczych można porównać ze ściekami z przemysłowej produkcji lodów wykorzystanych w innych badaniach



Rys. 7. Porównanie zmian szybkości denitryfikacji podczas testów ze ściekami z poszczególnych zakładów przemysłowych
 Fig. 7. Comparison of changes in NUR with use of different industrial wastewaters

Tabela 6. Zestawienie szybkości denitryfikacji dla wszystkich testów po 30 minutach od rozpoczęcia eksperymentu.
 Table 6. Summary of nitrate utilisation rate (NUR) in the first 30 minutes of each experiment.

Szybkość denitryfikacji [mgN _{NO3} /(gsm · h)] po pierwszych 30 minutach trwania eksperymentu					
Seria 1			Seria 2		
Reaktor 1 Bez zżw	Reaktor 2 Komercyjne zżw	Reaktor 3 Przemysłowe zżw (ryby)	Reaktor 1 Bez zżw	Reaktor 2 Komercyjne zżw	Reaktor 3 Przemysłowe zżw (kremy i lukry)
3,55	4,04	4,21	2,31	1,77	4,83
Seria 3			Seria 4		
Reaktor 1 Bez zżw	Reaktor 2 Komercyjne zżw	Reaktor 3 Przemysłowe zżw (alkohole)	Reaktor 1 Bez zżw	Reaktor 2 Komercyjne zżw	Reaktor 3 Przemysłowe zżw (catering)
3,89	4,23	5,65	1,19	1,37	1,65

zżw – zewnętrzne źródło węgla

[15]. Raportowana średnia szybkość denitryfikacji w tym przypadku wynosiła $6,7 \pm 0,94 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/(\text{gsm} \cdot \text{h})$ podczas gdy w badaniach z udziałem ścieków z produkcji kremów i lukrów było to $4,83 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/(\text{gsm} \cdot \text{h})$. Mimo różnicy wynoszącej prawie $2 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/(\text{gsm} \cdot \text{h})$ widać, że w obu przypadkach szybkość denitryfikacji jest porównywalna z wcześniej omówionymi rodzajami zewnętrznego źródła węgla.

Po 3 godzinach testu, końcowe stężenie azotanów wyniosło odpowiednio: $0,1 \text{ mg/l}$ dla ścieków z przetwórstwa ryb; $0,1 \text{ mg/l}$ dla ścieków z produkcji kremów i lukrów; $0,17 \text{ mg/l}$ dla ścieków z produkcji alkoholu i $1,7 \text{ mg/l}$ dla ścieków z firmy cateringowej co odpowiada stopniowi usunięcia azotanów od stężenia początkowego do stężenia końcowego odpowiednio: $98,3\%$ dla ścieków z przetwórstwa ryb; $98,7\%$ dla ścieków z produkcji kremów i lukrów; 98% dla ścieków z produkcji alkoholu i $83,5\%$ dla ścieków z firmy cateringowej. Należy też podkreślić, że szybkość denitryfikacji w początkowej fazie testów (pierwsze 30 minut) w reaktorze z alternatywnym „przemysłowym” źródłem węgla była w każdej serii wyższa od szybkości w reaktorze bez dodatku zewnętrznego źródła węgla oraz wyższa lub porównywalna w przypadku reaktora z komercyjnym źródłem węgla. Szczegółowe zestawienie dla wszystkich testów przedstawiono w tab. 6.

Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek ścieków przemysłowych bogatych w łatwo przyswajalne związki organiczne do komory anoksydacyjnej znacznie poprawia efektywność procesu denitryfikacji. Porównując charakterystykę tych ścieków z charakterystyką komercyjnego zewnętrznego źródła węgla widać, że preparat komercyjny ma kilkaset razy wyższe stężenie związków organicznych ($1,18 \cdot 10^6 \text{ gO}_2/\text{m}^3$) niż ścieki przemysłowe użyte w badaniach ($1,8 - 5,6 \cdot 10^3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$). Oznacza to, że aby dostarczyć tę samą ilość związków organicznych, należałoby zadozować kilkaset razy większą objętość. Przy testach w skali laboratoryjnej nie jest to problemem, natomiast przy przeniesieniu skali stanowi duże wyzwanie. Rozwiązaniem byłoby znalezienie stałego dostawcy ścieków o znacznie wyższym stężeniu, rzędu kilkudziesięciu a nawet kilkaset tysięcy gO_2/m^3 . Takie wartości odnotowywane są np. w niektórych ściekach z przemysłu spirytusowego [10]. Wykorzystanie ścieków przemysłowych o charakterystyce zbliżonej do użytych w niniejszych badaniach może być – zdaniem autorów – interesującą alternatywą dla stosunkowo niewielkich gminnych oczyszczalni ścieków, które muszą usuwać biogeny. Aktualnie są to oczyszczalnie o RLM powyżej $15\ 000$ a po zaimplementowaniu zapisów nowej dyrektywy ściekowej $10\ 000$ mieszkańców równoważnych.

Nowa dyrektywa ściekowa UE, uchwalona 5 listopada 2024 roku zaostrza standardy jakości odpływu z miejskich oczyszczalni ścieków, w tym stężenia azotu. Dodatek zewnętrznego źródła łatwo przyswajalnego węgla organicznego może znacząco poprawić efektywność procesu denitryfikacji i tym samym przyczynić się do obniżenia wartości stężenia azotu w oczyszczonych ściekach odprowadzanych do odbiornika.

Oprócz dostępnych w handlu komercyjnych preparatów można w tym celu wykorzystać niektóre ścieki przemysłowe. Najważniejszym kryterium decydującym o przydatności danych ścieków przemysłowych jako zewnętrznego źródła węgla jest wysoka zawartość łatwo przyswajalnego węgla organicznego oraz niska zawartość azotu i fosforu przy jednoczesnym braku substancji toksycznych i niebezpiecznych.

- W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że do wspomagania procesu denitryfikacji dobrze nadają się ścieki z przemysłu cukierniczego, produkcji alkoholu oraz przetwórstwa rybnego. Wskazuje na to określona wysoka prędkość denitryfikacji uzyskana w seriach badawczych 1 – 3, wynosząca 4,21 – 5,65 [$\text{mgN}_{\text{NO}_3}/(\text{gsm} \cdot \text{h})$] w porównaniu ze znacznie niższą prędkością osiąganą w przypadku serii 4 (1,65 [$\text{mgN}_{\text{NO}_3}/(\text{gsm} \cdot \text{h})$]) oraz braku dawkowania zewnętrznego źródła węgla (1,19 – 3,89 [$\text{mgN}_{\text{NO}_3}/(\text{gsm} \cdot \text{h})$]).
- Szybkość denitryfikacji w początkowej fazie testów (pierwsze 30 minut) w reaktorze z alternatywnym „przemysłowym” źródłem węgla była w każdej serii wyższa od szybkości w reaktorze bez dodatku zewnętrznego źródła węgla oraz wyższa lub porównywalna w przypadku reaktora z komercyjnym źródłem węgla.
- Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek ścieków przemysłowych bogatych w łatwo przyswajalne związki organiczne do komory anoksydacyjnej znacznie poprawia efektywność procesu denitryfikacji, jednak porównując je ze składem preparatu komercyjnego widać, że ma on kilkaset razy wyższe stężenie związków organicznych ($1,18 \cdot 10^6 \text{ gO}_2/\text{m}^3$) niż ścieki przemysłowe użyte w badaniach ($1,8 - 5,6 \cdot 10^3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$). Oznacza to, że aby dostarczyć tę samą ilość związków organicznych, należałoby zadozować kilkaset razy większą objętość, co stanowi duże wyzwanie przy przenoszeniu wyników laboratoryjnych na skalę techniczną.
- Głównym problemem utrudniającym praktyczne wykorzystanie ścieków przemysłowych jako zewnętrznego źródła węgla do intensyfikacji procesu denitryfikacji w skali technicznej jest zmienność składu i niejednorodność dostaw oraz niewystarczająca ilość w stosunku do zapotrzebowania. Dlatego podjęcie decyzji o zastosowaniu takiego rozwiązania należy poprzedzić indywidualną analizą potencjalnych zysków i strat. Zagospodarowanie specyficznych ścieków przemysłowych w sposób pozwalający zmniejszyć zapotrzebowanie na komercyjne chemikalia wpisuje się w koncepcję gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ) i pozwala chronić zasoby naszej planety.

