



## **Ocena procesów biologicznego usuwania azotanów (V) i fosforanów w komorze SBR z zewnętrznym źródłem węgla**

*Wojciech Janczukowicz, Joanna Rodziewicz, Urszula Filipkowska  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

### **1. Wprowadzenie**

Sekwencyjne komory osadu czynnego (SBR) zaczęto stosować głównie z myślą o usuwaniu ze ścieków związków organicznych [2]. Wraz ze zmieniającymi się wymaganiami w odniesieniu do jakości oczyszczonych ścieków – tzn. koniecznością eliminowania substancji biogennych, zmieniły się także oczekiwania wobec tych urządzeń. W wielu obiektach problemy z uzyskaniem odpowiedniej sprawności usuwania związków azotu i fosforu wiązały się z niewystarczającą ilością dostępnego węgla. Bardzo często w oczyszczanych ściekach, w tym także mleczarskich, stosunek ilości węgla do azotanów (V) i fosforanów nie zawsze jest wystarczający dla efektywnego przebiegu procesów denitryfikacji i defosfatacji. A niska efektywność procesu defosfatacji wynika także z tego, że bakterie denitryfikacyjne wygrywają współzawodnictwo o substrat węglowy z bakteriami odpowiedzialnymi za proces usuwania fosforu [1, 15].

Jednym ze sposobów podwyższania sprawności usuwania związków biogenych w komorach typu SBR, jest zastosowanie tzw. zewnętrznego źródła węgla [7, 9, 17]. Do ścieków oczyszczanych biologicznie w reaktorach wprowadza się dodatkowo różne substancje będące źródłem węgla dla organizmów odpowiedzialnych za usuwanie związków fosforu. Mogą nimi być np.: metanol, octan sodowy, przefermentowany osad z miejskiej oczyszczalni ścieków lub lotne kwasy tłuszczowe (LKT).

Obecność azotanów (V) w oczyszczanych ściekach może być powodem zmniejszenia ilości uwalnianych w warunkach anoksydacyjnych fosforanów i w konsekwencji niższą efektywnością ich usuwania. Zjawisko to zostało potwierdzone zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i w technicznych na oczyszczalniach ścieków z układami tlenowo-beztlenowymi [7].

Szybkość uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych (faza mieszania), oraz szybkość wiązania fosforanów w fazie tlenowej (faza napowietrzania) mogą zależeć od rodzaju substratu organicznego i od stężenia azotanów (V) [4, 12]. Równocześnie przydatność i efektywność określonego substratu w procesie defosfatacji może wynikać także między innymi z obecności w biomase osadu czynnego mikroorganizmów zaadaptowanych wcześniej do określonych źródeł węgla, wynikająca ze specyfiki składu oczyszczanych ścieków. W przypadku surowych ścieków mleczarskich dominuje w nich kwas octowy a następnie masłowy i propionowy – odpowiednio 72,5%, 15,1% i 11,2% wszystkich LKT [10].

## 2. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest określenie wpływu lotnych kwasów tłuszczowych na szybkość uwalniania i wiązania fosforanów w reaktorze SBR oczyszczającym ścieki charakteryzujące się porównywalnymi stężeniami fosforanów i azotanów (V). Celem pracy jest także ustalenie, czy na przebieg i sprawność procesów defosfatacji i denitryfikacji ma wpływ obecność w biomase osadu czynnego mikroorganizmów zaadaptowanych wcześniej do określonych źródeł węgla.

Zakres pracy obejmował określenie:

- szybkości uwalniania i wiązania fosforanów w obecności kwasów octowego, propionowego, masłowego, walerianowego, izowalerianowego i kapronowego,

- wpływu rodzaju kwasu na efektywność usuwania fosforanów
- szybkości procesu denitryfikacji w fazie mieszania i napowietrzania oraz sprawności procesu denitryfikacji w zależności o rodzaju kwasu z grupy LKT

### 3. Metodyka badań

Osad czynny wykorzystany w badaniach pochodził z komory typu SBR z oczyszczalni ścieków mleczarskich.

W okresie badań parametry technologiczne komory przedstawiały się następująco:

- |  |  |
|--|--|
| ➤ obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń | 0,004÷0,01 kg BZT <sub>5</sub> ·kg sm <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> |
| ➤ wiek osadu   | 10,4 d   |
| ➤ sprawność usuwania ChZT                            | 70÷77%   |
| ➤ sprawność usuwania BZT <sub>5</sub>                | 83÷88%   |
| ➤ sprawność usuwania azotu ogólnego                  | 45÷48%   |
| ➤ sprawność usuwania fosforu                         | 46÷61%   |
| ➤ stężenie zawiesin w osadzie czynnym                | 3,8÷4,3 kg·m <sup>-3</sup>   |

Średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych doprowadzanych do komory SBR wynosiło 15,0 mg P · dm<sup>-3</sup> (ortofosforanów odpowiednio 14,0 mg P<sub>PO4</sub> · dm<sup>-3</sup>), a w ściekach oczyszczonych 7,5 mg P·dm<sup>-3</sup> (ortofosforanów odpowiednio 7,0 mg P<sub>PO4</sub> · dm<sup>-3</sup>).

