

**Usuwanie azotu
w procesie anammox:
opis empiryczny i teoretyczny,
praktyczne zastosowanie**

Karol Trojanowicz



Kraków 2023

Karol Trojanowicz

**Usuwanie azotu
w procesie anammox:
opis empiryczny i teoretyczny,
praktyczne zastosowanie**

Kraków 2023

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tomasz Kapecki

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Jacek Pietraszek

REDAKTOR DYSCYPLINY

inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Michał Zielina

REDAKTOR PROWADZĄCY

Małgorzata Cimochowicz-Rybicka

RECENZENCI

Jakub Drewnowski

Zbysław Dymaczewski

SEKRETARZ SEKCJI

Marta Wlazło

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Dorota Sapek

SKŁAD I ŁAMANIE

Anna Pawlik

PROJEKT OKŁADKI

Mateusz Indyka



<http://orcid.org/0000-0003-4234-391X>

Publikacja dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu
Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą Doskonała Nauka nr projektu DNM/SP/549217/2022
kwota dofinansowania 15 000,00 zł całkowita wartość projektu 21 910,00 zł



Państwowa Akademia
Nauk Stosowanych
w Krośnie



Doskonała
Nauka

© Copyright by Politechnika Krakowska

eISBN 978-83-67188-65-4

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; tel. 12 628 37 25, fax 12 628 37 60
e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl □ www.wydawnictwo.pk.edu.pl
Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

*Niniejszą monografię dedykuję moim Rodzicom:
Śp. Krystianowi Trojanowiczowi oraz Danucie Trojanowicz*

SPIS TREŚCI

Wykaz najważniejszych symboli i skrótów	11
Część pierwsza. Koncepcja badawcza.....	22
1. Wstęp	23
1.1. Kierunki oraz czynniki rozwoju procesów wytwarzania w pierwszej połowie XXI wieku.....	23
1.2. Nowe wyzwania technologiczne współczesnych oczyszczalni ścieków miejskich.....	25
1.3. Procesy usuwania azotu ze ścieków miejskich a koncepcja oczyszczalni ścieków miejskich jako „obiekty odzysku zasobów i energii”.....	29
1.3.1. Autotroficzna deamonifikacja ścieków – kluczowy element technologiczny „obektów odzysku zasobów i energii”.....	31
1.3.2. Proces częściowej nitrytacji/anammox „głównego strumienia ścieków miejskich” – wyzwanie technologiczne	32
2. Problem badawczy	35
2.1. Cel pracy	35
2.2. Tezy pracy	36
2.3. Uzasadnienie podjęcia tematu badań	37
2.4. Koncepcja metodyczna i układ pracy	40
2.5. Zakres badań własnych	41
Część druga. Stan wiedzy	43
3. Praktyczne aspekty fizjologii i ekologii mikroorganizmów procesów częściowej nitrytacji i anammox (PN/A).....	44
3.1. Postęp technologii usuwania azotu ze ścieków – wypadkowa badań podstawowych oraz prac badawczo-rozwojowych	44
3.2. Podstawy procesów częściowej nitrytacji i anammox.....	46
3.2.1. Częściowa nitrytacja.....	46
3.2.2. Anammox.....	51
3.3. Ekologia bioreaktora PN/A.....	54
3.3.1. Biotyczne czynniki ekologiczne.....	55
3.3.2. Abiotyczne czynniki ekologiczne.....	58
4. Układy częściowej nitrytacji i anammox.....	94
4.1. Podstawowa charakterystyka układów technologicznych autotroficznej deamonifikacji.....	94

4.2. Bioreaktory stosowane w układach autotroficznej deamonifikacji.....	99
4.2.1. Podstawowe cechy błon biologicznych i granulowanego osad czynnego jako formy wzrostu bakterii w bioreaktorach procesów PN/A.....	101
4.3. Systemy PN/A oparte na technologii błon biologicznych	103
4.3.1. Systemy oparte na złożach biologicznych z ruchomym wypełnieniem (MBBR) do deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu	105
4.3.2. Deamonifikacja głównego strumienia ścieków w bioreaktorach MBBR	113
4.4. Bioreaktory oparte na granulowanym osadzie czynnym	116
4.4.1. Systemy oparte na reaktorach z granulowaną biomasą (GAS, ang. <i>Granular Activated Sludge</i>) do deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu	116
4.4.2. Deamonifikacja głównego strumienia ścieków w bioreaktorach z granulowaną biomasą	124
4.5. Bioreaktory hybrydowe błona biologiczna/biomasa granulowana oraz konwencjonalny osad czynny (IFAS, IGAS).....	126
4.5.1. Systemy oparte na bioreaktorach hybrydowych (IGAS, IFAS) do deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu	127
4.5.2. Deamonifikacja głównego strumienia ścieków w bioreaktorach hybrydowych IGAS/IFAS	133
5. Wybrane aspekty modelowania matematycznego procesów częściowej nitytacji i anammox w błonach biologicznych.....	138
5.1. Ogólna charakterystyka i zastosowanie modeli matematycznych procesu autotroficznej deamonifikacji	138
5.2. Modele przemian biochemicznych procesu dwustopniowej nityfikacji i anammox	139
5.3. Modele błon biologicznych.....	145
5.4. Programy komputerowe do symulacji procesów zachodzących w błonach biologicznych	153
5.4.1. Program komputerowy Aquasim	154
5.5. Modelowanie przestrzeni odpowiedzi (ang. <i>response surface modeling</i> , RSM).....	156
5.5.1. Definicja RSM	156
5.5.2. Rodzaje metod statystycznych wykorzystywanych w RSM.....	157
5.5.3. Programy komputerowe stosowane do RSM	159
Część trzecia. Badania własne	161
6. Model matematyczny procesu częściowej nitytacji/anammox (PN/A) w hybrydowym bioreaktorze IFAS.....	162

6.1. Cel i metodyka opracowania modelu procesu PN/A dla głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS	162
6.2. Selekcja parametrów modelu PN/A głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS	163
6.3. Struktura modelu PN/A głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS	164
6.4. Implementacja modelu PN/A w programie komputerowym Aquasim ...	168
7. Kalibracja i walidacja modelu matematycznego procesu PN/A z wykorzystaniem danych empirycznych	170
7.1. Metodyka badań.....	170
7.1.1. Charakterystyka obiektu badań	170
7.1.2. Analizy fizyczne i chemiczne	171
7.1.3. Testy porcjowe aktywności mikroorganizmów błony biologicznej i osadu czynnego	172
7.1.4. Metody oceny jakości dopasowania modelu procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS do układu rzeczywistego zastosowane w procesie walidacji.....	172
7.1.5. Kalibracja modelu matematycznego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS.....	173
7.1.6. Walidacja modelu matematycznego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS.....	175
7.2. Wyniki i dyskusja.....	177
7.2.1. Wyniki kalibracji modelu matematycznego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) w bioreaktorze IFAS w trybie reaktora porcjowego SBR (IFAS-SBR)	177
7.2.2. Wyniki walidacji modelu w trybie pracy reaktora przepływowego IFAS-CFR	183
8. Określenie odpowiednich wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A w bioreaktorze hybrydowym IFAS z zastosowaniem modelowania przestrzeni odpowiedzi i symulacji numerycznej.....	193
8.1. Metodyka badań.....	193
8.1.1. Wybór analizowanych parametrów technologicznych procesu PN/A w bioreaktorze IFAS.....	193
8.1.2. Statystyczne planowanie badań (DoE).....	194
8.1.3. Badania numeryczne.....	196
8.1.4. Rozwój i walidacja modelu powierzchni odpowiedzi (RSM).....	198
8.1.5. Weryfikacja najlepszych wartości czynników modelu RSM.....	200

8.2. Wyniki i dyskusja.....	200
8.2.1. Plan badań i wyniki eksperymentów numerycznych	200
8.2.2. Rozwój i walidacja modelu powierzchni odpowiedzi (RSM).....	201
8.2.3. Wpływ wybranych parametrów technologicznych (zmiennych niezależnych) na efektywność i wydajność procesu PN/A.....	206
8.2.4. Wyznaczenie najlepszych wartości wybranych czynników modelu RSM	215
8.2.5. Weryfikacja określonych w trakcie badań najlepszych wartości analizowanych parametrów procesu PN/A w bioreaktorze IFAS	216
8.2.6. Ocena wyników badań określających odpowiednie wartości wybranych parametrów procesu PN/A.....	217
9. Podsumowanie i wnioski końcowe	222
9.1. Cel i kontekst prac badawczych oraz przyjęta metodyka	222
9.2. Rozwój i walidacja modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorach hybrydowych typu IFAS	223
9.3. Rozwój modelu przestrzeni odpowiedzi (RSM) procesu PN/A w oparciu o wyniki eksperymentów numerycznych	224
9.4. Określenie najlepszych wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A w oparciu o model przestrzeni odpowiedzi (RSM).....	226
9.5. Propozycja dalszych prac badawczych.....	228
Literatura.....	229
Streszczenie.....	251
Abstract	253

Powstanie niniejszej monografii nie byłoby możliwe bez pomocy wielu osób oraz instytucji w latach 2013–2023 r.

Szczególne podziękowania kieruję do Pani prof. Elżbiety Płazy oraz Pana dr inż. Józefa Treli z Królewskiego Instytutu Technologii w Sztokholmie (KTH Stockholm, Sweden). To dzięki ich życzliwości i zaproszeniu miałem możliwość prowadzić badania post-doktorskie dotyczące procesu częściowej nitrytacji i anamox. Bardzo Państwu dziękuję za przekazywanie zgromadzonej przez lata wiedzy zarówno teoretycznej, jak i dotyczącej prowadzenia długookresowych prac badawczych, w skali pilotowej oraz laboratoryjnej, a także przygotowania publikacji naukowych. Dziękuję za okazywane wyrazy przyjaźni oraz wszelką pomoc w trakcie oraz przez wiele lat po zakończeniu pobytu w Sztokholmie.

Dziękuję Zespołowi centrum badawczego Hamarby Sjöstadsverket – Swedish Water Innovation Centre (SWIC) – Sztokholm, Szwecja, za okazaną życzliwość, przyjazne przyjęcie oraz pomoc w trakcie prowadzonych badań. W szczególności kieruję je do: Lars Bengtsson, Jesper Karlsson, Mila Harding, Oscar Smuelsson, Elin Ottosson, Hugo Royen, Mayumi Narongin Fujikawa.

Źródłem wiedzy i inspiracji zawsze były rozmowy i dyskusje z Andryy Malovany oraz Jing Jing Yang.

Współpraca ze studentami KTH – Stockholm stanowiła również dużą pomoc przy realizacji wymagających prac badawczych, podziękowania dla: Aleksandra Wur, Karolina Łoś, Andrea Carranza Munoz.

Dziękuję swoim koleżankom i kolegom z Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Krośnie (obecnie PANS w Krośnie) za wspólną pracę w latach 2011–2022 r. Szczególne podziękowania kieruję do Kolegiów Rektorskich PWSZ w Krośnie i Pana Kanclerza mgr Franciszka Tereszkiwicza kierujących i dbających o rozwój krośnieńskiej uczelni, którzy nieustająco byli pomocni i życzliwi w stosunku do mojej osoby.

Pragnę podziękować osobom wspierającym i realizującym proces wydawniczy monografii:

- pani Prof. PK, dr hab. inż. Małgorzacie Cimochoicz-Rybickiej – redaktorowi prowadzącemu za cenne merytoryczne i edytorskie uwagi, wskazówki oraz życzliwość i wyrozumiałość,

- recenzentom: Prof. PP, dr hab. inż. Zbysławowi Dymaczewskiemu oraz Prof. PG, dr hab. inż. Jakubowi Drewnowskiemu za poświęcenie cennego czasu na przygotowanie motywujących recenzji, wszystkie merytoryczne uwagi i wskazane obszary wymagające korekty,
- pani Dorocie Sapek za wielką życzliwość, poświęcony czas i pomoc na każdym etapie procesu wydawniczego.

Prace badawcze realizowane były ze wsparciem:

Swedish Institute Stockholm – stypendium post-doktorskie w ramach programu Visby, Nr ref. 00145/2013

Swedish Water and Wastewater Association Research and Development (SVU), the Swedish Research Council FORMAS. „Application of anammox for improved nitrogen removal at wastewater treatment plant”. 1 września 2013–31 sierpnia 2014, Department of Sustainable Development, Environmental Science and Engineering of Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.

EU Water JPI Water Works ERA Net. “The Potential of Innovative Technologies to Improve Sustainability of Sewage Treatment Plants – Pioneer STP” (25 lipca 2018–28 września 2018), Department of Sustainable Development, Environmental Science and Engineering of Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.

Wenner-Gren Center Foundation , Stockholm, Sweden.

Fundusz stypendialny im. Stanisława Pigonia dla pracowników Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej im. St. Pigonia w Krośnie – Stypendium I stopnia (2020 r.) na realizację projektu „Modelowanie matematyczne i optymalizacja procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) głównego strumienia ścieków w reaktorze hybrydowym IFAS (ang. integrated fixed film activated sludge system)”.

Wydanie monografii

Publikację dofinansowano ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą Doskonała Nauka nr projektu DNM/SP/549217/2022, kwota dofinansowania 15 000,00 zł, całkowita wartość projektu 20 910 zł.