- [1] Cappai G., Carucci A. i Onnis A. (2004) „Use of industrial wastewaters for the optimization and control of nitrogen removal processes”, *Water Science and Technology* 50 (6):17-24.
- [2] JHaishuang W., Nan C., Chuanping F., Yang D. (2021) “Insights into heterotrophic denitrification diversity in wastewater treatment systems: Progress and future prospects based on different carbon sources”, *Science of the Total Environment* 780, 146521.
- [3] <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/PE-85-2024-INIT/pl/pdf> (dostęp 31.01.2025)
- [4] <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190001311/O/D20191311.pdf> (dostęp 31.01.2025).
- [5] Kopeć Ł. (2014) „Ilościowe i jakościowe aspekty procesu denitryfikacji w reaktorze ze złożem ruchomym”, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska.
- [6] Kujawa K., Klapwijk B. (1999) “A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch test”, *Water Research*, 33, No 10 :2291-2300.
- [7] Kujawa-Roeleveld K. (2000) “Estimation of denitrification potential with respiration based techniques” Ph.D. Thesis, Wageningen University, The Netherlands.
- [8] Liwarska-Bizukojć E., Chojnacki J., Klink M., Olejnik D. (2018) “Effect of the type of the external carbon source on denitrification kinetics of wastewater”, *Desalination and water treatment* 101:143-150.
- [9] Mahmoud A., Ahmed Hamza R., Elbeshbishy E. (2022) “Enhancement of denitrification efficiency using municipal and industrial waste fermentation liquids as external carbon sources”, *Science of the Total Environment* 816, 151578.
- [10] Mąkinia J., Czerwionka K. (2013) „Wytyczne oceny alternatywnych źródeł węgla”, Raport, Politechnika Gdańska.
- [11] Mielcarek A., Rodziejewicz J., Kupczyk K., Rokicka M. (2014) „Wpływ rodzaju zewnętrznego źródła węgla organicznego na szybkość denitryfikacji”, Wyd. UWM, Olsztyn.
- [12] Onnis-Hayden A., Gu A. Z. (2008) “Comparisons of Organic Sources for Denitrification: Biodegradability, Denitrification Rates, Kinetic Constants and Practical Implication for Their Application in WWTPs”, *Civil and Environmental Engineering Department, Northeastern University, Boston, Massachusetts, USA.*
- [13] „Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków” (2011), praca zbiorowa, red. Z. Dymaczewski, wyd.3, PZITS Oddział Wielkopolski.
- [14] Rodriguez L., Villaseñor J. i Fernández F. (2007) „Use of agro-food wastewaters for the optimisation of the denitrification process”, *Water Science and Technology* 55 (10), 63-70.
- [15] Swinarski M. (2013) „The effect of external carbon sources on enhancing the denitrification process in activated sludge systems”, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska.
- [16] JXinrong F., Rongrong H., Peng Y., Shengtao Q., Zhuqing F., Zhongbing C., Fei W., Rongfang Y., Huilun C., Beihai Z. (2022) “Application of external carbon source in heterotrophic denitrification of domestic sewage: A review”, *Science of the Total Environment* 817, 153061
- [17] Zheng Z., Li Y., Li J., Zhang Y., Bian W., Wei J., Zhao B., Yang J. (2017) “Effects of carbon sources, COD/NO₂-N ratios and temperature on the nitrogen removal performance of the simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) biofilm”, *Water Science & Technology* 75:1712–1721