Mieszaninę oczyszczonych ścieków i osadu czynnego pobrano z komory SBR pod koniec fazy napowietrzania. Po przewiezieniu do laboratorium umieszczono ją w reaktorze roboczym SBR o objętości 45 litrów. Przez 24 godziny (trzy pełne 8-godzinne cykle) zawartość reaktora poddawano reżimowi technologicznemu, w którym długości faz w cyklu były następujące: mieszanie – 3,0 h, napowietrzanie – 4,0 h, sedimentacja – 1,0 h. W tym czasie nie doprowadzano do niego nowych porcji ścieków surowych. Dzięki takiemu zabiegowi uzyskano dalsze obniżenie zawartości substancji organicznych w ściekach. W konsekwencji średnie stężenie ChZT ścieków na początku doświadczenia (przed dodaniem LKT) było bardzo niskie i wynosiło 49 mg O<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>.

Badania mające na celu określenie szybkości uwalniania i wiązania fosforanów w komorze SBR, w obecności kwasów z grupy LKT,

przeprowadzano z wykorzystaniem butelek (o objętości 0,45 l), stojaków magnetycznych i ciepłarek z zestawów „OxiTop Control.

W dniu badań do butelek wiano mieszaninę ścieków i osadu czynnego pobraną z reaktora roboczego SBR pod koniec fazy napowietrzania. Do butelek wprowadzano dodatkowo lotne kwasy tłuszczowe w ilości wynikającej z założeń eksperymentu. W ramach doświadczenia przebadano efektywność działania kwasów octowego, propionowego, masłowego, izomasłowego, walerianowego, izowalerianowego, kapronowego.

Do butelek dodano także roztwór  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i roztwór  $\text{KNO}_3$  dla uzyskania w ściekach oczyszczanych odpowiedniego początkowego stężenia ortofosforanów i azotanów (V).

Następnie szczelnie zamknięte butelki ustawione na stojakach magnetycznych umieszczano w ciepłarce (temperatura  $20^\circ\text{C}$ ). Zawartość butelek mieszano przez trzy godziny za pomocą mieszadełek magnetycznych. W czasie następnej fazy mieszaninę ścieków i osadu czynnego napowietrzano za pomocą sprężonego powietrza. Po czterogodzinnym napowietrzaniu butelki odstawiano do jednogodzinnej sedymentacji. Analizom poddawano ścieki pobrane po fazie mieszania i sedymentacji. Badania prowadzono w dwóch powtórzeniach.

Stężenie początkowe fosforu ogólnego w reaktorach było zbliżone do obserwowanego w ściekach dopływających do oczyszczalni, z której pobrano osad czynny do badań. Natomiast zastosowane dawki kwasów z grupy LKT przyjęto kierując się wynikami badań działania oczyszczalni ścieków ze zwiększonym usuwaniem fosforu (EBPR). Zgodnie z nimi dla niezawodnego usuwania fosforu potrzebna jest ilość LKT większa od czterokrotności stężenia fosforu w dopływie [5, 9]. Dawki wszystkich kwasów dodawanych do reaktorów na początku fazy mieszania, w przeliczeniu na LKT, wynosiły około  $4 \text{ mg LKT} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ P}$ .

Na początku cyklu, w wyniku doprowadzenia lotnych kwasów tłuszczowych, wartość stosunku  $\text{ChZT}/\text{P}_{\text{PO}_4}$  w ściekach w reaktorze wzrastała o około 10,  $5 \text{ mg ChZT} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ P}_{\text{PO}_4}$ .

W tabeli 1 przedstawiono warunki początkowe doświadczenia.

**Tabela 1.** Warunki technologiczne na początku doświadczenia przed dodaniem do reaktorów kwasów z grupy LKT

**Table 1.** Technological conditions at the beginning of the experiment before VFA addition to the reactors

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Odczyn	pH	7,83
ChZT	mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup>	49,00
Fosfor ogólny	mg P · dm <sup>-3</sup>	14,80
Ortofosforany	mg P <sub>PO4</sub> · dm <sup>-3</sup>	13,40
Azot azotanowy (V)	mg N <sub>NO3</sub> · dm <sup>-3</sup>	15,20
Azot amonowy	mg N <sub>NH4</sub> <sup>+</sup> · dm <sup>-3</sup>	0,05
Stężenie zawiesin w osadzie czynnym	g · dm <sup>-3</sup>	4,20

Zakres analiz fizyko-chemicznych badań był następujący:

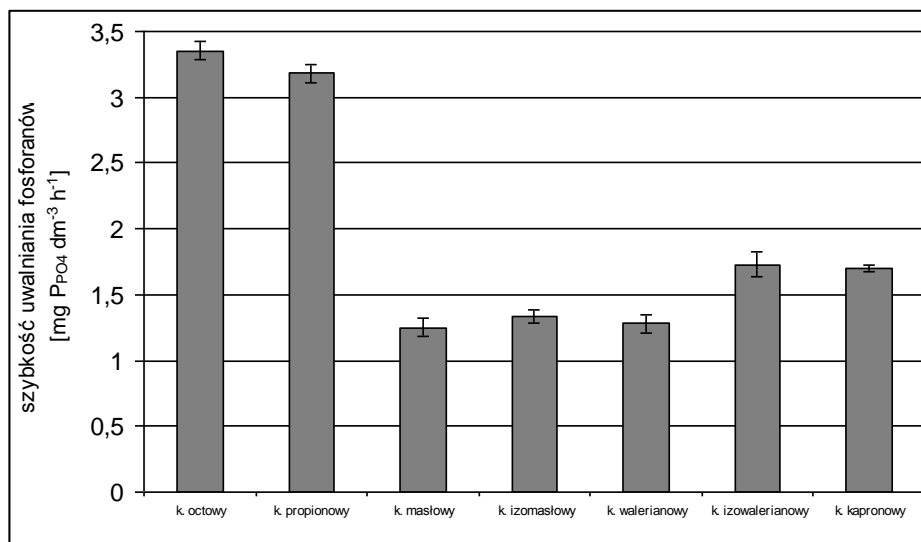
- ChZT metodą dwuchromianową [PN74/C-04578/03],
- azot amonowy metodą miareczkową [PN 73/C-04576/02], metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Nesslerera [PN 73/C-04576/01],
- azot azotanowy (V) metodą kolorymetryczną z kwasem fenolodwusulfonowym [PN 73/C-04576/08],
- ortofosforany metodą kolorymetryczną z kwasem askorbinowym [PN 88/C-04537/04],
- fosfor ogólny [PN 91/C-04537/09].