Wykaz najważniejszych symboli i skrótów

Symbole i skróty występujące w tekście głównym

Symbol/skrót	Przykładowa jednostka	Znaczenie
A	n.d.	proces anammox (ang. <i>anoxic ammonia oxidation</i>)
AER _{OFF}	h	czas fazy braku napowietrzania
AER _{ON}	h	czas fazy napowietrzania
AI	n.d.	sztuczna inteligencja (ang. <i>artificial intelligence</i>)
ALK	mmolHCO ₃ ⁻ /l	zasadowość
AMO	n.d.	monooksygenaza amonowa
AnAOB	n.d.	biomasa (bakterie) anammox
AOB	n.d.	bakterie utleniające azot amonowy (ang. <i>ammonia oxidizing bacteria</i>)
AS	n.d.	osad czynny (ang. <i>activated sludge</i>)
BF	n.d.	błona biologiczna (ang. <i>biofilm</i>)
BZT ₅	mgO ₂ /l	biologiczne pięciodniowe zapotrzebowanie na tlen
C	mS/cm	przewodność elektrolityczna (ang. <i>conductivity</i>)
C _{HNO₂}	mgN/l	stężenie wolnego kwasu azotawego
CHP	n.d.	skojarzone wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła (kogeneracja) (ang. <i>combined heat and power production</i>)
ChZT	mgO ₂ /l	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
ChZT/N	mgO ₂ /mgN	stosunek pomiędzy stężeniem związków węgla organicznego (ChZT) a azotem (N)
C _{NH₃}	mgN/l	stężenie wolnego amoniaku
COMAMMOX	n.d.	proces utleniania azotu amonowego bezpośrednio do azotu azotanowego (ang. <i>complete ammonium oxidation</i>)
DNRA	n.d.	proces dysymilacyjnej redukcji azotanów do amoniaku (ang. <i>dissimilatory nitrite reduction to ammonia</i>)
DO	mgO ₂ /l	stężenie tlenu rozpuszczonego
e	–	podstawa logarytmu naturalnego
E	%	efektywność usuwania zanieczyszczeń (ang. <i>efficiency</i>)
E _a	J/mol	energia aktywacji

EPS	n.d.	ezgzopolimery mikrobiologiczne (ang. <i>extracellular polymeric substances</i>)
E_{TIN}	%	efektywność usuwania całkowitego azotu nieorganicznego
FBBR	n.d.	napowietrzane złoża biologiczne z unieruchomionym wypełnieniem (ang. <i>fixed bed biofilm reactors</i>)
FISH	n.d.	technika fluorescencyjnej hybrydyzacji <i>in situ</i> (ang. <i>fluorescent in situ hybridization</i>)
GAS	n.d.	bioreaktor przepływowy z granulowanym osadem czynnym (ang. <i>granular activated sludge bioreactor</i>)
GR	n.d.	granulowany osad czynny (ang. <i>granular activated sludge</i>)
G-SBR	n.d.	sekwencyjne reaktory porcjowe z granulowanym osadem czynnym
H	n.d.	bakterie heterotroficzne (ang. <i>heterotrophic bacteria</i>)
HAO	n.d.	oksydoreduktaza hydroksyloaminy
HDH	n.d.	dehydrogenaza hydrazyny
HRAS	n.d.	tlenowe, wysoko obciążone komory osadu czynnego (ang. <i>high rate activated sludge system</i>)
HRT	h	hydrauliczny czas zatrzymania (ang. <i>hydraulic retention time</i>)
HZO	n.d.	oksydoreduktaza hydrazyny
HZS	n.d.	syntaza hydrazyny
IC	n.d.	węgiel nieorganiczny (ang. <i>inorganic carbon</i>)
IFAS	n.d.	bioreaktor hybrydowy typu „złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem – osad czynny” (ang. <i>integrated fixed film activated sludge system</i>)
IFAS-CFR		bioreaktor przepływowy typu IFAS
IFAS-SBR	n.d.	bioreaktor typu IFAS-SBR
IGAS	n.d.	bioreaktor hybrydowy z granulowanym i konwencjonalnym osadem czynnym (ang. <i>integrated granular and activated sludge system</i>)
Ka	–	stała równowagi kwasowo-zasadowej
K-AOB	n.d.	bakterie AOB o strategii wzrostu typu <i>k</i>
K-NOB	n.d.	bakterie NOB o strategii wzrostu typu <i>k</i>
LKT (VFA)	n.d.	lekkie kwasy tłuszczowe (ang. <i>volatile fat acid</i>)
MBBR	n.d.	bioreaktor typu złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem (ang. <i>moving bed biofilm reactor</i>)
MBfR	n.d.	biologiczne złoża membranowe (ang. <i>membrane biofilm reactor</i>)

n	–	liczba punktów pomiarowych dla zmiennej y
N/DN	n.d.	nitryfikacja/denitryfikacja
NirS	n.d.	reduktaza azotynowa
N-NH ₄	mgN/l	azot amonowy
N-NO ₂	mgN/l	azot azotynowy
N-NO ₃	mgN/l	azot azotanowy
N-NO _{3prod.} /N-NH _{4rem.}	–	stosunek azotu azotanowego wyprodukowanego do azotu amonowego usuniętego w bioreaktorze
N-NO _{3prod.} /N-NH _{4us.}	n.d.	stosunek masowy azotu azotanowego wytworzonego (N-NO _{3prod.}) do azotu amonowego (N-NH _{4us.}) usuniętego
NO	n.d.	oksydoreduktaza tlenku azotu
NOB	n.d.	bakterie utleniające azotyny (ang. <i>nitrite oxidizing bacteria</i>)
NXR	n.d.	oksydoreduktaza azotynowa
ORP	mV	potencjał redoks (ang. <i>oxidation reduction potential</i>)
OUR	gO ₂ /g/s	prędkość poboru tlenu (ang. <i>oxygen uptake rate</i>)
pDN	n.d.	proces częściowej denitryfikacji (ang. <i>partial denitrification</i>)
pDNRA	n.d.	procesy częściowej, dysymilacyjnej redukcji azotanów do amoniaku (ang. <i>partial dissimilatory nitrate reduction to ammonia</i>)
PHA	n.d.	polihydroksyalkanoiany (ang. <i>polyhydroxyalkanoates</i>)
PID	n.d.	sterownik proporcjonalno-całkująco-różniczkujący (ang. <i>proportional integral derivative</i>)
PLC	n.d.	programowalny sterownik logiczny (ang. <i>programmable logical controllers</i>)
PN	n.d.	częściowa nitrytacja (nitryfikacja) (ang. <i>partial nitritation</i>)
PN/A	n.d.	proces częściowej nitrytacji (nitryfikacji)/anammox (ang. <i>partial nitritation/anammox</i>)
Q	m ³ /d	natężenia przepływu ścieków
qPCR	n.d.	ilościowa reakcja łańcuchowa polimerazy (ang. <i>quantitative polymerase chain reaction</i>)
R	J/mol·K	uniwersalna stała gazowa
r -AOB	n.d.	bakterie AOB o strategii wzrostu typu r
RBC	n.d.	złoża biologiczne zanurzone (ang. <i>rotating biological contactors</i>)
RMSE	–	błąd średni kwadratowy (ang. <i>root mean squared error</i>)
r -NOB	n.d.	bakterie NOB o strategii wzrostu typu r

RSM	n.d.	metoda modelowania przestrzeni odpowiedzi (ang. <i>response surface modeling</i>)
SAA	gN/g/s	właściwa aktywność anammox (ang. <i>specific anammox activity</i>)
SBR	n.d.	sekwencyjny bioreaktor porcjowy (ang. <i>sequencing batch reactor</i>)
SCADA	n.d.	system nadzoru i archiwizacji danych (ang. <i>supervisory control and data acquisition</i>)
SDN	n.d.	jednoczesna denitryfikacja (ang. <i>simultaneous denitrification</i>)
SRT	d	wiek biomasy w reaktorze (ang. <i>solids retention time</i>)
T	°C, K	temperatura
TAN	n.d.	całkowity azot amonowy (ang. <i>total ammonia nitrogen</i>)
THP	n.d.	proces termicznej hydrolizy osadów (ang. <i>thermal hydrolysis proces</i>)
TIN	mgN/l	całkowity azot nieorganiczny (ang. <i>total inorganic nitrogen</i>)
TNO ₂	n.d.	całkowity azot azotynowy (ang. <i>total nitrite nitrogen</i>)
TSS	mgs.m./l	stężenie zawiesin ogólnych (ang. <i>total suspended solids</i>)
UASB	n.d.	bioreaktor beztlenowy z zawieszonym osadem granulowanym (ang. <i>upflow anaerobic sludge blanket</i>)
VNLR	gN/m ³ /d	obciążenie objętości bioreaktora ładunkiem azotu (ang. <i>volumetric nitrogen loading rate</i>)
VNRR	gN/m ³ /d	objętościowa wydajność usuwania azotu w bioreaktorze (ang. <i>volumetric nitrogen removal rate</i>)
VSS	mgs.m.o./l	stężenie zawiesin organicznych (ang. <i>volatile suspended solids</i>)
WKF	n.d.	wydzielone komory fermentacji
X _{AN}	gO ₂ /l	stężenie biomasy anammox w bioreaktorze
X _{AS}	gO ₂ /l	stężenia osadu czynnego w bioreaktorze
y _i	–	przewidywana przez model wartość zmiennej stanu na wyjściu w punkcie <i>i</i>
y _{i,obs}	–	wartość pomiarowa (rzeczywista) zmiennej stanu na wyjściu w punkcie <i>i</i>
θ	1/K	współczynnik temperaturowy
τ	d	czas podwojenia

Symbole i skróty używane w modelach matematycznych

Symbol/skrót	Jednostka	Znaczenie
A_F	m ²	powierzchnia błony biologicznej
b_{AN}	1/d	stała obumierania dla bakterii AnAOB
b_{AOB}	1/d	stała obumierania dla bakterii AOB
b_H	1/d	stała obumierania dla bakterii H
b_{NOB}	1/d	stała obumierania dla bakterii NOB
K_{ALK}^{AN}	molHCO ₃ /m ³	stała nasycenia dla zasadowości dla bakterii AnAOB
K_{ALK}^{AOB}	molHCO ₃ /m ³	stała nasycenia dla zasadowości dla bakterii AOB
K_{ALK}^{NOB}	molHCO ₃ /m ³	stała nasycenia dla zasadowości dla bakterii NOB
k_H	gO ₂ /gO ₂ /d	maksymalna właściwa szybkość hydrolizy
$K_{HNO_2}^{NOB}$	gN-HNO ₂ /m ³	stała inhibicji wolnym kwasem azotawym dla NOB
K_{I,HNO_2}^{AN}	gN-HNO ₂ /m ³	stała inhibicji wolnym kwasem azotawym dla AnAOB
K_{I,HNO_2}^{AOB}	gN-HNO ₂ /m ³	stała inhibicji wolnym kwasem azotawym dla AOB
K_{I,HNO_2}^{NOB}	gN-HNO ₂ /m ³	stała inhibicji wolnym kwasem azotawym dla NOB
K_{I,NH_3}^{AN}	gN-NH ₃ /m ³	stała inhibicji wolnym amoniakiem dla AnAOB
K_{I,NH_3}^{AOB}	gN-NH ₃ /m ³	stała inhibicji wolnym amoniakiem dla AOB
K_{I,NH_3}^{NOB}	gN-NH ₃ /m ³	stała inhibicji wolnym amoniakiem dla NOB
K_{I,O_2}^{AN}	gO ₂ /m ³	stała inhibicji tlenem dla bakterii AnAOB
K_{I,TNO_2}^{AN}	gN-TNO ₂ /m ³	stała inhibicji dla całkowitego azotu azotynowego dla AnAOB
K_a	1/d	współczynnik transferu tlenu
$K_{NH_3}^{AOB}$	gN-NH ₃ /m ³	stała nasycenia wolnym amoniakiem dla bakterii AOB
$K_{NO_3}^H$	gN-NO ₃ /m ³	stała nasycenia dla azotu azotanowego dla H
$K_{O_2}^{AOB}$	gO ₂ /m ³	stała nasycenia tlenem dla bakterii AOB
$K_{O_2}^H$	gO ₂ /m ³	stała nasycenia tlenem dla H
$K_{O_2}^{NOB}$	gO ₂ /m ³	stała nasycenia tlenem dla bakterii NOB
$K_{pH,AN}$	n.d.	stała nasycenia da pH dla AnAOB
K_S^H	gO ₂ /m ³	stała nasycenia substratem organicznym dla H
K_{TAN}^{AN}	gN-TAN/m ³	stała nasycenia całkowitym azotem amonowym dla AnAOB

K_{TAN}^{AOB}	$gN-TAN/m^3$	stała nasycenia całkowitym azotem amonowym dla AOB
$K_{TNO_2}^{AN}$	$gN-TNO_2/m^3$	stała nasycenia dla całkowitego azotu azotynowego dla AnAOB
$K_{TNO_2}^H$	$gN-TNO_2/m^3$	stała nasycenia dla całkowitego azotu azotynowego dla H
$K_{TNO_2}^{NOB}$	$gN-TNO_2/m^3$	stała nasycenia dla całkowitego azotu azotynowego dla NOB
K_{XS}^H	gO_2/m^3	stała nasycenia dla materii organicznej w formie zawiesiny dla H
Q_{wlot}	m^3/d	objętościowe natężenie przepływu na wlocie do bioreaktora
Q_{wylot}	m^3/d	objętościowe natężenie przepływu na wylocie z bioreaktora
r_{AN}	$gO_2/m^3/d$	wzrost bakterii z grupy AnAOB
r_{AOB}	$gO_2/m^3/d$	wzrost bakterii z grupy AOB
$r_{D,AN}$	$gO_2/m^3/d$	obumieranie bakterii z grupy AnAOB
$r_{D,AOB}$	$gO_2/m^3/d$	obumieranie bakterii z grupy AOB
$r_{D,H}$	$gO_2/m^3/d$	obumieranie bakterii z grupy H
$r_{D,NOB}$	$gO_2/m^3/d$	obumieranie bakterii z grupy NOB
r_{DN,NO_2}	$gO_2/m^3/d$	wzrost bakterii z grupy H w procesie nitrytacji
r_{DN,NO_3}	$gO_2/m^3/d$	wzrost bakterii z grupy H w procesie nitratacji
r_H	$gO_2/m^3/d$	wzrost bakterii z grupy H w procesie utleniania substratu organicznego
r_{NOB}	$gO_2/m^3/d$	wzrost bakterii z grupy NOB
r_{XH}	$gO_2/m^3/d$	wzrost bakterii z grupy H w procesie hydrolizy materii organicznej
S_{HNO_2}	$gN-HNO_2/m^3$	stężenie wolnego kwasu azotawego (kwasu azotowego III)
S_{NH_3}	$gN-NH_3/m^3$	stężenie wolnego amoniaku
S_{NO_3}	$gN-NO_3/m^3$	stężenie azotu azotanowego
S_O	gO_2/m^3	obliczone przez model stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze
S_{Ob}	gO_2/m^3	założone stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze
S_{TAN}	$gN-TAN/m^3$	stężenie całkowitego azotu amonowego
S_{TNO_2}	$gN-NO_2/m^3$	stężenie całkowitego azotu azotynowego
$S_{wlot,i}$	gSi/m^3	stężenie składnika „i” na wlocie do bioreaktora
$S_{wylot,i}$	gSi/m^3	stężenie składnika „i” na wylocie z bioreaktora
S_{XS}	gO_2/m^3	stężenie materii organicznej w formie zawiesiny

X_{AN}	gO_2/m^3	stężenie bakterii AnAOB w bioreaktorze
X_{AOB}	gO_2/m^3	stężenie bakterii AOB w bioreaktorze
X_H	gO_2/m^3	stężenie bakterii H w bioreaktorze
X_{NOB}	gO_2/m^3	stężenie bakterii NOB w bioreaktorze
z_{SO}	n.d.	symbol funkcji nadającej procesowi hydrolizy wartość zero w przypadku ujemnych wartości tlenu rozpuszczonego
z_{XS}	n.d.	symbol funkcji nadającej procesowi hydrolizy wartość zero w przypadku ujemnych wartości materii organicznej w formie zawiesiny
η_{NO_3}	n.d.	współczynnik korekcyjny szybkość wzrostu H na TNO_3
η_{TNO_2}	n.d.	współczynnik korekcyjny szybkość wzrostu H na TNO_2
μ_{AN}	1/d	szybkość wzrostu dla bakterii AnAOB
μ_{AOB}	1/d	szybkość wzrostu dla bakterii AOB
μ_{maxAN}	1/d	maksymalna szybkość wzrostu dla bakterii AnAOB
μ_{maxAOB}	1/d	maksymalna szybkość wzrostu dla bakterii AOB
μ_{maxH}	1/d	maksymalna szybkość wzrostu dla bakterii H
μ_{maxNOB}	1/d	maksymalna szybkość wzrostu dla bakterii AOB
μ_{NOB}	1/d	szybkość wzrostu dla bakterii NOB
a		współczynnik proporcjonalności – model Wet i Rauch (2003)
A_b	m^2	powierzchnia błony biologicznej w bioreaktorze
AER	n.d.	proces napowietrzania bioreaktora
A_{wlot}	m^2	pole powierzchni wlotu do reaktora
A_{wylot}	m^2	pole powierzchni wylotu z reaktora
D_{ALK}	m^2/d	stała dyfuzji dla wodorowęglanów
D_{HNO_2}	m^2/d	stała dyfuzji dla wolnego kwasu azotawego
D_i	m^2/d	stała dyfuzji dla substratu „i”
D_{N_2}	m^2/d	stała dyfuzji dla azotu cząsteczkowego
D_{NH_3}	m^2/d	stała dyfuzji dla wolnego amoniaku
D_{NH_4}	m^2/d	stała dyfuzji dla jonu amonowego
D_{NO_2}	m^2/d	stała dyfuzji dla azotynów
D_{NO_3}	m^2/d	stała dyfuzji dla azotanów
D_{O_2}	m^2/d	stała dyfuzji dla tlenu rozpuszczonego
D_s	m^2/d	stała dyfuzji dla substratu organicznego
e	n.d.	podstawa logarytmu naturalnego
$f_{AN,AS}$	n.d.	frakcja biomasy X_{AN} w osadzie czynnym
$f_{AN,BF}$	n.d.	frakcja biomasy X_{AN} w błonie biologicznej