#### 4. Wyniki badań

W pracy badano wpływ rodzaju kwasu z grupy LKT na szybkość uwalniania i wiązania fosforanów oraz sprawność procesu defosfatacji w reaktorze typu SBR. Przeanalizowano także wpływ rodzaju kwasu na szybkość procesu denitryfikacji w fazie mieszania i napowietrzania oraz na efektywność procesu denitryfikacji.

Wyniki badań nad szybkościami uwalniania i wiązania fosforanów przedstawiono odpowiednio na rysunku 1 i 2. Najwyższą szybkość uwalniania fosforanów – wynosząca 3,35 mg P<sub>PO4</sub>·dm<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> zanotowano w reaktorze, do którego doprowadzano kwas octowy (rys. 1). Nieznacznie niższą wartość zaobserwowano dla kwasu propionowego (3,18 mg P<sub>PO4</sub>·dm<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup>). W obecności kwasów izowalerianowego i ka-

pronego szybkości procesu uwalniania były prawie dwukrotnie niższe i wynosiły odpowiednio 1,73 i 1,7 mg  $P_{PO_4} \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$ . W przypadku kwasów izomasłowego, walerianowego i masłowego wartości tego parametru były poniżej 1,4 mg  $P_{PO_4} \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$ . Najniższą – wynoszącą 1,25 mg  $P_{PO_4} \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$ , szybkość uwalniania fosforanów stwierdzono w obecności kwasu masłowego.



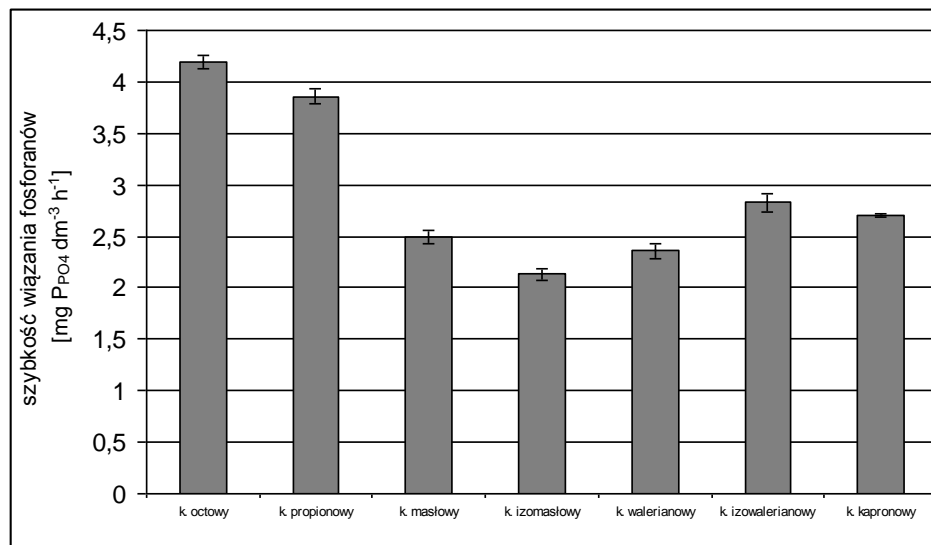
**Rys. 1.** Szybkość uwalniania fosforanów w zależności od rodzaju doprowadzonego kwasu

**Fig. 1.** Phosphate release rate influenced by the type of VFA applied

W trakcie fazy napowietrzania przebiegał proces wiązania fosforanów. Z najwyższą szybkością fosforany były wiązane w obecności kwasu octowego a następnie propionowego – odpowiednio 4,19 i 3,86 mg  $P_{PO_4} \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$  (rys. 2). W przypadku pozostałych reaktorów szybkości wiązania były w przedziale od 2,13 do 2,83 mg  $P_{PO_4} \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$ . Najniższą wartość zanotowano w obecności kwasu izomasłowego – na poziomie 2,13 mg  $P_{PO_4} \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$ .

W reaktorze z kwasem octowym zanotowano równocześnie najwyższe wartości szybkości uwalniania i wiązania fosforanów, podobnie było w obecności kwasów propionowego, walerianowego, izowaleria-