$f_{AOB,AS}$	n.d.	frakcja biomasy X_{AOB} w osadzie czynnym
$f_{AOB,BF}$	n.d.	frakcja biomasy X_{AOB} w błonie biologicznej
F_B	gSi/d	strumień masy składnika „i” wytworzony w fazie wodnej
F_F	gSi/d	strumień masy składnika „i” wytworzony w błonie biologicznej
$f_{H,AS}$	n.d.	frakcja grupy „i” biomasy heterotroficznej w osadzie czynnym
$f_{H,AS}$	n.d.	frakcja biomasy X_H w osadzie czynnym
$f_{H,BF}$	n.d.	frakcja biomasy X_H w błonie biologicznej
$f_{iA,AS}$	n.d.	frakcja grupy „i” biomasy autotroficznej w osadzie czynnym (i = AOB, NOB, AnAOB)
$f_{NOB,AS}$	n.d.	frakcja biomasy X_{NOB} w osadzie czynnym
$f_{NOB,BF}$	n.d.	frakcja biomasy X_{NOB} w błonie biologicznej
f_p	n.d.	frakcja biomasy tworząca zawiesiny inertne w procesie obumierania
$F_{prod.}$	gSi/d	strumień masy składnika „i” wytworzony w układzie
F_{wlot}	gSi/d	strumień masy składnika „i” dopływający do układu
F_{wyLOT}	gSi/d	strumień masy składnika „i” odpływający z układu
i_{nbm}	n.d.	udział (frakcja) azotu w biomasie
i_{nxi}	n.d.	udział (frakcja) azotu w zawieszinach inertnych
j_F	gSi/m ² /d	gęstość strumienia substratu w głąb błony biologicznej (rA)
K_{aNH_4}	n.d.	stała dysocjacji dla NH ₄
K_{aNO_2}	n.d.	stała dysocjacji dla HNO ₂
K_{HCO_3}	gHCO ₃ /m ³	stała nasycenia dla jonu wodorowęglanowego
K_{i_i}	gIi/m ³	stała inhibicji dla inhibitora „i”
K_{pH}	n.d.	stała nasycenia dla pH
K_{Si}	gSi/m ³	stała nasycenia dla substratu „i”
LF	m	grubość błony biologicznej
LL	m	grubość warstwy granicznej woda/błona biologiczna
N_F	gSi/m ² /d	transport substratu „i” przez przekrój poprzeczny błony biologicznej (rA)
N_{wlot}	gSi/m ² /d	strumień masy składnika „i” przez jednostkową powierzchnię wlotu
pH_{opt}	n.d.	wartość pH odniesienia
$pH_{opt,AN}$	n.d.	wartość pH odniesienia dla AnAOB
Q	m ³ /d	objętościowe natężenie przepływu

r_A	$\text{gSi}/\text{m}^2/\text{d}$	powierzchniowa szybkość usuwania substratu w błonie biologicznej
r_B	$\text{g}/\text{m}^3/\text{d}$	szybkość przemiany składnika „i” w fazie wodnej bioreaktora
r_F	$\text{gSi}/\text{m}^3/\text{d}$	objętościowa szybkość usuwania substratu w błonie biologicznej
ρ	$\text{gChZT}\cdot\text{m}^{-3}$	gęstość błony biologicznej
r_i	gSi/d	szybkość przemiany substratu „i”
$r_{N,iA}$	$\text{gN}/\text{g}_{\text{s.m.o}}/\text{d}$	średnia wartość właściwej prędkości poboru azotu ze ścieków przez grupę „i” biomasy autotroficznej, oznaczona w teście aktywności (OUR)
$r_{O_2,H}$	$\text{gO}_2/\text{g}_{\text{s.m.o}}/\text{d}$	średnia wartość właściwej prędkości poboru tlenu ze ścieków przez grupę „i” biomasy heterotroficznej, oznaczona w teście aktywności (OUR)
S_{ALK}	$\text{molHCO}_3/\text{m}^3$	wartość zasadowości w ściekach
S_B	gSi/m^3	stężenie składnika „i” w fazie wodnej (B) bioreaktora
S_{HCO_3}	gHCO_3/m^3	stężenie jonów wodorowęglanowych
S_{Ii}	gIi/m^3	stężenie inhibitora „i”
S_{N_2}	$\text{gN-N}_2/\text{m}^3$	stężenie azotu cząsteczkowego
S_{O_2}	gO_2/m^3	stężenie tlenu rozpuszczonego
SREM	n.d.	proces usuwania osadu nadmiernego
SRT	d	wiek osadu (ang. <i>solids retention time</i>)
S_{Si}	gSi/m^3	stężenie substratu „i”
T	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	temperatura
T_{opt}	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	temperatura odniesienia
V_B	m^3	objętość bioreaktora
X_{AS}	$\text{gChZT}\cdot\text{m}^{-3}$	początkowe stężenie osadu czynnego w bioreaktorze
X_i	gO_2/m^3	stężenie biomasy z rodzaju „i” w bioreaktorze
X_I	gO_2/m^3	stężenie zawiesin inertnych
X_S	gO_2/m^3	stężenie trudno rozkładalnego biologicznie substratu organicznego (zawiesin rozkładalnych biologicznie)
Y_i	gO_2/gO_2	współczynnik wydajności przemian substratu
Y_{iA}	gO_2/gN	wartość współczynnika wydajności przemian substratu dla grupy „i” biomasy autotroficznej
$\mu_{\text{max},i}$	1/d	maksymalna szybkość wzrostu bakterii z rodzaju „i”
$\mu_{\text{max},iA}$	1/d	wartość maksymalnej właściwej szybkości wzrostu grupy „i” biomasy autotroficznej
μ_i	1/d	szybkość wzrostu bakterii z rodzaju „i”
θ	1/K	współczynnik temperaturowy

Symbole i skróty używane do opisu metodyki RSM

Symbol/skrót	Jednostka	Znaczenie
A	m ²	całkowita powierzchnia błony biologicznej
ADJ-R ²	n.d.	poprawiony współczynnik determinacji
b_0	n.d.	wyraz wolny (stała)
b_j	n.d.	wartość współczynników opisujących efekty liniowe
b_{ij}	n.d.	wartość współczynników związanych z wystąpieniem interakcji
b_{jk}	n.d.	wartość współczynników związanych z wystąpieniem interakcji
CCFC	n.d.	centralnego plan kompozycyjny (ang. <i>central composite face centered</i>)
DF	n.d.	liczba stopni swobody (ANOVA)
F	n.d.	statystyka F dla regresji
HRT	d	hydrauliczny czas zatrzymania (ang. <i>hydraulic retention time</i>)
LOF	n.d.	test braku dopasowania – miara błędu modelu (ang. <i>lack of fit</i>)
MLR	n.d.	metody regresji wielorakiej (ang. <i>multilinear regression</i>)
MS	n.d.	wariancja
N	n.d.	liczba eksperymentów (wyników)
Ni	n.d.	numer eksperymentu numerycznego
NLR	gN/m ³ /d	obciążenie bioreaktora ładunkiem azotu (ang. <i>nitrogen loading rate</i>)
p	n.d.	istotność statystyczna
Q^2	n.d.	współczynnik predykcji modelu
Q_{in}	m ³ /d	objętościowe natężenie przepływu ścieków dopływających do bioreaktora
Q_{rec}	m ³ /d	objętościowe natężenie przepływu w recyrkulacji zewnętrznej
R	n.d.	współczynnik korelacji
R^2	n.d.	współczynnik determinacji
RSM	n.d.	model powierzchni odpowiedzi (ang. <i>response surface models</i>)
$S_{ALK,IN}$	molHCO ₃ /m ³	wartość zasadowości w dopływie
SD	n.d.	odchylenie standardowe
SE	n.d.	błąd standardowy (ang. <i>standard error</i>)
SRT	d	wiek osadu

$S_{S,IN}$	gO_2/m^3	chemiczne zapotrzebowanie na tlen w dopływie
SSE	n.d.	zmiennosc reszt
SSR	n.d.	zmiennosc regresji
SST	n.d.	zmiennosc calkowita
$S_{TAN,IN}$	$gN-NH_4/m^3$	stężenia azotu amonowego w w dopływie
V_C	m^3	objętość bioreaktora wypełniona nośnikami błony biologicznej
V_R	m^3	objętość bioreaktora
x_{1-3}	n.d.	wartości kodowe
X_{1-3}	n.d.	wartości rzeczywiste
X_i	n.d.	wartość zmiennej niezależnej
Y_i	n.d.	wartość zmiennej zależnej
α	n.d.	poziom istotności
ω	m^2/m^3	powierzchnia właściwa nośników błony biologicznej

Część pierwsza

KONCEPCJA BADAWCZA

1. WSTĘP

1.1. Kierunki oraz czynniki rozwoju procesów wytwarzania w pierwszej połowie XXI wieku

Trzecia dekada XXI wieku przynosi spodziewane zmiany w zakresie koncepcji prowadzenia procesów wytwarzania. U podstaw tych przeobrażeń, z jednej strony, leżą szeroko rozumiane problemy ochrony środowiska oraz związane z nimi zasady „zrównoważonego rozwoju” (ONZ, A/RES/70/1), co manifestuje się koncepcją „gospodarki o obiegu zamkniętym” (ang. *circular economy*) (EU, COM(2020) 98 final). Z drugiej strony mamy do czynienia z dynamicznym rozwojem automatyzacji zarówno urządzeń, jak i procesów technologicznych. Był on możliwy dzięki zastosowaniu szerokiej gamy czujników mierzących, niemalże w czasie rzeczywistym (*online*), kluczowe parametry technologiczne danego procesu oraz sterowników „inteligentnie” przetwarzających sygnały pomiarowe i kontrolujących warunki prowadzenia procesów technologicznych za pośrednictwem urządzeń wykonawczych. Kolejnym, ważnym czynnikiem, wpływającym na filozofię przetwarzania materiałów wejściowych w produkty jest rewolucja informatyczna związana z rozwojem sieci komputerowej internet i zbudowaną na jej fundamencie, powszechnie dostępną, również poprzez urządzenia do bezprzewodowej transmisji danych, strukturą sieci *world wide web* (Przemysł 3.0, ang. *Industry 3.0*). W połączeniu z koncepcją „internetu rzeczy” (ang. *Internet of Things*, IoT), potężną mocą obliczeniową współczesnych komputerów i narzędziami analizy danych prowadzi to do realnych możliwości wdrożenia zasad prowadzenia procesów wytwarzania, znanych pod nazwą „Przemysł 4.0” (ang. *Industry 4.0*) lub „inteligentne wytwarzanie” (ang. *smart manufacturing*).

Gospodarka o obiegu zamkniętym ma stanowić ważny element nowego modelu gospodarki, która będzie zrównoważona ekologicznie (znacząco redukowana emisję zanieczyszczeń do środowiska i ilość wytwarzanych odpadów), a tym samym przyczyniała się do zmniejszenia zapotrzebowania na strategiczne zasoby (biomasę, paliwa kopalne, metale i minerały). W ramach tej koncepcji maksymalizowany jest czas wysokiej, rynkowej wartości zasobów, produktów oraz materiałów. Prognozuje się, że umożliwi to wzrost jej konkurencyjności. Musi również zostać oparta na innowacjach technologicznych i organizacyjnych. Ocenia się, że procesy wydobywania i przetwarzania zasobów są odpowiedzialne za więcej niż 90% występujących niedoborów wody i zaniku bioróżnorodności, jak również za około połowę

emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Z tego powodu zasady gospodarki obiegu zamkniętego kładą nacisk na redukcję zużycia wody oraz procesy ponownego jej wykorzystania w rolnictwie oraz w instalacjach przemysłowych (EU, COM(2020) 98 final). Wiąże się ją również z „Przemysłem 4.0” poprzez zastosowanie cyfrowych technologii wsparcia operacji logistycznych, takich jak śledzenie drogi produktów, podzespołów czy materiałów. Związek wymienionych zasad gospodarki o obiegu zamkniętym z nowym podejściem do oczyszczania ścieków komunalnych szerzej omówiono w rozdziale 1.2.

U podstaw „inteligentnego wytwarzania” utożsamianego z „Przemysłem 4.0” leży stworzenie cybernetycznego modelu każdego urządzenia oraz procesu i połączenia go z jego fizyczną formą, jak również z innymi procesami i urządzeniami (ang. *cyber-physical industrial revolution*). Dzięki temu możliwe będzie automatyczne wyjaśnianie, przewidywanie i przeciwdziałanie problemom związanym z funkcjonowaniem urządzeń i systemów produkcyjnych. Możliwa będzie również stopniowa, zautomatyzowana optymalizacja parametrów technologicznych. Każdy z elementów złożonych systemów stanie się bardziej elastyczny, jednocześnie autonomiczny i zależny. Doprowadzi to do wytworzenia informatycznego odwzorowania całego skomplikowanego układu wytwarzania od poziomu maszyn i urządzeń aż po planowanie, logistykę i ekonomię procesów produkcji. W wymiarze fizycznym związane to będzie z wykładniczym przyrostem liczby stosowanych czujników, przetworników oraz „inteligentnych sterowników” i robotyzacją. Olbrzymie strumienie danych (liczone w zettabajtach) będą musiały zostać przetworzone przez zaawansowane systemy analizy danych, częściowo w miejscu wytwarzania, a częściowo w chmurach obliczeniowych (Anthony, 2019; Karamsetty, Berryman, 2015).

Czwarta rewolucja przemysłowa obejmie bez wątpienia również sieci i instalacje sanitarne, a w szczególności układy technologiczne oczyszczania ścieków miejskich. Będzie to związane z przywołanymi wcześniej zasadami „gospodarki o obiegu zamkniętym” oraz ze zmianą paradygmatu oczyszczania ścieków i wdrożeniem koncepcji oczyszczalni ścieków jako „obiektu odzysku zasobów i energii” (Schaubroeck i in., 2015; Trojanowicz, 2016; Zhang i in., 2019). Obecnie rozwijane są i wdrażane zaawansowane systemy sterowania procesami w oczyszczalniach ścieków. Realizuje się to m.in. w oparciu o analizę wybranych parametrów stanu procesów technologicznych, przewidywaniu ich zmian oraz znalezieniu ich najbardziej korzystnej wartości z użyciem cyfrowej kopii oczyszczalni ścieków. Kopia taka, nazywana również „cyfrowym bliźniakiem” (ang. *digital twin*), ma formę zarówno mechanistycznych modeli matematycznych procesów, jak również modeli tworzonych z zastosowaniem systemów sztucznej inteligencji (ang. *artificial intelligence*, AI) (Chrześcijanek, Swinarski, 2020; Sparks i in., 2023). Złożoność tych zmian stawia wiele nowych wyzwań technologicznych na poziomie projektowania, eksploatacji, sterowania i zarządzania układami oczyszczania ścieków.