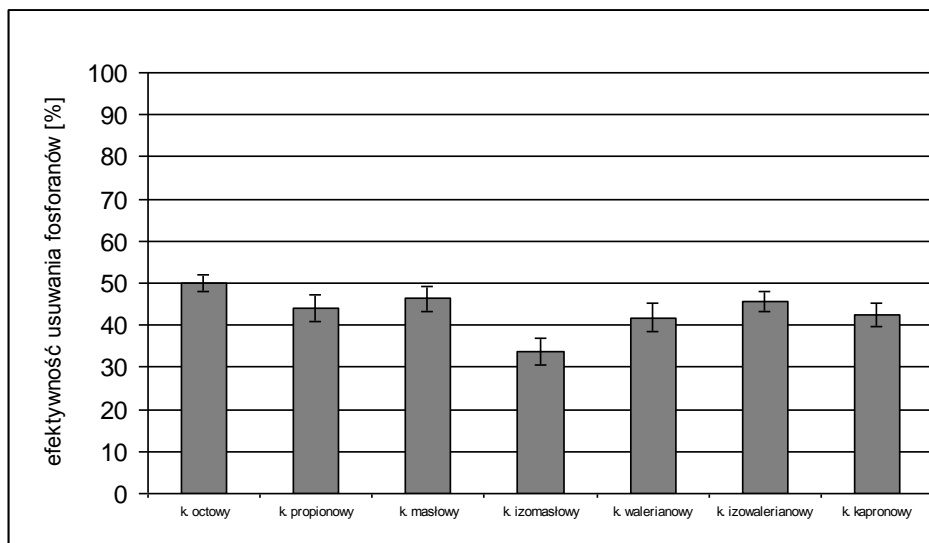
nowego i kapronowego. Takiej jednoznacznej zależności nie stwierdzono w przypadku kwasów masłowego i izomasłowego.



**Rys. 2.** Szybkość wiązania fosforanów w zależności od rodzaju doprowadzonego kwasu

**Fig. 2.** Phosphate uptake rate influenced by the type of VFA applied

Nie inaczej jest z próbą powiązania wartości sprawności usuwania fosforanów (rys. 3) z zanotowanymi szybkościami obu procesów. W obecności kwasu octowego najwyższe wartości obu procesów były równoznaczne z najwyższą sprawnością procesu defosfatacji (50,0%). Nie stwierdzono jednak już takiej zależności w odniesieniu do kwasu propionowego – efektywność usuwania fosforanów w obecności tego kwasu (44,0%) była niższa niż dla kwasów masłowego (46,3%) i izowalerianowego (45,5%), chociaż w reaktorach z powyżej wymienionymi kwasami szybkości obu procesów były niższe niż odpowiadające im wielkości w reaktorze z kwasem propionowym. Najniższa sprawność usuwania fosforanów była w reaktorze z kwasem izomasłowym.



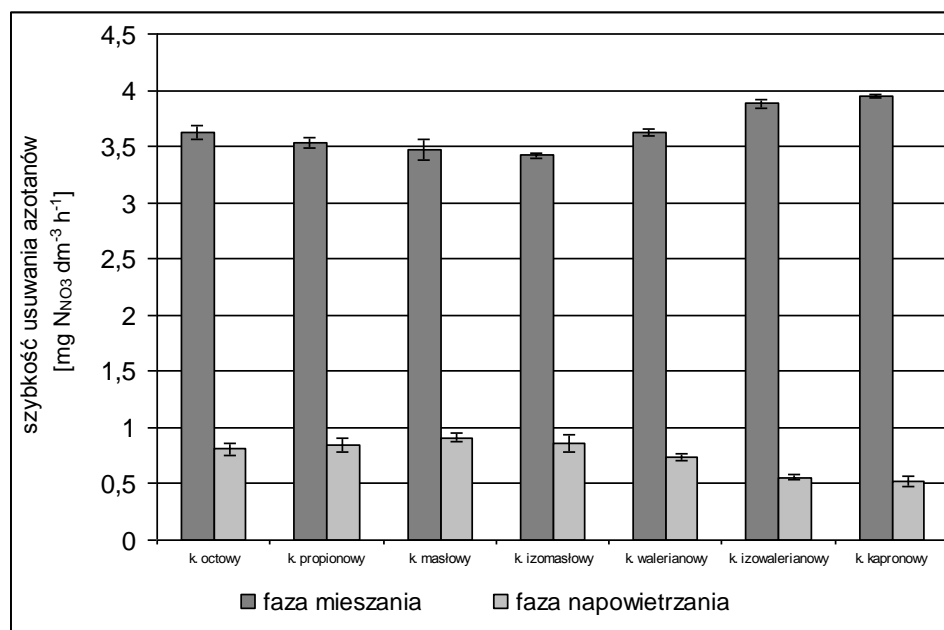
**Rys. 3.** Sprawność usuwania fosforanów w zależności od rodzaju doprowadzonego kwasu

**Fig. 3.** Percentage of phosphate removal influenced by the type of VFA applied

Równoległe z procesem usuwania fosforanów w reaktorach typu SBR przebiegał proces denitryfikacji. W zależności od rodzaju doprowadzanego kwasu następowała ona z różną szybkością. Najwyższą szybkość denitryfikacji w czasie fazy mieszania (rys. 4) zaobserwowano w reaktorze, do którego doprowadzono kwas kapronowy – wynosiła ona  $3,95 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ . Niższe wartości tego parametru uzyskano w obecności kwasu izowalerianowego – nieznacznie niższą ( $3,88 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ) i następnie walerianowego ( $3,66 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Najniższą szybkość procesu denitryfikacji w czasie fazy mieszania stwierdzono w reaktorze z kwasem izomasłowym ( $3,42 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Proces denitryfikacji nie zakończył się z chwilą zmiany warunków tlenowych. Także w czasie fazy napowietrzania stężenie azotanów (V) ulegało obniżaniu, tyle tylko, że ze znacznie niższymi szybkościami (rys. 4). Najwyższą szybkość procesu denitryfikacji w tej fazie obserwowano w obecności kwasu masłowego ( $0,91 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ), najniższą dla kwasu kapronowego –  $0,52 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ .





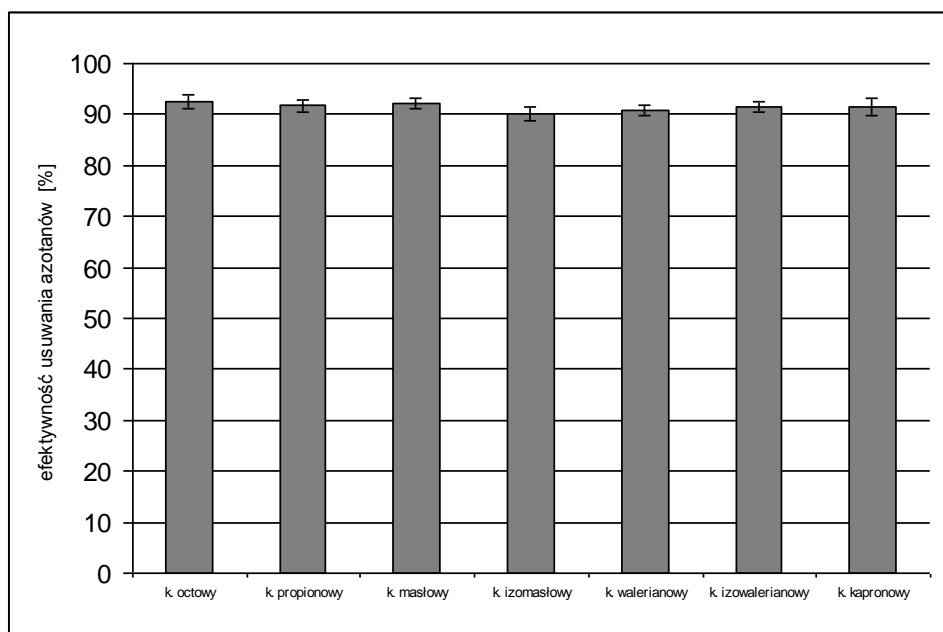
**Rys. 4.** Szybkość usuwania azotanów (V) podczas fazy mieszania i napowietrzania, w zależności od rodzaju doprowadzonego kwasu

**Fig. 4.** Nitrate removal rate during mixing and aeration phase, influenced by the type of VFA applied

Dla kwasów kapronowego, izowalerianowego i walerianowego można mówić o zależności między szybkościami procesu denitryfikacji w obu fazach cyklu reaktora SBR. W przypadku kwasu kapronowego najwyższej wartości szybkości procesu denitryfikacji w fazie mieszania towarzyszy najniższa wartość szybkości procesu w fazie napowietrzania. Podobnie jest dla dwóch wspomnianych powyżej kwasów. Nie stwierdzono takiej zależności dla pozostałych przebadanych kwasów.

Inaczej niż w przypadku procesu defosfatacji – najwyższe szybkości procesu denitryfikacji w fazie mieszania i napowietrzania stwierdzone w reaktorze z kwasem kapronowym nie były jednoznaczne z najwyższą efektywnością usuwania azotanów (V) (rys. 5). Najniższy poziom azotanów (V) na końcu fazy napowietrzania zanotowano w reaktorze z kwasem octowym. Okazał się on być najbardziej efektywnym źródłem węgla w odniesieniu do procesu denitryfikacji (92,6%). Nastę-

ne w kolejności były kwas masłowy, propionowy, kapronowy i izowalerianowy (odpowiednio 92,2; 91,8; 91,6; 91,5%). We wszystkich reaktorach efektywność procesu denitryfikacji była wysoka i wynosiła powyżej 90,0% (najniższa wartość – 90,1%, dla kwasu izomasłowego).



**Rys. 5.** Sprawność usuwania azotanów (V) w zależności od rodzaju doprowadzonego kwasu

**Fig. 5.** Nitrate removal rate during aeration phase, influenced by the type of VFA applied

Badania pokazały także, że w obecności kwasu octowego zanotowano najwyższe sprawności zarówno procesu defosfatacji jak i procesu denitryfikacji. Niewiele niższe efektywności uzyskano w reaktorze z kwasem masłowym. Najmniej sprzyjającym obu procesom był kwas izomasłowy, o czym świadczą najwyższe wartości stężeń fosforanów i azotanów (V) w oczyszczonych ściekach.

## 5. Dyskusja

Z przeprowadzonych badań wynika, że w reaktorach typu SBR, do których doprowadzane jest zewnętrzne źródło węgla w postaci wybranych lotnych kwasów tłuszczowych – zarówno szybkości uwalniania i wiązania fosforanów, jak i końcowa sprawność procesu defosfatacji zależą od rodzaju organicznego substratu. Podobnie jest z szybkością procesu usuwania azotanów (V) w czasie fazy mieszania i napowietrzania i ze sprawnością procesu denitryfikacji.