1.2. Nowe wyzwania technologiczne współczesnych oczyszczalni ścieków miejskich

Obecny sposób oczyszczania ścieków miejskich polega na wprowadzaniu do nich dużej ilości energii, która paradoksalnie służy temu, aby utracić dużą część zakumulowanej w nich pierwotnej energii chemicznej. Do zebrania i oczyszczenia jednego metra sześciennego ścieków miejskich w Polsce potrzebujemy średnio około 1 kWh energii (Szetela, 2014). Jednocześnie w ściekach zakumulowana jest jej duża ilość. Szacuje się, że sama frakcja organiczna zanieczyszczeń zawartych w każdym metrze sześciennym ścieków miejskich to równowartość około 1,4–2,8 kWh energii (Wójtowicz, 2014). Oznacza to, że zwiększając odzysk energii ze ścieków i optymalizując zużycie energii w oczyszczalni ścieków, możliwe jest uzyskanie jej neutralności energetycznej. Napowietrzanie jest zasadniczym elementem procesów biologicznego usuwania związków organicznych węgla (materii organicznej), azotu i fosforu. Około 60% zużycia energii na oczyszczalni jest związane właśnie z tymi procesami. Pozostałe 40% energii jest zużywane na operacje przetłaczania ścieków, utrzymanie w ruchu urządzeń oraz ogrzewanie komór fermentacji i budynków (Szetela, 2014; Stinson i in., 2013, Maktabifard i in., 2018, Gu i in., 2018). Stosowana koncepcja oczyszczania ścieków polega więc na wprowadzaniu do nich dużej ilości energii, a w zamian dostajemy trudne do zagospodarowania odpady i emisję gazów cieplarnianych (CO_2 , CH_4 , N_2O). Co więcej, w odpływie z oczyszczalni zawarte są pozostałości związków biogennych i materii organicznej oraz niebezpieczne substancje (mikrozanieczyszczenia, takie jak farmaceutyki) i patogeny (chorobotwórcze bakterie i wirusy). Ten sposób myślenia jednak ulega zmianie i zaczynamy widzieć w strumieniu ścieków dopływających do oczyszczalni źródło energii oraz cennych zasobów (il. 1.1).



Il. 1.1. Oczyszczalnia ścieków miejskich jako „obiekt odzysku zasobów i energii”
(opracowanie własne na podstawie serii publikacji IVL-Stockholm, Szwecja)

Nowe wyzwania technologiczne związane z transformacją systemów oczyszczania ścieków miejskich w „obiekty odzysku zasobów i energii” będą dotyczyły:

- zwiększenia wydajności i efektywności odzysku energii ze ścieków,
- zaostrzenia wymagań prawnych z zakresu usuwania azotu i fosforu ze ścieków,
- odzysku wody ze ścieków,
- odzysku lub produkcji innych cennych zasobów: azotu, fosforu, metali szlachetnych, biopolimerów,
- zrównoważonego ekologicznie zagospodarowania osadów ściekowych.

Uzyskanie zrównoważenia energetycznego oczyszczalni ścieków lub nawet nadwyżki wytwarzanej energii będzie związane ze zwiększeniem przetwarzania energii pierwotnej zakumulowanej w materii organicznej do biogazu, a następnie do form praktycznie użytecznych w układach skojarzonego wytwarzania energii elektrycznej i ciepła (ang. *combined heat and power production*, CHP). Materia organiczna w dużej części usuwana jest ze ścieków w formie osadów ściekowych (osadu wstępnego i osadu nadmiernego) i już obecnie jest źródłem energii na wielu komunalnych oczyszczalniach ścieków (Masłoń, 2015; Trojanowicz, Karamus, 2016; Maktabifard i in., 2018; Gu i in., 2018). Produktami ubocznymi beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych są biogaz oraz ustabilizowane chemicznie osady ściekowe. Z każdego kilograma materii organicznej (rozumianej jako sucha masa osadów ściekowych poddawanych procesom beztlenowej stabilizacji) usuniętej w wydzielonych komorach fermentacji wytwarzany jest około jeden metr sześcienny biogazu, co jest równoważne około 6 kWh energii pierwotnej w formie metanu (Trojanowicz, Karamus, 2016; Heidrich, Sytek-Schmeichel, 2018). W praktyce energia ta przekształcana jest do ciepła i energii elektrycznej w układach kogeneracji (CHP) ze sprawnością odpowiednio około 37% i 32% (Trojanowicz, 2019). Osady ściekowe po ich stabilizacji, odwodnieniu i wysuszeniu mogą zostać spalone z energetyczną utylizacją emitowanej energii w ilości około 2,8 kWh z każdego kilograma suchej masy (Wójtowicz, 2014). Już teraz beztlenowa stabilizacja osadów ściekowych wraz z energetyczną utylizacją biogazu umożliwia całkowite pokrycie zapotrzebowania oczyszczalni ścieków na energię cieplną. W zależności od układu technologicznego danej oczyszczalni ścieków i eksploatowanych tam urządzeń samowystarczalność energetyczna w zakresie produkcji energii elektrycznej wynosi od około 20% (bardzo niska) do powyżej 100% (bardzo wysoka) (Maktabifard i in., 2018; Gu i in., 2018; Trojanowicz, Karamus, 2016; Masłoń, 2015; Trojanowicz 2019). Pozytywny bilans energetyczny jest obecnie uzyskiwany w polskich oczyszczalniach ścieków komunalnych w przypadku prowadzenia wspólnej fermentacji osadów ściekowych i łatwo rozkładalnych biologicznie odpadów (współfermentacji), na przykład z przemysłu spożywczego (Masłoń 2015; Gieleciak 2015). Istnieje potencjał do wzrostu stopnia pokrycia zapotrzebowania na energię z produkcji własnej w oczyszczalniach ścieków miejskich, który jest związany z:

- zwiększeniem ilości produkowanego biogazu, na przykład poprzez poprawę czasu fermentacji, poprawę efektywności mieszania komór WKF, wstępną dezintegrację cząstek osadów ściekowych przed ich doprowadzeniem do komór fermentacji lub współfermentację osadów ściekowych z biologicznie rozkładalnymi odpadami komunalnymi i/lub przemysłowymi (Cimochowicz-Rybicka, 2013; Cytawa, 2018; Trojanowicz, 2019),
- zwiększeniem ilości generowanej energii elektrycznej, na przykład dzięki zwiększeniu mocy zainstalowanej i/lub mocy dyspozycyjnej układów kogeneracji lub alternatywnie poprzez zwiększanie mocy zainstalowanej innego rodzaju urządzeń do pozyskiwania energii elektrycznej z innych niż biogaz źródeł odnawialnych (energia promieniowania słonecznego, energia spadku wody) (Maktabifard i in., 2018, Gu i in., 2018; Trojanowicz i in., 2019),
- redukcją zużycia energii elektrycznej w oczyszczalni ścieków (zwiększeniem efektywności energetycznej oczyszczalni ścieków), na przykład poprzez modernizację urządzeń (zastosowanie wysokosprawnych energetycznie zespołów pompowych, dmuchaw, mieszadeł) lub całych linii technologicznych; zastosowanie zaawansowanych systemów sterowania optymalizujących przebieg procesów biologicznego oczyszczania ścieków i innych (w tym nadrzędnych systemów sterowania, będących jak wspomniano wcześniej ważnymi elementami systemów „inteligentnego wytwarzania”); zastosowanie innowacyjnych, energooszczędnych technologii oczyszczania ścieków (na przykład autotroficznej deamonifikacji opartej na procesach częściowej nitracji i anammox) (Trojanowicz, 2016; Maktabifard i in., 2018; Trojanowicz, 2019; Chrześcijanek, Swinarski, 2020).

Zaostrzenie wymagań prawnych związanych ze zmniejszeniem ładunków azotu i fosforu wprowadzanych do wód powierzchniowych wraz z oczyszczonymi ściekami to kolejne źródło nieuniknionych zmian technologicznych w oczyszczalniach ścieków komunalnych. Uzyskanie stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych poniżej 6 mgN/l czy fosforu ogólnego poniżej 0,2 mgP/l (Andersson i in., 2016) wymagało będzie zarówno optymalizacji obecnie stosowanych, konwencjonalnych metod usuwania substancji biogenych ze ścieków, zastosowania nowych technologii, jak i dodatkowego, wtórnego oczyszczania ścieków, na przykład w układach mikro- czy ultrafiltracji (UE 91/271/EEC; Trojanowicz i in. 2020; Helcom BSAP 2007).

Podobny, a nawet większy zakres zmian technologicznych musi przynieść wdrożenie wymagań dotyczących ponownego wykorzystania wody w rolnictwie, do celów komunalnych i do celów związanych z ochroną środowiska. W takiej sytuacji oprócz kolejnych stopni doczyszczania ścieków miejskich mających na celu pogłębioną eliminację zanieczyszczeń organicznych i zawiesin ogólnych, niezbędne będzie odkażanie ścieków oraz być może usuwanie mikrozanieczyszczeń, takich jak: farmaceutyki, ftalany, związki fenolowe, perfluorowęglowodory, bromowane

związki organiczne i inne grupy związków chemicznych wprowadzane w ilościach śladowych do wykorzystywanej przez człowieka wody (UE, 2020/74; Baresel et al., 2015; Lazic et al., 2017, PUB Singapore, 2020). Odzysk wody ze ścieków jest jednym z celów priorytetowych polityki gospodarczej i ekologicznej Unii Europejskiej, co znalazło swoje odzwierciedlenie w przyjęciu regulacji prawnych dotyczących „minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody” (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r., L 177/32, 5.6.2020). Jego obligatoryjne wejście w życie w dniu 26 czerwca 2023 roku jest bez wątpienia jedną z „sił napędowych” innowacji w zakresie technologii oczyszczania ścieków oraz projektów modernizacyjnych obecnie eksploatowanych układów technologicznych.

Woda jest najcenniejszym i oczywistym zasobem, który może być odzyskany po usunięciu, w odpowiednim stopniu, substancji zanieczyszczających ze ścieków. Trwają również prace badawczo-rozwojowe nad gospodarczym wykorzystaniem zawartych w ściekach substancji odżywczych – związków azotu i fosforu (Remy i in., 2013), jak również cennych pierwiastków (miedzi, srebra lub złota), których ekonomicznie opłacalny odzysk udowodniono w przypadku popiołów pozostałych po procesie spalania osadów ściekowych w aglomeracjach z rozwiniętym przemysłem elektronicznym (Westerhoff i in., 2015). Z kolei biopolimery, na przykład w formie polihydroksyalkanoatów (ang. *polyhydroxyalkanoates*, PHA) zgromadzone przez bakterie, rozwijające się w bioreaktorach służących do oczyszczania ścieków miejskich mogą być wykorzystane do produkcji tworzyw sztucznych (Din et al., 2012). Wolne kwasy tłuszczowe (kwasy: octowy, masłowy, propionowy) pozyskiwane z beztlenowych reaktorów biologicznych, zasilanych ściekami miejskimi, mogą stanowić alternatywę dla produkowanych na drodze syntezy chemicznej, szeroko stosowanych w przemyśle chemicznym materiałów wyjściowych, rozpuszczalników czy też dodatków do produktów spożywczych i pasz dla zwierząt (Atasoy i in., 2018).

Równie ważnym wyzwaniem jest zrównoważone ekologicznie zagospodarowanie osadów ściekowych. Obejmuje ono takie aspekty, jak: zwiększenie odzysku energii z osadów ściekowych, odzysk substancji odżywczych z osadów ściekowych poprzez ich wykorzystanie do nawożenia użytków rolnych, zmniejszenie ryzyka środowiskowego związanego z obecnością w osadach ściekowych niepożądanych substancji, takich jak mikrozanieczyszczenia, mikrocząstki tworzyw sztucznych czy metale ciężkie. Ma to związek z koniecznością ulepszenia lub wdrożenia nowych urządzeń, technik i technologii zagospodarowania osadów ściekowych do: odwadniania osadów ściekowych; wstępnej obróbki osadów umożliwiających zwiększenie wydajności produkcji biogazu; odzysku fosforu; oczyszczania ścieków powstających podczas odwadniania ustabilizowanych osadów ściekowych (tak zwanych „cieczy osadowych”); suszenia osadów ściekowych; termicznej hydrolizy osadów

ściekowych; kompostowania; witrifikacji i innych (Bień, Wystalska, 2011; Cimo-chowicz-Rybicka, 2013; Schott i in, 2013; Trojanowicz, 2019; sjostad.ivl.se; Strategie postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019–2022).

1.3. Procesy usuwania azotu ze ścieków miejskich a koncepcja oczyszczalni ścieków miejskich jako „obiektu odzysku zasobów i energii”

Zużycie energii elektrycznej w węzłach technologicznych służących do biologicznego oczyszczania ścieków z pogłębionymi procesami usuwania związków biogennych: azotu i fosforu wynosi od około 53% do 75% całkowitego zapotrzebowania na energię współczesnych miejskich oczyszczalni ścieków (Szetela, 2014; Gu i in. 2018; Trojanowicz, 2019; Bisak-Sudoł, 2018). Sam proces napowietrzania, niezbędny, aby dostarczyć tlen do bioreaktorów w celu prowadzenia procesu nitrifikacji, pochłania od około 35% do 77% energii elektrycznej zużywanej w oczyszczalni ścieków miejskich ścieków (Szetela, 2014; Gu i in. 2018; Trojanowicz, 2019; Bisak-Sudoł, 2018; Maktabifard i in., 2018). Zapotrzebowanie na energię elektryczną potrzebną do usunięcia 1 kg azotu ze ścieków miejskich, w nowoczesnych oczyszczalniach ścieków, wynosi obecnie od około 2,3 do 4,0 kWh/kgN (Mulder, 2003; Trojanowicz, 2019).

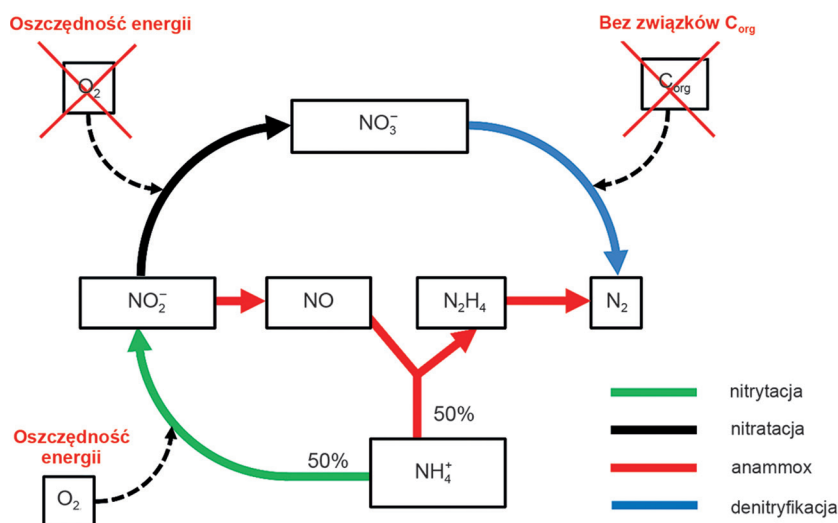
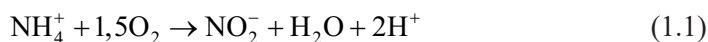
Z informacji przedstawionych w poprzednim rozdziale wynika, że systemy oczyszczania ścieków muszą sprostać nowym wyzwaniom technologicznym związanym z ich transformacją w samowystarczalne energetycznie układy, o podwyższonej efektywności usuwania substancji biogennych, z eliminacją ze ścieków substancji niebezpiecznych oraz patogenów w stopniu, umożliwiającym ponowne, gospodarcze wykorzystanie wody (odzysk wody) oraz przetwarzające osady ściekowe w sposób ograniczający do minimum ich negatywne oddziaływanie na środowisko.

Jak wcześniej zauważono, uzyskanie neutralności energetycznej oczyszczalni ścieków jest ściśle związane z intensyfikacją produkcji biogazu ze strumienia materii organicznej dopływającej z sieci kanalizacyjnej. Problemem związanym z przekształcaniem materii organicznej zawartej w ściekach w biogaz jest to, że węgiel organiczny (wyrażany jako BZT₅, ChZT) to także podstawowy substrat w konwencjonalnych procesach usuwania azotu i fosforu ze ścieków w wyniku biologicznej nitrifikacji i denitrifikacji. Jego niedobór jest często głównym czynnikiem ograniczającym efektywność tych procesów. Dlatego w takiej sytuacji wymagany jest dodatek do ścieków związków organicznych węgla z zewnętrznego źródła (na przykład: metanolu lub łatwo rozkładalnych biologicznie, ciekłych odpadów o wysokich

wartościach ChZT, dochodzących do miliona gramów tlenu na liter). Inny problem związany z beztlenową stabilizacją osadów ściekowych wynika z faktu, że biogaz nie jest jedynym produktem ubocznym tego procesu. Analizując energetyczne wykorzystanie biogazu musimy wziąć pod uwagę, że około 50% suchej masy zawieszin, wprowadzonych do komór fermentacji (WKF), nie jest przekształcanych do biogazu, ale wymaga dalszego zagospodarowania. Podczas pierwszego etapu przeróbki ustabilizowanych osadów ściekowych powstaje strumień ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego. Są to tak zwane wody lub ciecze osadowe. Ich ilość jest uzależniona od stopnia uwodnienia osadów ściekowych oraz zastosowanych urządzeń do ich odwadniania i wynosi od około 1,4 m³ do 2,0 m³ z każdego metra sześciennego odwodnionego osadu (Trojanowicz, 2019). Stężenie azotu amonowego w cieczach osadowych wynosi kilkaset miligramów azotu amonowego na liter (mgN/l), w przypadku gdy prowadzona jest klasyczna, mezofilowa fermentacja osadów ściekowych, z wcześniejszym odwadnianiem surowych osadów ściekowych jako jedynym etapem ich obróbki przed wprowadzeniem do komór fermentacji (Trela i in., 2014). Kiedy celem jest zredukowanie ilości osadów do dalszego zagospodarowania po ich stabilizacji oraz poprawa ich cech jakościowych, na przykład przez zastosowanie procesu termicznej hydrolizy osadów (ang. *thermal hydrolysis process*, THP) poprzedzającej ich fermentację, stężenie azotu amonowego w cieczach osadowych może wzrosnąć do nawet kilku tysięcy miligramów azotu na liter (Zhang i in., 2018). Ilość cieczy osadowych stanowi jedynie około 2–3% dobowego dopływu ścieków do oczyszczalni, jednak ładunek azotu amonowego wprowadzony do bioreaktorów z tego źródła wynosi od około 20 do 30% całkowitego ładunku azotu dopływającego do oczyszczalni ścieków z sieci kanalizacyjnej (Dosta i in., 2007; Cema, 2009; Trojanowicz, 2017). Dopływ cieczy osadowych do bioreaktorów głównego ciągu technologicznego oczyszczalni zaburza procesy usuwania azotu ze ścieków poprzez obniżenie stosunku pomiędzy stężeniem związków węgla organicznego a azotem (ChZT/N) w głównym strumieniu ścieków (Trela i in., 2014; Trojanowicz, 2016). Znacząco wzrasta również zużycie energii elektrycznej, ponieważ dodatkowy ładunek azotu amonowego doprowadzany do komór nityfikacji wymaga zwiększenia ilości wprowadzanego do bioreaktorów tlenu z użyciem dmuchaw lub aeratorów powierzchniowych. Niezbędny jest również dodatek materii organicznej z zewnętrznego źródła, aby zapewnić odpowiedni potencjał denitryfikacyjny. Oddala nas to od realizacji koncepcji oczyszczalni ścieków jako „obiekty odzysku zasobów i energii”, ponieważ wraz ze zwiększaniem ilości energii odzyskiwanej ze ścieków poprzez zwiększenie wydajności produkowanego biogazu pojawiają się problemy z efektywnym i ekologicznie zrównoważonym usuwaniem azotu ze ścieków (Trela i in., 2014).

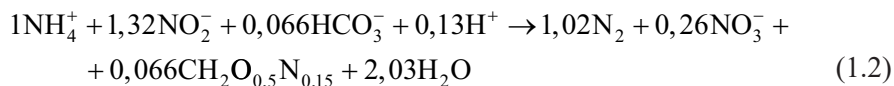
1.3.1. Autotroficzna deamonifikacja ścieków – kluczowy element technologiczny „obiektów odzysku zasobów i energii”

Technologią, która umożliwiła rozwiązanie problemu niedoboru materii organicznej w ściekach miejskich oraz eliminacji wysokich ładunków azotu z cieczy osadowych jest, dostępna od lat dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku, „autotroficzna deamonifikacja” (ang. *autotrophic deammonification*) (Trojanowicz, 2016; Solon i in., 2021). Bazuje ona na dwóch autotroficznych procesach: „częściowej nitrytacji” (ang. *partial nitritation* „PN”) oraz procesie „anammox” (ang. *anaerobic ammonium oxidation* „A”) (il. 1.2). W trakcie częściowej nitrytacji około połowa z dopływającego do bioreaktora ładunku azotu amonowego jest utleniania do formy azotynów (NO_2^-):



Il. 1.2. Usuwanie azotu ze ścieków na drodze nitryfikacji i denitryfikacji oraz w procesie anammox (opracowanie własne na podstawie Trella i in., 2014)

Azotyny są następnie wykorzystywane przez bakterie procesu anammox (AnAOB) do utleniania jonów amonowych (NH_4^+) do azotu cząsteczkowego (N_2). Produktem ubocznym procesu są jony azotanowe (około 11% ładunku azotu biorącego udział w procesie anammox jest przekształcana do tej formy). Stechiometria procesu anammox przedstawiana jest obecnie w następujący sposób (Kartal, 2013):



Korzyści związane z zastosowaniem autotroficznej deamonifikacji wiążą się ze zmniejszeniem wymaganej ilości tlenu do utleniania azotu amonowego (utlenianie jest około 50% jego ładunku do formy azotu azotynowego w miejsce utleniania około 100% jego ładunku do azotu azotanowego, jak ma to miejsce podczas klasycznej nitryfikacji/denitryfikacji). Równie ważnym czynnikiem dającym przewagę tej technologii jest fakt, że materia organiczna nie jest wymagana w tym procesie. Ponadto bakterie z grupy anammox charakteryzują się niską wartością współczynnika wydajności przemian substratu (Y_{AnAOB}), co może być uznawane za wadę, jednak towarzyszy temu mały przyrost biomasy (mała produkcja osadu nadmiernego). Dzięki wymienionym cechom autotroficznej deamonifikacji usuwanie azotu ze ścieków miejskich w oparciu o procesy częściowej nitracji i anammox (PN/A) umożliwić może osiągnięcie następujących korzyści:

- redukcję zużycia energii elektrycznej do napowietrzania o około 60%,
- minimalizację ilości osadu nadmiernego powstającego podczas oczyszczania ścieków (redukcja o 90 % w porównaniu z klasyczną technologią osadu czynnego),
- redukcję zapotrzebowania na związki organiczne węgla o 100%,
- redukcję emisji gazów cieplarnianych z systemów oczyszczania ścieków (eliminacja emisji CO_2 i zmniejszenie emisji N_2O) (Van Loosdrecht, Salem, 2006; Trela i in., 2014).

Wynika z tego waga procesów częściowej nitracji/anammox (PN/A) jako elementu umożliwiającego sprostanie wysokim wymaganiom, jakie stawiane są już obecnie przed układami technologicznymi do oczyszczania ścieków miejskich, wynikającym z wdrażanych koncepcji „gospodarki o obiegu zamkniętym” oraz „inteligentnego przemysłu”, których wynikiem jest ich transformacja w „obiekty odzysku zasobów i energii”.

1.3.2. Proces częściowej nitracji/anammox „głównego strumienia ścieków miejskich” – wyzwanie technologiczne

Proces częściowej nitracji/anammox (PN/A) jest od wielu lat z powodzeniem stosowany do usuwania azotu ze strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego, takich jak ciecze osadowe (Driessen, 2021b; Kanders, 2019; Christensson, 2021). Wykorzystanie jego zalet i zastosowanie do eliminacji azotu z głównego strumienia ścieków miejskich wiąże się z koniecznością rozwiązania kilku istotnych problemów wynikających z warunków fizyczno-chemicznych (środowiskowych), w których autotroficzna deamonifikacja w takim przypadku będzie prowadzona. Główny strumień ścieków należy rozumieć jako przeważającą część ścieków, która dopływa do oczyszczalni systemem kanalizacyjnym. Charakteryzuje go względnie niskie stężenie azotu amonowego (rzędu kilkudziesięciu miligramów azotu na liter), a w warunkach klimatycznych Polski również niska temperatura, poniżej optymal-

nej dla wzrostu autotroficznej biomasy, biorącej udział w procesie PN/A (Gilbert i in., 2014; Lotti i in., 2015; Trojanowicz i in., 2016). Niskie stężenie azotu amonowego oraz niska temperatura powodują spadek aktywności biomasy biorącej udział w autotroficznej deamonifikacji ścieków, a co za tym idzie spadek wydajność procesu usuwania azotu. Ponadto w takich warunkach trudniej zahamować wzrost, niepożądanych w procesie PN/A, bakterii utleniających azotyny do azotanów (NOB) (Roots i in., 2019; Gustavsson i in., 2020). Ich wzrost, w warunkach niskiego stężenia materii organicznej (ChZT) w ściekach, będzie prowadził do nagromadzenia azotanów w reaktorze i ich pozostawiania w odpływie, czego skutkiem będzie spadek stopnia redukcji ładunku azotu (efektywności procesu). Usuwanie azotu azotynowego w wyniku procesu nitratacji w miejsce anammox prowadzić będzie także do spadku ilości biomasy anammox (AnAOB) w bioreaktorze (Wu i in., 2016; Duan i in., 2019; Hoekstra et al., 2019).

Celem jest prowadzenie procesu autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków z wydajnością i efektywnością porównywalną z obserwowaną w klasycznych systemach biologicznego usuwania azotu, bazujących na nitryfikacji i denitryfikacji (Zhang i in., 2023). Przybliża do niego zastosowanie właściwych typów bioreaktorów: przepływowe lub porcjowe systemy oparte na biotechnologii błon biologicznych i granulowanego osadu czynnego; systemy hybrydowe łączące wcześniej wymienione formy wzrostu biomasy w reaktorze z klasycznym osadem czynnym oraz stosowanie odpowiednich metod sterowania procesami (Laureni et al., 2015; Hoekstra et al., 2019; Malovanyy et al., 2015; Kowalski i in., 2019; Zhang i in., 2020). Większość pozytywnych wyników prezentowanych w dostępnej literaturze oraz podczas naukowo-technicznych seminariów i konferencji dotyczy oczyszczania ścieków w skali pilotowej (Malovanyy i in., 2015a; Swinarski i in., 2021; Huasherr i in., 2022; Cur i in., 2022; Zheng i in. 2023). Istnieją również przykłady prób wdrożenia procesu PN/A w pełnej skali technicznej (Wett i in., 2015; Cao i in., 2016; Li i in., 2019; Zhang J. i in., 2019). Część grup badawczych stosuje przy tym podejście hybrydowe, łącząc proces anammox z procesem denitryfikacji (Juan-Díaz i in., 2022) lub częściowej denitryfikacji (redukcji azotu azotanowego do azotynowego z wykorzystaniem materii organicznej) (Ladipo-Obasa i in., 2022; Klaus, 2023). Technologia oparta na procesach częściowej denitryfikacji i anammox (ang. *partial denitrification anammox*, PdNA) jest obecnie testowana w pełnej skali technicznej w czterech oczyszczalniach ścieków miejskich w regionie Zatok Chesapeake, USA. Utrzymanie stabilnych, wysokich wydajności i efektywności procesu usuwania azotu ze ścieków możliwe jest dzięki zastosowaniu zaawansowanych systemów sterowania opartych na wcześniej wspomnianych koncepcjach cyfrowego modelu oczyszczalni (zarówno mechanistycznego, jak i bazującego na sztucznych sieciach neuronowych – AI) (Klaus, 2023; Sparks i in., 2023). Poza jednostkowymi testami możliwości zastosowania technologii PN/A w pełnej skali technicznej, technologia autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ście-

ków miejskich nie jest wciąż wykorzystywana, pomimo zdefiniowanych wcześniej zalet. Nie znajduje się również w portfolio ofertowym firm dostarczających na rynek instalacje technologiczne oczyszczania ścieków miejskich i przemysłowych. Ze względu na czynniki ekonomiczne i polityczne, wpływające na zmianę koncepcji prowadzenia procesów wytwarzania i funkcjonowania gospodarek w krajach rozwiniętych, można spodziewać się dalszego, intensywnego rozwoju prac badawczo-rozwojowych oraz wdrożeniowych w tym obszarze. Z pewnością w pierwszym etapie będzie to związane ze zwiększeniem wydajności produkcji biogazu w oczyszczalniach ścieków i właściwym zagospodarowaniem strumieni cieczy osadowych w wyniku procesów częściowej nitrytacji i anammox. Uzyskaną przy tym, dodatkową korzyścią będzie przyrost biomasy anammox, którą będzie można użyć do rozruchu układów technologicznych autotroficznej deamonifikacji „głównego strumienia ścieków” (Trojanowicz, 2016; Zhu i in., 2022).

Tematyka zastosowania technologii autotroficznej deamonifikacji została szerzej przedstawiona w rozdziale 3 i 4.

2. PROBLEM BADAWCZY

2.1. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było określenie najlepszych wartości wybranych parametrów technologicznych procesów częściowej nitrytacji i anammox (ang. *partial nitrification/anammox*, PN/A) w odniesieniu do efektywności i wydajności usuwania azotu (autotroficznej deamonifikacji) z głównego strumienia ścieków w bioreaktorach hybrydowych typu „złoże biologiczne z ruchomym wypełnieniem – osad czynny” (ang. *integrated fixed film activated sludge*, IFAS).

W pracy badawczej posłużono się metodami modelowania matematycznego oraz statystycznego planowania badań (ang. *design of experiments*, DoE), połączonych z przeprowadzeniem serii eksperymentów numerycznych i opracowaniem uzyskanych wyników metodą modelowania przestrzeni odpowiedzi (ang. *response surface modeling*, RSM). Z użyciem modelu RSM zostały wyznaczone najlepsze wartości wybranych parametrów technologicznych procesów PN/A, przy których spodziewane jest uzyskanie oczekiwanych wartości wydajności i efektywności usuwania azotu z głównego strumienia ścieków w bioreaktorach IFAS. Kalibracja i walidacja modelu matematycznego procesów PN/A zostały przeprowadzone z wykorzystaniem wyników uzyskanych z badań empirycznych prowadzonych w skali pilotowej.