Badania pokazały, że w ściekach zawierających azotany (V) w znacznych ilościach ( $15,2 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) – porównywalnych ze stężeniem fosforanów, pomimo doprowadzania związków organicznych w dawkach przekraczających  $4 \text{ mg LKT} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ P}$ , uzyskiwane sprawności usuwania fosforanów – bez względu na rodzaj kwasu, nie przekraczały 50%. Takie zjawisko jest efektem współzawodnictwa bakterii akumulujących polifosforany z bakteriami denitryfikacyjnymi o substrat organiczny i zużywaniem substratu organicznego przede wszystkim przez bakterie denitryfikacyjne [3, 14]. Świadczą o tym bardzo wysokie sprawności procesu usuwania azotanów (V) – bez względu na rodzaj doprowadzanego kwasu, wynoszące od 90,1% do 92,6%. W czasie eksperymentu ustalono, że najwyższe sprawności usuwania fosforanów osiągnęto kolejno w reaktorach z kwasem octowym (50,0%), masłowym (46,3%), izowalerianowym (45,5%) i propionowym (44,0%). Dominacja kwasu octowego nad wymienionymi powyżej kwasami opisywana była wielokrotnie przez innych autorów, między innymi w pracach Gerbera i in. [7] i Hood i Randalla [8]. Według wspomnianych badaczy, niższa efektywność kwasu propionowego w stosunku do kwasu octowego, a także izowalerianowego, może wiązać się z różnym przebiegiem ich hipotetycznych szlaków biosyntezy PHA. Albowiem tylko w przypadku kwasów octowego i izowalerianowego mamy do czynienia z ujemnym bilansem redox. Według jednej z hipotez prezentowanych w cytowanej pracy, ujemny bilans redox wspomnianych kwasów pozwala na podtrzymywanie biosyntezy PHA w wyniku, której w czasie fazy beztlenowej pojawiają się większe ilości PHA, co w konsekwencji powoduje wyższy pobór ortofosforanów w fazie tlenowej i dalej wyższą efektywność usuwania fosforu [8].

O wysokiej efektywności kwasu masłowego, jako zewnętrznego źródła węgla w odniesieniu do procesu defosfatacji – w reaktorze, w którym następuje jednoczesne usuwanie ortofosforanów i denitryfikacja, donosił Gerber [7]. W opisywanym eksperymencie – w warunkach statycznych (tak jak w niniejszych badaniach) najbardziej efektywne – w aspekcie usuwania fosforu – okazały się kolejno kwasy: octowy, masłowy, propionowy i mlekowy. W tym samym czasie proces denitryfikacji najlepiej przebiegał w obecności kwasów: octowego, mlekowego masłowego i propionowego. O ile w czasie opisywanych badań [7] jednoznacznie ustalono, że kwasem najbardziej stymulującym jednoczesny przebieg obu procesów był kwas octowy, o tyle w przypadku pozostałych przebadanych kwasów nie było możliwe określenie ich dalszej kolejności, co oznacza, że jedne bardziej sprzyjały denitryfikacji i jednocześnie były mniej efektywne w stosunku do innych w procesie usuwania ortofosforanów, w przypadku drugich było odwrotnie. Analizując wyniki badań będących przedmiotem niniejszej pracy można mówić, że drugim w kolejności, spośród przebadanych kwasów, w obecności którego uzyskiwano zarówno wysoką efektywność usuwania fosforanów i azotanów (V), był kwas masłowy. Przewaga obu kwasów może wynikać z faktu, iż osad czynny pochodził z komory SBR oczyszczającej ścieki mleczarskie – w których dominuje kwas octowy a następnie masłowy i propionowy [10]. W wielu pracach zwraca się uwagę, na fakt, iż o przydatności określonego kwasu do stosowania jako zewnętrznego źródła węgla, może decydować wcześniejsza aklimatyzacja bakterii akumulujących polifosforany do tego substratu [1, 17].

Ustalone w czasie badań wartości szybkości uwalniania i wiązania fosforanów pokazały dobitnie, iż ilość fosforanów wiązanych w czasie fazy napowietrzania nie zawsze zależy od ilości fosforanów uwolnionych w czasie fazy mieszania. Świadczy o tym np. fakt, iż w przypadku kwasu masłowego szybkości uwalniania i wiązania fosforanów były znacznie niższe niż w reaktorze z kwasem propionowym, podczas gdy sprawność usuwania fosforanów w tym reaktorze wyższa niż dla reaktora z kwasem propionowym. Podobne wnioski zawarte były w pracy Rustriana i in. [18] i Kargi i in. [11]. W drugiej z prac jedną z wyższych sprawności usuwania fosforanów zanotowano w obecności mieszaniny kwasu octowego i glukozy, chociaż szybkość uwalniania i wiązania fosforanów w tym reaktorze była znacznie niższa niż w większości z pozo-

stałych przebadanych substratów. Podobne wnioski wynikają z pracy Hood i Randalla [8] – sprawność procesu defosfatacji nie zawsze zależy od szybkości uwalniania i wiązania fosforanów.

Wyniki uzyskane w czasie eksperymentu potwierdziły doniesienia innych badaczy [15, 16], iż najwyższe wartości szybkości uwalniania i wiązania fosforanów są obserwowane w reaktorach z kwasem octowym. W cytowanej pracy niższe prędkości zanotowano w obecności kolejno kwasu masłowego i następnie propionowego. Tłumaczono wyższe szybkości uzyskane dla kwasu masłowego tym, że badania przeprowadzono w warunkach statycznych z biomasą niezaadoptowaną do oczyszczanych ścieków. W warunkach, kiedy organizmy osadu czynnego przez długi okres czasu adoptowały się do ścieków miejskich zawierających przede wszystkim kwas octowy i propionowy, to szybkości procesów uwalniania i wiązania fosforanów miały najwyższe wartości właśnie w obecności tych kwasów i w takiej kolejności [5, 17]. Podobnie jak w niniejszej pracy.