Ponadto scharakteryzowano procesy częściowej nitrytacji i anammox, przedstawiając podstawowe zagadnienia związane z biochemią procesów PN/A i ekologią bioreaktorów do usuwania azotu w wyniku autotroficznej deamonifikacji ścieków leżące u podstaw przyjętych metod badawczych. Przedstawiono także typy układów technologicznych, w których procesy PN/A są realizowane w pełnej skali technicznej do usuwania azotu z cieczy osadowych oraz które są najbardziej obiecujące w odniesieniu do zastosowania autotroficznej deamonifikacji do oczyszczania głównego strumienia ścieków. Opisano również wybrane zagadnienia z zakresu modelowania matematycznego procesów częściowej nitrytacji i anammox.

Zaprezentowany czytelnikowi zakres informacji ma na celu przybliżyć zagadnienia związane ze złożonością procesów częściowej nitrytacji i anammox, ich zaletami i rolą, jaką mają pełnić przy realizacji koncepcji oczyszczalni ścieków miejskich jako obiektu odzysku zasobów i energii. Wyjaśniono różnice pomiędzy autotroficzną deamonifikacją cieczy osadowych i głównego strumienia ścieków. Przedstawiono podstawowe problemy związane z zastosowaniem tej technologii do usuwania azotu z głównego strumienia w oczyszczalni ścieków miejskich oraz możliwe metody ich rozwiązania.

Wszystkie informacje starano się umieścić w kontekście technicznym, o jak największym potencjale do ich praktycznego zastosowania, wynikającym również z doświadczenia zawodowego autora, tak aby były użyteczne zarówno dla osób zajmujących się pracami badawczymi w przedmiotowym obszarze, operatorów miejskich oczyszczalni ścieków, studentów kierunków technicznych, jak i wszystkich czytelników zainteresowanych zdobyciem podstawowej wiedzy z zakresu tej niezwykle ciekawej, innowacyjnej technologii oczyszczania ścieków.

2.2. Tezy pracy

Teza główna

- Połączenie metod modelowania matematycznego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) i modelowania przestrzeni odpowiedzi (RSM) umożliwi znalezienie odpowiednich wartości: wieku osadu czynnego (SRT), początkowego stężenia osadu czynnego w bioreaktorze (X_{AS}), objętościowego natężenia przepływu ścieków dopływających do bioreaktora (Q) i związanej z nim wartości hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków (HRT) oraz obciążenia objętości bioreaktora ładunkiem azotu (NLR) w bioreaktorach hybrydowych typu „złoże biologiczne z ruchomym wypełnieniem – osad czynny (IFAS)”, przy którym spodziewana efektywność i wydajność procesów częściowej nitrytacji/anammox będą porównywalne z uzyskiwanymi obecnie w konwencjonalnych reaktorach biologicznych do zintegrowanego usuwania materii organicznej, azotu i fosforu.

Tezy cząstkowe

- Model matematyczny procesu częściowej nitrytacji/anammox (Trojanowicz i in., 2019), w bioreaktorach typu złoże biologiczne z ruchomym wypełnieniem (ang. *moving bed biofilm reactor*, MBBR), może zostać poszerzony o drugi rodzaj przyrostu biomasy – biomasę rozwijającą się w formie osadu czynnego i być zastosowany do symulacji procesów PN/A w bioreaktorach hybrydowych IFAS, pozostawiając te same założenia dotyczące opisu kinetyki wzrostu i obumierania biomasy oraz stechiometrii przemian biochemicznych na poziomie komórkowym.
- Połączenie modelowania matematycznego procesu PN/A w bioreaktorach hybrydowych typu IFAS i metody modelowania przestrzeni odpowiedzi (RSM), umożliwi rozwinięcie pseudoempirycznego modelu wyższego rzędu, na podstawie którego wyznaczone zostać mogą właściwe wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A w bioreaktorach IFAS.

- W bioreaktorach hybrydowych typu IFAS możliwe jest efektywne i wydajne prowadzenie procesów częściowej nitrytacji/anammox w warunkach dopływu ścieków głównego strumienia.

2.3. Uzasadnienie podjęcia tematu badań

Technologia autotroficznej deamonifikacji ścieków w oparciu o procesy częściowej nitrytacji i anammox (PN/A) będzie jednym z kluczowych elementów obiektu odzysku zasobów wodnych, w które przekształcone zostaną miejskie oczyszczalnie ścieków (rozdział 1). Ponieważ jest procesem całkowicie autotroficznym, umożliwia efektywne usuwanie azotu ze ścieków bez udziału związków węgla organicznego. Dzięki temu większa część strumienia masy materii organicznej doprowadzanej do oczyszczalni ścieków z systemu kanalizacyjnego będzie mogła zostać usunięta z użyciem metod beztlenowych i przekształcona w biogaz, który zostanie energetycznie zutyliczowany. Same procesy PN/A są również wysokosprawne energetycznie ze względu na znaczną redukcję ilości energii potrzebnej do napowietrzania w procesie utleniania części dopływającego ładunku azotu amonowego do azotynów w porównaniu z klasycznym procesem nitrytacji. Ponadto zredukuje ona ilość odpadów powstających podczas biologicznego usuwania azotu ze ścieków jako efekt znacznie mniejszego przyrostu biomasy autotroficznej w odniesieniu do usuniętej ilości azotu w przypadku konwencjonalnych procesów nitryfikacji i denitryfikacji, gdzie obok biomasy autotroficznej rozwijają się mikroorganizmy heterotroficzne o wysokich wartościach współczynnika przemian substratu (Y_i). Inną z wymienianych zalet procesów PN/A jest zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Podsumowując, technologia autotroficznej deamonifikacji pozwala na ekologicznie zrównoważone usuwanie azotu ze ścieków, zwiększające w dużym stopniu efektywność energetyczną systemu oczyszczania ścieków (aż do uzyskania pełnej samowystarczalności energetycznej) i zmniejszające emisję niepożądanych produktów ubocznych do środowiska (Van Loosdrecht i Salem, 2006; Trela i in., 2014).

Proces częściowej nitrytacji/anammox jest z powodzeniem stosowany od początku XXI w. do deamonifikacji cieczy osadowych. Obecnie w pełnej skali technicznej eksploatowanych jest ponad 175 takich systemów technologicznych (Driessen, Hendrickx, 2021; Driessen, 2021; Lamaire, Christensson, 2021; Christensson, 2021) znacząco zmniejszających obciążenie ładunkiem azotu amonowego bioreaktorów głównego ciągu technologicznego oczyszczalni ścieków miejskich. Pracują one najczęściej w oparciu o bioreaktory, w których biomasa anammox rozwija się w formie błony biologicznej oraz w formie granulowanego osadu czynnego (Lackner, 2014).

Zastosowanie autotroficznej deamonifikacji do głównego strumienia ścieków wciąż pozostaje wyzwaniem technologicznym i napotyka pewne, istotne problemy. Spowodowane są one niskimi stężeniami azotu amonowego i niską temperaturą ścieków dopływających do bioreaktorów głównego ciągu technologicznego miejskich oczyszczalni ścieków (Trojanowicz i in., 2016; Gustavsson i in., 2020). Pomimo to trwają bardzo intensywne prace badawczo-rozwojowe prowadzone zarówno przez niekomercyjne placówki naukowo-badawcze, jak i duże, globalne korporacje. Od roku 2012 nastąpił znaczący postęp w rozwoju przedmiotowej technologii. Jednym z przełomowych momentów, umożliwiających zwiększenie efektywności i wydajności procesu PN/A, było zastosowanie bioreaktorów hybrydowych (IFAS) (Malovany i in., 2015a,b; Trojanowicz i in., 2019; Plaza i in., 2016; Trojanowicz i in., 2016, Trela i in., 2014), w których biomasa rozwija się jednocześnie w formie błony biologicznej i osadu czynnego. Jednak istnieją nierozwiązane zagadnienia blokujące jej szerokie zastosowanie w pełniej skali technicznej (Trojanowicz i in., 2019; Trojanowicz i in., 2016; Trela i in., 2014). Podstawowymi problemami efektywnego procesu PN/A głównego strumienia ścieków są:

- uzyskanie trwałej supresji aktywności bakterii utleniających azotyny (NOB) w bioreaktorze,
- utrzymanie wysokiej aktywności bakterii utleniających azot amonowy (AOB) i bakterii anammox (AnAOB) w warunkach niskiej temperatury (poniżej 20°C) oraz niskiego stężenia substratów.

Złożoność interakcji pomiędzy wieloma grupami mikroorganizmów biorącymi udział w procesach utleniania azotu amonowego do azotu azotynowego (AOB) i azotanowego (NOB), bakteriami utleniającymi związki organiczne węgla (H) oraz czynnikami środowiskowymi sprawia, że badania czysto empiryczne, mające na celu rozwiązanie powyższych problemów, są trudne i często nie przynoszą pożądanego rezultatu. Pomocne w zrozumieniu mechanizmów efektywnego usuwania azotu w procesie częściowej nitryfikacji/anammox jest modelowanie matematyczne tych przemian w stosowanym bioreaktorze. Wcześniej, opublikowane prace badawcze autora niniejszego opracowania dotyczyły między innymi efektywności i wydajności procesu PN/A głównego strumienia ścieków w warunkach niskich temperatur (Trojanowicz i in., 2016). W kolejnym etapie prac badawczych dotyczących autotroficznej deamonifikacji rozszerzono model matematyczny Van Hulle (2005) o nowe parametry determinujące kinetykę przemian w bioreaktorach typu MBBR oraz zmianę sposobu wyrażenia inhibicji wzrostu mikroorganizmów przez czynniki środowiskowe (Trojanowicz i in., 2019). Model następnie został skalibrowany i zwalidowany z wykorzystaniem danych uzyskanych w badaniach doświadczalnych, w szczególności: długoterminowych badaniach procesu PN/A do deamonifikacji cieczy osadowych w bioreaktorze MBBR, dedykowanych testów porcjowych oraz deamonifikacji głównego strumienia ścieków w bioreaktorze MBBR w warunkach niskiej temperatury. Przeprowadzony proces walidacji

potwierdził poprawność zaproponowanej struktury modelu i jej uniwersalny charakter umożliwiający zastosowanie tego samego modelu matematycznego do symulacji procesu PN/A, w bioreaktorze MBBR, w dwóch zasadniczo różnych przypadkach autotroficznej deamonifikacji:

- a) oczyszczania cieczy osadowych (charakteryzujących się wysokimi stężeniami azotu amonowego);
- b) oczyszczania głównego strumienia ścieków (warunki niskiego stężenia azotu amonowego).

W tym samym cyklu badań zwalidowany model został zastosowany do znalezienia najlepszych wartości ośmiu niezależnych parametrów technologicznych procesu PN/A oraz pozwolił na znalezienie interakcji pomiędzy nimi (Trojanowicz i Plaza, 2021). Tak złożoną analizę przeprowadzono dzięki użyciu zaawansowanych metod statystycznych. Zastosowano do tego celu oryginalne podejście łączące metodę modelowania powierzchni odpowiedzi (RSM) i symulację numeryczną procesu PN/A. Integralną częścią metody RSM są statystyczne metody planowania badań (ang. *design of experiment*, DoE). W opisywanej pracy, w sposób oryginalny, eksperymenty zostały przeprowadzone w formie numerycznych symulacji procesu PN/A, zgodnie z opracowanym planem badań. Efektem było rozwinięcie pseudoempirycznego modelu wyższego rzędu, umożliwiającego identyfikację interakcji pomiędzy ośmioma niezależnymi czynnikami procesu oraz ich optymalizację.

Wynikiem uzyskanego doświadczenia autora pracy, w trakcie wykonywania długoterminowych badań empirycznych: prowadzenia procesu PN/A dla głównego strumienia ścieków w skali pilotowej, laboratoryjnych testów porcjowych, badania zmian aktywności bakterii anammox, AOB, NOB i H w bioreaktorach autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków, analiz teoretycznych i symulacji numerycznych procesu PN/A oraz kilkuletnich badań literaturowych, był opublikowany artykuł dotyczący możliwego mechanizmu efektywnego procesu PN/A w hybrydowych bioreaktorach IFAS (Trojanowicz i in., 2021). Postawione w nim hipotezy badawcze, poparte wstępnymi analizami teoretycznymi i dowodami z badań empirycznych wymagają dodatkowej weryfikacji. Właściwym narzędziem do zastosowania w tym celu jest systematyczna analiza teoretyczna, wykorzystująca opisaną wcześniej metodę, opartą na połączeniu symulacji numerycznych z modelowaniem powierzchni odpowiedzi (RSM) (Trojanowicz i Plaza, 2021). W jej wyniku zostaną znalezione odpowiednie wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A w bioreaktorze hybrydowym IFAS oraz zidentyfikowane interakcje pomiędzy nimi.

Badania opisane w niniejszej pracy są w pełni komplementarne z prowadzonymi przez 7 lat badaniami autora pracy i stanowią ich wartościowe uzupełnienie (Trojanowicz i in., 2016; Trojanowicz i in., 2019; Trojanowicz i Plaza, 2021; Trojanowicz i in., 2021; Trojanowicz i in., 2022).

Tematyka czysto mechanistycznego modelowania matematycznego oraz tworzenia modeli empirycznych czy też tak jak w przedstawionym przypadku pseudo-empirycznych jest również spójna z zasygnalizowaną wcześniej koncepcją „inteligentnego wytwarzania” („Przemysł 4.0”). Analiza procesu PN/A z wykorzystaniem modeli matematycznych może istotnie przyczynić się do zwiększenia jego niezawodności poprzez identyfikację odpowiednich oraz krytycznych zakresów wartości parametrów technologicznych, przewidywania oraz przeciwdziałania problemom technologicznym oraz optymalizację procesu. Być może przedstawiony sposób analizy procesu technologicznego stanie się przyczynkiem do stworzenia nadrzędnych systemów sterowania opartych na tworzonych w sposób zautomatyzowany empirycznych lub pseudoempirycznych modelach matematycznych tych procesów. Istnieje również duże prawdopodobieństwo praktycznego zastosowania uzyskanych wyników w trakcie doświadczalnych badań optymalizacyjnych procesu autotroficznej deamonifikacji w bioreaktorach typu IFAS, co jest konieczne przed ich wdrożeniem w pełnej skali technicznej, będącym ostatecznym celem aktywności naukowców i inżynierów w tym obszarze.

2.4. Koncepcja metodyczna i układ pracy

W pracy przedstawiono zarówno kontekst oraz siły napędowe rozwoju innowacji, jaką jest technologia autotroficznej deamonifikacji (rozdział 1: część pierwsza), opis podstaw procesów częściowej nitrytacji i anammox (rozdział 3: część druga) oraz przykład praktycznego zastosowania przedstawionych informacji prowadzących do dalszego rozwoju technologii będącej przedmiotem badań (rozdział 7 i 8: część trzecia). Przedstawiony stan wiedzy dotyczący autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków (rozdziały 3–5) znalazł swoje odzwierciedlenie w strukturze i wartościach parametrów modelu matematycznego procesów PN/A w bioreaktorze hybrydowym IFAS (rozdział 6). Następnie model matematyczny został zastosowany, w sposób metodyczny, do znalezienia najlepszych wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A, prowadzących do osiągnięcia efektywności i wydajności procesu, porównywalnych z obserwowanymi obecnie, w konwencjonalnych bioreaktorach do usuwania azotu ze ścieków miejskich (rozdziały 7 i 8). Otrzymane wyniki odniesiono do wniosków dotyczących możliwości aplikacji procesu PN/A w pełnej skali technicznej, formułowanych przez wiodące grupy badawcze (rozdział 8.2.6). Całość kończy podsumowanie rezultatów badań własnych w kontekście dalszego rozwoju technologii PN/A wraz z wnioskami końcowymi oraz propozycją dalszych kierunków badań (rozdział 9).

2.5. Zakres badań własnych

Badania własne, mające na celu wyznaczenie wartości wybranych parametrów technologicznych procesów częściowej nitrytacji/anammox w bioreaktorze hybrydowym IFAS, objęły swoim zakresem następujące obszary:

- Poszerzenie modelu własnego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) (Trojanowicz i in., 2019) o procesy wzrostu i obumierania, powiązane współczynnikami stechiometrycznymi z kinetyką przemian substratów w produkty właściwe dla biomasy rozwijającej się w formie osadu czynnego, w bioreaktorach autotroficznej deamonifikacji ścieków.
- Konfigurację poszerzonego modelu matematycznego PN/A w programie komputerowym „Aquasim2.1f” w celu zbudowania modelu matematycznego bioreaktora hybrydowego typu IFAS (ang. *integrated fixed film activated sludge system*), o pełnym wymieszaniu, przepływie ciągłym i przerywanym napowietrzaniu.
- Kalibrację modelu matematycznego procesów PN/A w bioreaktorze IFAS z użyciem danych empirycznych uzyskanych przez autora podczas prac badawczych w ramach projektu „The Potential of Innovative Technologies to Improve Sustainability of Sewage Treatment Plants – Pioneer STP (Królewski Instytut Technologii – KTH – Sztokholm, Szwecja, 25 lipca 2018–28 września 2018)”.
- Walidację modelu z zastosowaniem niezależnego zbioru danych z badań empirycznych uzyskanych w ramach projektu „The Potential of Innovative Technologies to Improve Sustainability of Sewage Treatment Plants – Pioneer STP (Królewski Instytut Technologii – KTH – Sztokholm, Szwecja, 25 lipca 2018–28 września 2018)”.
- Znalezienie odpowiednich wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A: początkowego stężenia osadu czynnego, wieku osadu czynnego, hydraulicznego czasu zatrzymania (powiązanego z objętościowym natężeniem dopływu ścieków do bioreaktora i obciążeniem bioreaktora ładunkiem azotu) w bioreaktorze IFAS, w odniesieniu do efektywności i wydajności procesu, z użyciem metody łączącej modelowanie powierzchni odpowiedzi (RSM) i symulacje numeryczne, prowadzone z zastosowaniem zwalidowanego modelu matematycznego procesów PN/A w hybrydowym bioreaktorze IFAS.
- Weryfikację wyznaczonych, najlepszych wartości parametrów technologicznych procesów PN/A w bioreaktorze IFAS z zastosowaniem zwalidowanego modelu matematycznego procesów PN/A w hybrydowym bioreaktorze IFAS.

- Odniesienie uzyskanych wyników do wniosków przedstawianych na podstawie badań empirycznych i teoretycznych przez wiodące grupy badawcze w przedmiotowym zakresie.

Wszystkie etapy badań miały na celu uzyskanie wyników umożliwiających weryfikację postawionej tezy głównej i tez cząstkowych.

Część druga

STAN WIEDZY

3. PRAKTYCZNE ASPEKTY FIZJOLOGII I EKOLOGII MIKROORGANIZMÓW PROCESÓW CZĘŚCIOWEJ NITRYTACJI I ANAMMOX (PN/A)

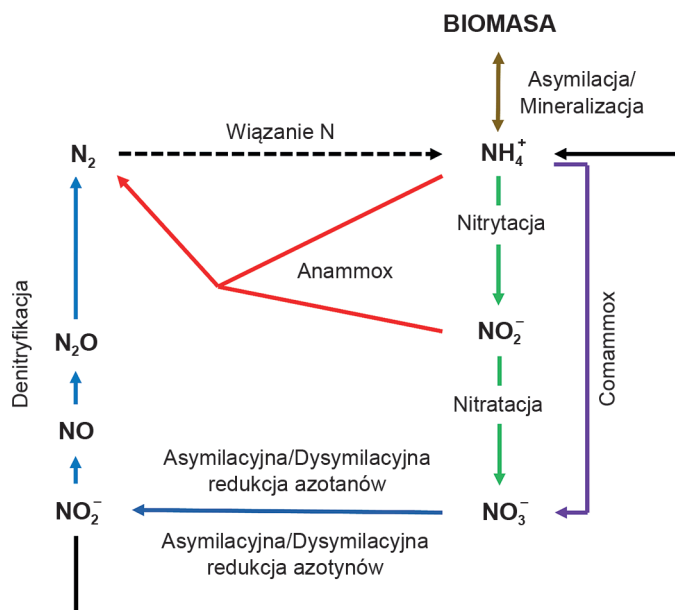
3.1. Postęp technologii usuwania azotu ze ścieków – wypadkowa badań podstawowych oraz prac badawczo-rozwojowych

Stosowane technologie biologicznego usuwania azotu ze ścieków wykorzystują naturalne procesy występujące w przyrodzie, znane z cyklu biogeochemicznego azotu. Intensyfikuje się je w specjalnie skonstruowanych do tego celu bioreaktorach. Dzięki temu procesy usuwania azotu w nowoczesnych oczyszczalniach ścieków mają wysoką wydajność i efektywność. Optymalizacja procesów eliminacji azotu ze ścieków, sterowanie nimi i pogłębione zrozumienie, mające praktyczne zastosowanie w biotechnologii środowiskowej, bazują na ich matematycznym opisie. Jest to możliwe dzięki danym i wnioskom pochodzącym zarówno z prac badawczo-rozwojowych w zakresie nowych technologii usuwania azotu ze ścieków, jak i z badań podstawowych w dziedzinach mikrobiologii, biochemii i ekologii mikroorganizmów.

W odniesieniu do aktualnego stanu wiedzy klasycznie prezentowany w podręcznikach cykl obiegu azotu w przyrodzie musi ulec znaczącemu poszerzeniu. Do postępu w tej dziedzinie przyczyniły się badania dotyczące odkrytego w 1989 roku procesu beztlenowego utleniania azotu amonowego (ang. *anaerobic ammonium oxidation* – ANAMMOX (Mulder i in., 1995; Remy i in., 2016), a także jego praktycznego zastosowania w innowacyjnej technologii oczyszczania ścieków (Mulder, 1989; Jetten i in., 1997; Strous i in., 1997). Analizy procesów nitryfikacji mające na celu uzyskanie odpowiedzi, między innymi na pytanie „w jakich warunkach eksploatacji bioreaktorów PN/A do usuwania azotu z głównego strumienia ścieków możliwe jest skuteczne hamowanie procesu utleniania azotynów do azotanów (nitratacji)?”, doprowadziły do kolejnego ważnego odkrycia. Mianowicie, zidentyfikowano proces utleniania azotu amonowego bezpośrednio do azotu azotanowego (ang. *complete ammonium oxidation*, COMAMMOX) (van Kessel i in., 2015). Był to kolejny przełom rzutujący mocno na nasze zrozumienie, w jakich przemianach mogą brać udział związki azotu w przyrodzie i jak duża jest różnorodność mikroorganizmów odpowiedzialnych za ich przebieg. Zainteresowanie naukowców i inżynierów zajmujących się rozwojem procesu autotroficznej deamonifikacji

ścieków głównego strumienia budzą również procesy częściowej, dysymilacyjnej redukcji azotanów do amoniaku (ang. *partial dissimilatory nitrate reduction to ammonia*, pDNRA), która pozwolić może na wzrost efektywności usuwania azotu w wyniku częściowej nitrytacji/anammox, ale również prowadzi do kolejnych innowacji technologicznych (Castro-Barros i in., 2017; Cao i in., 2017). Niezwykle interesująca jest także wiedza z zakresu fizjologii bakterii anammox i odkrycie, że w określonych warunkach środowiskowych potrafią one wykorzystywać do wzrostu związki węgla organicznego (Winkler i in., 2012). Ciągłe poszerzany stan wiedzy dotyczącej systematyki mikroorganizmów biorących udział w przemianach azotu w przyrodzie, będący pochodną zastosowania molekularnych technik analitycznych (ang. *quantitative polymerase chain reaction* ‘qPCR’, ang. *fluorescent in situ hybridization* ‘FISH’), prowadzi do wniosku, że nasze zrozumienie różnorodności rodzajów i szczepów bakterii biorących udział w tych procesach oraz ich fizjologii właściwie dopiero się rozpoczyna. Rozwój technologii autotroficznej demamonifikacji, w szczególności stosowanej do usuwania azotu z głównego strumienia ścieków, wymaga bez wątpienia realizacji projektów badawczych w zakresie badań podstawowych, jak i aplikacyjnych (technicznych) oraz ścisłej współpracy pomiędzy naukowcami z różnych dziedzin nauk technicznych i przyrodniczych oraz praktykami z obszaru inżynierii środowiska.

Na ilustracji 3.1 przedstawiono schematycznie kluczowe procesy biogeochemicznego cyklu azotu w przyrodzie według aktualnego stanu wiedzy.



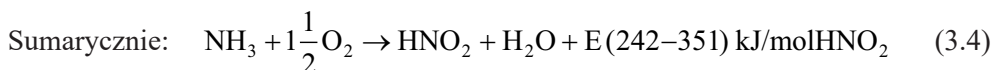
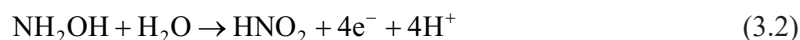
II. 3.1. Cykl biogeochemiczny azotu według aktualnego stanu wiedzy (opracowanie własne na podstawie Daims i in., 2016)

3.2. Podstawy procesów częściowej nitrytacji i anammox

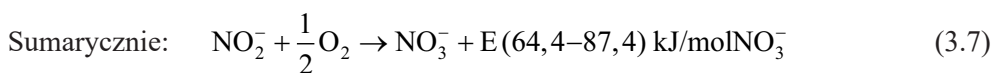
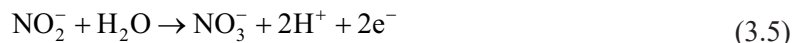
3.2.1. Częściowa nitrytacja

Nitryfikacją nazywamy utlenianie amoniaku (NH_3) do azotanów (NO_3^-), w którym tlen jest akceptorem elektronów (tlenowe utlenianie amoniaku do azotanów). Najczęściej nitryfikację rozumie się jako dwuetapowy proces zachodzący w komórkach dwóch rodzajów chemolitoautotroficznych bakterii.

W pierwszym etapie amoniak (NH_3) utleniany jest do kwasu azotowego (III) (kwasu azotawego, HNO_2) przez bakterie utleniające amoniak (ang. *ammonium oxidizing bacteria*, AOB) (X_{AOB}). Ten etap nazywany jest **nitrytacją**. Przemiana amoniaku do azotynów w komórkach bakterii AOB zachodzi poprzez etap pośredni (3.1), w którym amoniak (NH_3) utleniany jest do hydroksyloaminy (NH_2OH). Dopiero w kolejnej fazie (3.2) zachodzi utlenianie hydroksyloaminy (NH_2OH) do kwasu azotawego (HNO_2). Źródłem tlenu w tej reakcji jest molekula wody (H_2O). Elektrony pochodzące z procesu utleniania hydroksyloaminy zasilają łańcuch oddechowy. Dwa elektrony oraz protony są przekształcane w wodę, która następnie uczestniczy w utlenianiu amoniaku do hydroksyloaminy. Dwa pozostałe natomiast zużywane są do wygenerowania NADH, czyli pośrednio w syntezie biomasy. Pierwszą reakcję (3.1) katalizuje monoooksygenaza amonowa (AMO) zlokalizowana w błonie komórkowej. Natomiast w drugiej reakcji (3.2) uczestniczy oksydoreduktaza hydroksyloaminy (HAO) znajdująca się w peryplazmie (Daims i in., 2016; Miksch i in., 2000; Kovalchuk, Stephen, 2001).



W drugim etapie kwas azotawy (HNO_2) jest utleniany do azotanów (NO_3^-) przez bakterie utleniające azotyny (ang. *nitrite oxidizing bacteria* – NOB). Przemiana ta określana jest mianem **nitratacji**. Reakcja (3.5) jest katalizowana przez oksydoreduktazę azotynową (NXR) zlokalizowaną głównie w błonie komórkowej (z podjednostkami w peryplazmie i cytoplazmie). Dwa elektrony uwolnione podczas procesu utleniania azotynu przekazywane są do łańcucha oddechowego, a następnie wraz z protonami zostają przekształcone do wody (3.6) (Miksch i in., 2000; Kovalchuk, Stephen, 2001).



Dwa główne rodzaje bakterii AOB to *Nitrosomonas* i *Nitrospira*. Obok nich wyróżniane są rodzaje *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* i *Nitrosovibrio* (Miksch i in., 2000; Kovalchuk G.A. i Stephen J.R., 2001).

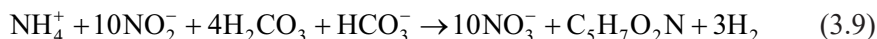
Zidentyfikowane w środowisku naturalnym oraz w systemach inżynieryjnych (oczyszczalnie ścieków, systemy wodociągowe, biofiltry) bakterie NOB należą do rodzajów: *Nitrobacter*, *Nitrotoga*, *Nitrococcus*, *Nitrospira*, *Nitrospina*, *Nitrolancea* i *Candidatus Nitromaritima* (Miksch i in., 2000; Daims i in., 2016; Spieck i Lipski, 2011; Kovalchuk i Stephen, 2001).

Opisane powyżej przemiany są źródłem energii (E) magazynowanej w ATP i wykorzystywanej do przyrostu komórek bakterii. W reakcjach anabolicznych asymilowany jest obecny w środowisku węgiel nieorganiczny, głównie w postaci wodorowęglanów (HCO_3^-) oraz azot amonowy (N-NH_4) i azotynowy (N-NO_2). Reakcję wzrostu bakterii AOB i NOB można wyrazić za pomocą poniższych równań chemicznych (Miksch i in., 2000):

– AOB



– NOB



gdzie:

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ – stechiometryczny wzór opisujący skład komórki bakterii.

Z równań (3.4) i (3.7) wynika, że zapotrzebowanie na tlen w procesach nitryfikacji i nitratacji wynosi odpowiednio 3,43 gO_2/gN i 1,14 gO_2/gN .

Nitryfikacja może być również heterotroficzna, chociaż nie jest to proces wykorzystywany w biotechnologii oczyszczania ścieków. Często wymienianą grupą heterotrofów zdolnych do nitryfikacji jest *Thiosphaera pantotropha*, a obok niej bakterie metanotroficzne, które są zdolne do utleniania metanu (CH_4) (Miksch i in., 2000).