Konsekwencją obecności azotanów (V) może być dużo niższa szybkość wiązania fosforanów niż ma to miejsce przy ich braku lub bardzo niskim stężeniu [12]. Uzyskane w czasie eksperymentu wartości szybkości wiązania fosforanów (od 2,49 do 4,19 mg  $P_{PO_4} \cdot dm^{-3} \cdot h^{-1}$ ) w przeliczeniu na biomasę osadu w reaktorze wynosiły od 1,32 do 2,22 mg  $P_{PO_4} \cdot gsm^{-1} \cdot h^{-1}$  były porównywalne do wartości z cytowanej pracy. Niewiele wyższe wartości (dla ścieków miejskich) ustaliła Klimiuk [13]. Nie potwierdziły się natomiast doniesienia Patela i Nakhala [15], że w przypadku stężenia azotanów (V) w reaktorze przekraczającego 0,8 mg  $N_{NO_3} \cdot dm^{-3}$  nie następuje uwalnianie fosforanów w trakcie fazy mieszania. W obecności wszystkich przebadanych kwasów obserwowano znaczne szybkości uwalniania fosforanów, pomimo tego, że pod koniec fazy mieszania stężenie azotanów (V) w reaktorach nie spadało poniżej 3,36 mg  $N_{NO_3} \cdot dm^{-3}$  a w reaktorze z kwasem izomasłowym było równe 4,95 mg  $N_{NO_3} \cdot dm^{-3}$ . Także po zakończeniu fazy napowietrzania koncentracja azotanów (V) była w zakresie od 1,13 do 1,50 mg  $N_{NO_3} \cdot dm^{-3}$ , przekraczając wspomniany próg 0,8 mg  $N_{NO_3} \cdot dm^{-3}$ .

Wyniki badan pokazały, iż proces denitryfikacji przebiega najsprawniej w reaktorze, w którym zewnętrznym źródłem węgla jest kwas octowy. Niewiele niższe wartości sprawności obserwowano w reaktorach z kwasem masłowym i propionowym. Podobne wnioski wynikają z pracy

Gerbera [7]. O dominacji kwasu octowego nad propionowym donosi także Elefsiniotis [6], zwracając uwagę, na fakt, iż bez względu na rodzaj doprowadzanego kwasu, jeśli stosunek C:N przekracza 2:1 można spodziewać się prawie całkowitego usunięcia azotanów (V). W badaniach będących przedmiotem niniejszej pracy stężenie azotanów (V) po zakończeniu fazy napowietrzania było powyżej  $1,00 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3}$  (od  $1,13$  do  $1,50 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w zależności od rodzaju doprowadzonego kwasu. Świadczy to o tym, iż z powodu obecności fosforanów lotne kwasy tłuszczowe zużywane były także w równocześnie przebiegającym procesie defosfatacji. W konsekwencji, nie osiągnięto całkowitego wyeliminowania azotanów (V).

Szybkości usuwania azotanów (V) w czasie fazy mieszania – wynoszące od  $3,42$  do  $3,95 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  były niższe niż uzyskane w badaniach Gerbera [7]. Może to wynikać z charakteru ścieków (badania na ściekach miejskich) oraz specyfiki osadu czynnego. W niniejszej pracy wykorzystano osad czynny zaadoptowany do oczyszczania ścieków mleczarskich, podczas gdy w pracy Gerbera – osad z oczyszczalni ścieków miejskich.

Niższa szybkość procesu denitryfikacji w trakcie fazy napowietrzania była efektem wyraźnego obniżenia się stężenia azotanów (V) w trakcie fazy mieszania, a także zmianą warunków tlenowych. Obecność tlenu powoduje represję syntezy enzymów redukujących azotany (V) i w konsekwencji aktywność reduktaz zmniejsza się [19].

## 6. Wnioski

Wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Proces wiązania i uwalniania fosforanów przebiegał najszybciej w obecności kwasu octowego
- Nie ma jednoznacznej zależności dla wszystkich przebadanych kwasów między szybkością uwalniania i wiązania fosforanów a sprawnością procesu defosfatacji
- Azotany (V) były usuwane z najwyższą szybkością w trakcie fazy mieszania w reaktorze z kwasem kapronowym, natomiast w fazie napowietrzania proces ten przebiegał najszybciej w obecności kwasu masłowego

- Nie stwierdzono jednoznacznej zależności między szybkością usuwania azotanów (V) w trakcie faz mieszania i napowietrzania a końcową sprawnością tego procesu
- Kwas octowy był najbardziej efektywnym źródłem węgla w odniesieniu do procesu denitryfikacji
- Najwyższą sprawność równoległe zachodzących procesów usuwania azotanów (V) i fosforanów w reaktorze SBR zapewniały kwas octowy i kwas masłowy.
- Przebieg procesów defosfatacji i denitryfikacji w reaktorach w których zewnętrznym źródłem węgla był kwas octowy, propionowy lub masłowy daje podstawy do stwierdzenia, że obecność w biomacie osadu czynnego mikroorganizmów zaadaptowanych wcześniej do określonych źródeł węgla ma wpływ na sprawność usuwania azotanów (V) i fosforanów.

## Literatura

1. **Abu-gharach Z. H., Randall C. W.:** *The effect of organic compounds on biological phosphorus removal.* Wat. Sci. Technol. 23, 585÷594. 1991.
2. **Arora M.L., Barth E.F., Umphres M.B.:** *Technology evaluation of sequencing batch reactors.* J. Water Pollut. Control Fed. 57, 867÷875. 1985.
3. **Bock E., Schmidt I., Stúven R., Zart D.:** *Nitrogen loss caused by denitrifying nitrosomonas cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor.* Archives of Microbiol. 163(1), 16÷20. 1995.
4. **Carlsson H., Aspegren H., Hilmer A.:** *Interactions between wastewater quality and phosphorus release in the anaerobic reactor of the EBPR process.* Wat. Res., 30: 1517÷1527. 1996.
5. **Chen Y., Randall A., McCue T.:** *The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratios of acetic to propionic acid,* Wat. Res. 38: 27÷36. 2004.
6. **Elefsiniotis P., Li D.:** *The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids,* Biochemical Engineering Journal 28: 148÷155. 2006.
7. **Gerber A. Mostert E.S., Winter C.T., De Villiers R.H.:** *The effect of acetate and other short-chain carbon compounds on the kinetics of biological nutrient removal.* Water SA 12(1), 7÷12. 1986.

8. **Hood C.R., Randall A.A.:** *A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates*, *Wat. Res.*, 35(11): 2758÷2766. 2001.
9. **Janczukowicz W.:** *Usuwanie fosforu ze ścieków mleczarskich w bioreaktorze sekwencyjnym w obecności wybranych lotnych kwasów tłuszczowych (LKT)*, *Rozprawy i monografie, 107*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego. Olsztyn 2005.
10. **Janczukowicz W., Dębowski M., Zieliński M., Pesta J.:** *Volatile fatty acids (VFA) concentration in wastewater from different sections of dairy industry*, *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Environmental Development*, Vol. 10, Issue 1, 31, 1÷8. 2007.
11. **Kargi F., Uygur A., Baskaya H.S.:** *Phosphate uptake and release rates with different carbon sources in biological nutrient removal using a SBR*. *Journal of Environmental Management*. 76, 71÷75. 2005.
12. **Kern-Jespersen J.P., Henze M.:** *Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions*. *Wat. Res.*, 27: 617÷624. 1993.
13. **Klimiuk E.:** *Kinetyka przemian związków azotu i fosforu w osadzie czynnym w warunkach beztlenowo-tlenowych*. *Rozprawy i Monografie*, Wydawnictwo ART. Olsztyn 1998.
14. **Lötter L.H.:** *The role of bacterial phosphate metabolism in enhanced phosphorus removal from the activated sludge process*. *Wat. Sci. Technol.* 17, 127÷138. 1985.
15. **Patel J., Nakhla G.:** *Interaction of denitrification on P removal in anoxic P removal systems*. *Desalination* 201, 82÷99. 2006.
16. **Pijuan M., Saunders A.M., Guisasola A., Baeza J.A., Casas C., Blackall L.L.:** *Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor using propionate as the sole carbon source*, *Biotechnol. Bioeng.*, 85 (1), 56÷67. 2004.
17. **Randall A.A., Benefield L.D., Hill W.E., Nicol J.P., Boman G.K., Jing S.R.:** *The effect volatile fatty acids on enhanced biological phosphorus removal and population structure in anaerobic/aerobic sequencing batch reactor*. *Wat. Sci. Technol.* 35, 153÷160. 1997.
18. **Rustrian E., Delgenes J. P., Moletta R.:** *Phosphate release and uptake by pure cultures of Acinetobacter sp.: Effect of the Volatile Fatty Acids Concentration*, *Current Microbiology*, 34: 43÷48. 1997.
19. **Simpkin T.J., Boyle W.:** *The lack of repression by oxygen of the denitrifying enzymes in activated sludge*. *Wat. Res.*, 22: 201÷206. 1988.



## Evaluation of Process of Biological Nitrate and Phosphate Removal in SBR Type Reactor with External Carbon Source

### Abstract

Determinations were made for the effect of volatile fatty acids (VFA) on the rate of release and absorption of phosphates and on the rate of nitrates removal in the stirring and aeration phases in an SBR type reactor. The effectiveness of phosphates and nitrates removal, influenced by the fatty acid applied, was determined as well.

The experiment was conducted in SBR type reactors in one working cycle (stirring – 3 h, aeration – 4 h and sedimentation – 1 h) in the presence of acetic, propionic, butyric, isobutyric, valeric, isovaleric and caproic acids. The initial concentrations of phosphates and nitrates were:  $13.4 \text{ mg P}_{\text{PO}_4} \cdot \text{dm}^{-3}$  and  $15.2 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3}$ , respectively.

The study demonstrated that phosphates were released with the highest rate in the reactors containing acetic acid ( $3.35 \text{ mg P}_{\text{PO}_4} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ), whereas with the lowest rate – in these containing butyric acid ( $1.25 \text{ mg P}_{\text{PO}_4} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Also the process of phosphates absorption proceeded with the highest rate in the reactor with acetic acid ( $4.19 \text{ mg P}_{\text{PO}_4} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ), and with the lowest rate – in the presence of isobutyric acid ( $2.13 \text{ mg P}_{\text{PO}_4} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ). In the case of acetic acid, the highest rates of both processes corresponded with the most effective dephosphatation process (50.0%). Such an explicit dependency was not, however, noted in the case of other fatty acids.

In the stirring phase, the denitrification process proceeded with the highest rate ( $3.95 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ) in the reactor containing caproic acid, and with the lowest rate – in the presence of isobutyric acid ( $3.42 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ). During aeration, the rate of nitrates concentration decrease was the highest in the presence of butyric acid ( $0.91 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ) and the lowest – in the presence of caproic acid ( $0.52 \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ). The highest rates of denitrification recorded in both phases in the reactor with caproic acid were not tantamount to the highest effectiveness of nitrates removal. It was the acetic acid that turned out to be the most effective source of carbon in the denitrification process (92.6%)

The highest efficiency of both examined processes was observed in the presence of acetic acid. Negligibly lower efficiencies were noted in the reactor with butyric acid. In view of the fact that propionic acid was only slightly less effective both in the denitrification as well as dephosphatation process, it may be speculated that the presence of microorganisms, adapted earlier to specified carbon sources, in the biomass of activated sludge is likely to affect the course and effectiveness of both processes in reactors with an external source of carbon.