Jak wcześniej wspomniano, w przyrodzie występują również mikroorganizmy zdolne do całkowitego utleniania azotu amonowego do azotanów (COMAMMOX). Bakterie commamox należą do rodzaju *Nitrospira*, co było zaskakującym odkryciem (Koch i in., 2019). Bakterie *Nitrospira* są zdolne do utleniania azotu azotynowego, całkowitej nitryfikacji z poziomu azotu amonowego, ale również utlenia-

nia wodoru i mrówczanów (Koch i in., 2019). W ich komórkach zidentyfikowano wszystkie enzymy biorące udział w dwóch etapach nityfikacji: monoooksygenazę amonową (AMO), dehydrogenazę hydroksyloaminy (HAO) oraz oksydoreduktazę azotynową (NXR) (Daims i in., 2016, Koch i in., 2019).

Przez **częściową nitytację** (ang. *partial nitrification*, PN) (rzadziej występującą w literaturze jako częściowa nityfikacja z racji tego, że związana jest jedynie z jej pierwszym etapem) rozumie się proces utleniania części obecnego w roztworze amoniaku do azotynów. Pochodzące z tego procesu jony amonowe (NH_4^+) i azotynowe (NO_2^-) stanowią podstawowe substraty reakcji katabolicznych w komórkach bakterii anammox (Van Hulle et al., 2005; Kartal i in., 2012). Natomiast **nitratacja** i proces całkowitego utleniania amonu do azotanów (**comammox**) są niepożądane w bioreaktorach PN/A. W warunkach niedoboru związków organicznych węgla prowadzą one do akumulacji azotanów (NO_3^-) w bioreaktorze, a więc również w strumieniu ścieków oczyszczonych. Zmniejsza to efektywność procesu autotroficznej deamonifikacji.

Bakterie utleniające związki chemiczne azotu rozwijają się przy optymalnym, lekko zasadowym odczynie pH (7,2–8,2) oraz w zakresie temperatur od około 25 do 35°C (Van Hulle, 2005). W tabeli 3.1 przedstawiono zakresy wartości podstawowych parametrów fizjologicznych i kinetycznych bakterii AOB i NOB. Publikowane wartości tych parametrów charakteryzują się dużą zmiennością, ponieważ są zależne od warunków prowadzenia procesu, takich jak stężenie substratów w ściekach dopływających do bioreaktora oraz w bioreaktorze, temperatury (T) i odczynu pH.

Tabela 3.1

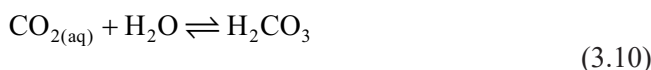
Typowe zakresy wartości parametrów fizjologii wzrostu bakterii AOB i NOB
(Van Hulle, 2005; Kaelin i in., 2009)

Lp.	Parametr	Jednostka	X_{AOB}	X_{NOB}
1	Maksymalna właściwa szybkość wzrostu (μ_{max})	[d ⁻¹]	0,3–2,2	0,2–2,5
2	Współczynnik wydajności przemian azotu (Y)	[g _{s.m.o.} /gN]	0,04–0,13	0,02–0,08
3	Stała nasycenia dla azotu amonowego ($K_{\text{N-NH}_4}$)	[mgN-NH ₄ /l]	0,06–27,5	n.d.
4	Stała nasycenia dla azotu azotanowego ($K_{\text{N-NO}_2}$)	[mgN-NO ₂ /l]	n.d.	0,1–15
5	Stała nasycenia dla tlenu (K_{O_2})	[mgO ₂ /l]	0,03–1,3	0,3–2,5
6	Zakres temperatury wzrostu (T)	[°C]	4–42	4–46
7	Zakres pH	[–]	4,5–8,5	4,5–9
8	Czas podwojenia (t)	[d]	0,32–2,31	0,28–3,5

Do podstawowych substratów wykorzystywanych do wzrostu przez bakterie AOB i NOB należą nieorganiczne związki azotu (odpowiednio azot amonowy N-NH_4^+ i azot azotynowy N-NO_2^-), a obok nich tlen (O_2) i dwutlenek węgla (CO_2)

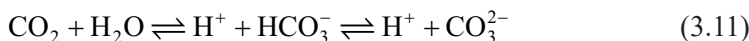
rozpuszczone w roztworach wodnych. Forma w jakiej występuje N-NH₄⁺, N-NO₂⁻ oraz CO₂ w roztworach wodnych zależy od odczynu pH oraz temperatury (*T*), ponieważ stężenie kationów wodorowych (H⁺) oraz temperatura wpływa na równowagę chemiczną pomiędzy formami wolnymi (NH₃, HNO₂, CO₂, H₂CO₃) a zjonizowanymi (NH₄⁺, NO₂⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻) wymienionych związków chemicznych. Do wzrostu mikroorganizmów potrzebne są również mikro- i makroelementy, takie jak: Na⁺, Mg⁺, K⁺, Mn²⁺, BO₃³⁻, Zn²⁺, Fe²⁺, MoO₄⁺, Cu²⁺, Co²⁺ (Spieck, Lipski, 2011).

Dwutlenek węgla (CO₂) rozpuszczony w wodzie jest słabym kwasem i ulega przemianie do kwasu węglowego (H₂CO₃). Równowaga pomiędzy jego niezjonizowanymi formami jest następująca:



$$K = 2 \times 10^{-3} \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

Zjonizowane formy dwutlenku węgla (CO₂): jon wodorowęglanowy (HCO₃⁻) i jon węglanowy (CO₃²⁻) zwiększają jego rozpuszczalność w roztworach wodnych i pozostają w następującej równowadze:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4,45 \times 10^{-7}, \quad \text{p}K_{a1} = 6,35 \quad (T = 25^\circ\text{C}) \quad (3.12)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]} = 4,69 \times 10^{-11}, \quad \text{p}K_{a2} = 10,33 \quad (T = 25^\circ\text{C}) \quad (3.13)$$

Wynika z tego, że w zakresach wartości pH, jakie występują w naturalnych wodach, dominującą formą są jony wodorowęglanowe (HCO₃⁻). Obniżanie pH poniżej wartości 6,35 skutkuje przesunięciem równowagi chemicznej w stronę formy wolnej dwutlenku węgla (CO₂), natomiast wzrost wartości pH powyżej 10,33 powoduje dominację węglanów (CO₃²⁻) (Manahan, 2000).

Wolny amoniak (NH₃) oraz wolny kwas azotawy (HNO₂) pozostają w roztworach wodnych w równowadze z ich formami zjonizowanymi, odpowiednio jodem amonowym (NH₄⁺) oraz jodem azotynowym (NO₂⁻), co przedstawiono poniżej w formie równań dysocjacji:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,946 \times 10^{-5} \quad (T = 25^\circ\text{C}) \quad (3.15)$$



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 1,781 \times 10^{-2} \quad (T = 25^\circ C) \quad (3.17)$$

Całkowity azot amonowy (ang. *total ammonia nitrogen*, TAN) oraz całkowity azot azotynowy (ang. *total nitrite nitrogen*, TNO₂) definiuje się jako:

$$TAN = NH_3 + NH_4^+ \quad (3.18)$$

$$TNO_2 = HNO_2 + NO_2^- \quad (3.19)$$

Na tej podstawie można obliczyć stężenia wolnego amoniaku (C_{NH_3}) i wolnego kwasu azotowego (C_{HNO_2}) z następujących równań:

$$C_{NH_3} = \frac{C_{TAN}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_a^{NH_3}}} \quad (3.20)$$

$$C_{HNO_2} = \frac{C_{TNO_2}}{1 + \frac{K_a^{HNO_2}}{10^{-pH}}} \quad (3.21)$$

Ponadto, korzystając z zależności pomiędzy stałą równowagi K a temperaturą (T) zaproponowaną przez Anthonisen i in. (1976) (równania 3.22 i 3.23), można obliczyć wpływ T (w Kelwinach) na stężenia wolnych form azotu amonowego i azotynowego (obliczanych z formuł 3.20 i 3.21):

$$K_a^{NH_3} = e^{\left(\frac{-6344}{T+273}\right)} \quad (3.22)$$

$$K_a^{HNO_2} = e^{\left(\frac{-2300}{T+273}\right)} \quad (3.23)$$

Wolny amoniak (NH_3) i wolny kwas azotowy (III) (HNO_2) należą do podstawowych inhibitorów procesu wzrostu bakterii AOB i NOB. Jest to bardzo ważna informacja, ponieważ wymienione związki chemiczne są zarówno głównymi substratami, jak i inhibitorami procesów nitrytacji i nitratacji. Zależy to tylko od poziomu ich stężeń, na które wpływ mają czynniki środowiskowe (pH, T). Związkami hamującymi nitryfikację są również fosforany (PO_4^{3-}), siarkowodór (H_2S) oraz lotne kwasy tłuszczowe (LKT) (Van Hulle, 2005).

3.2.2. Anammox

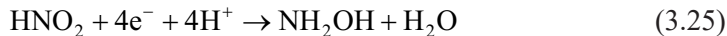
Procesem **anammox** nazywamy beztlenowe utlenianie amoniaku (NH_3) do azotu cząsteczkowego (N_2) z jednoczesną redukcją azotynów (NO_2^-) (ang. *anaerobic ammonium oxidation*, ANAMMOX). Proces ten jest autotroficzny, dlatego obok amoniaku (NH_3) i azotynów (NO_2^-) (których przemiany są źródłem energii), bakterie w komórkach, w których ten proces zachodzi, zużywają również (w procesach anabolicznych) związki chemiczne węgla nieorganicznego – głównie wodorowęglany (HCO_3^-). Proces anammox zachodzi w komórkach chemolitoautotroficznych bakterii anammox (X_{AN}) (Kartal i in., 2012; Van Hulle, 2005).

Sumaryczny zapis reakcji chemicznej prowadzącej do utlenienia amoniaku azotynami, związanej z generowaniem energii ma postać:



Proces ten jest wieloetapowy i nadal pozostaje nie do końca poznany. W 1997 roku Van de Graaf i współpracownicy (Van de Graaf i in., 1997) zaproponowali wyjaśnienie przebiegu procesu redukcji azotynów amoniakiem w trzech etapach:

- redukcja azotynów do hydroksyloaminy (enzym redukujący azotyny – oksydoreduktaza hydroksyloaminy HAO),



- reakcja amonu z hydroksyloaminą prowadzącą do syntezy hydrazyny (nieznany enzym hydrolizujący hydroksyloaminę – syntaza hydrazyny),

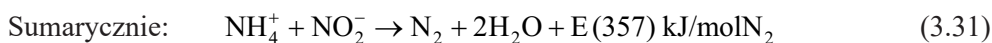
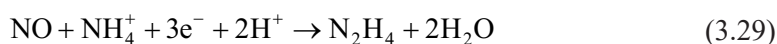
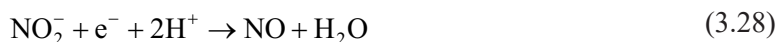


- utleniania hydrazyny do azotu cząsteczkowego z wydzieleniem czterech elektronów zużywanych do redukcji azotynów w reakcji (3.25) (oksydoreduktaza hydrazyny HZO).

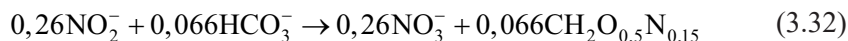


Jednak w toku dalszych badań w komórkach bakterii anammox nie wykazano obecności hydroksyloaminy ani hydrazyny. Wskazywało to, że powyższy opis procesu anammox, pomimo że logiczny, prawdopodobnie nie jest w pełni poprawny. Analiza genomu *Kuenenia stuttgartiensis* przeprowadzona przez Strous i in. (2006) to potwierdziła. Wykazano brak genów kodujących biosyntezę oksydoreduktazy hydroksyloaminy (HAO). Świadczyło to, że produktem pośrednim redukcji azotynów nie jest hydroksyloamina (NH_2OH). Jednocześnie znaleziono sekwencję kodu genetycznego oksydoreduktazy tlenku azotu (NO) (reduktazę azotynową). Sugerowało to, że hydrazyna syntezowana jest właśnie z tlenku azotu (II), a nie jak wcześniej przypuszczano z hydroksyloaminy. W postulowanym przez Strous i in. (2006) przebiegu procesu anammox, w pierwszym etapie azotyn (NO_2^-) jest redukowany

do tlenku azotu (NO) z udziałem reduktazy azotynowej (NirS) (3.28). Następnie reakcja amonu (NH_4^+) z tlenkiem azotu (NO) prowadzi do syntezy hydrazyny (N_2H_2), zakładając katalizowanie syntazą hydrazyny (HZZ) (3.29). W ostatnim etapie hydrazyna utleniana jest przy udziale dehydrogenazy hydrazyny (HDH) do cząsteczki diazotu (N_2) oraz z uwolnieniem czterech elektronów (3.30) (Kartal i in. 2012; Van Hulle, 2005).

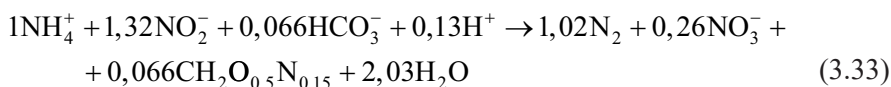


Reakcję wzrostu bakterii AnAOB, podczas którego asymilowany jest rozpuszczony w wodzie dwutlenek węgla w formie wodorowęglanów (HCO_3^-), można wyrazić za pomocą ogólnego równania chemicznego (Kartal i in., 2012):



Należy w tym miejscu zwrócić uwagę, że azotyny (NO_2^-) są w tym procesie wykorzystywane do redukcji nieorganicznych związków węgla, z którego syntezowana jest biomasa, a produktem tych przemian są azotany (NO_3^-).

Biorąc pod uwagę zarówno przemiany kataboliczne, opisane równaniem (3.31) oraz anaboliczne (3.32), sumaryczną stechiometrię procesu anammox opisuje się za pomocą następującego równania:



Wynika z niego, że w trakcie przebiegu procesu anammox tworzone są zawsze azotany w stosunku masowym azotu azotanowego wytworzonego ($\text{N-NO}_{3\text{prod.}}$) do azotu amonowego ($\text{N-NH}_{4\text{us.}}$), usuniętego w tym procesie ($\text{N-NO}_{3\text{prod.}}/\text{N-NH}_{4\text{us.}}$), wynoszącym około 0,11.

Bakterie anammox zostały zidentyfikowane w 1996 roku (Mulder i in., 1995; Ven der Graaf, 1996). Należą do typu *Planctomycetes* (Kartal i in., 2012), które charakteryzują się złożoną budową prokariotycznej komórki. W szczególności w komórkach anammox znajdują się organelle zwane anammokosomami (ang. *anammoxosome*), zajmujące ich dużą część (50–70%) (Kartal i in., 2012). Charakteryzują się one bardzo gęstą błoną komórkową oddzielającą je od cytoplazmy, zbudowaną z lipidów o złożonej, „drabinkowej” strukturze. W anammokosomach

przebiegają opisane wcześniej procesy metaboliczne związane z beztlenowym utlenianiem azotu amonowego. Badania wykazują wszechobecność bakterii anammox w środowisku wodnym i glebowym. Uważa się, że około połowa (50%) azotu cząsteczkowego (N_2) obecnego w atmosferze jest produktem procesu anammox. Zidentyfikowane do tej pory gatunki należą do rzędu *Brocadiales* i zostały podzielone na pięć rodzajów: *Kuenenia*, *Brocadia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* (wszystkie wyizolowane z osadu czynnego) oraz *Scalindua* (wyizolowana z środowiska morskiego i śluzkowodnego oraz ścieków miejskich).

Wartości podstawowych parametrów fizjologicznych i kinetycznych bakterii anammox (AnAOB) przedstawiono w tabeli 3.2.

Tabela 3.2

Zakresy wartości parametrów fizjologicznych i kinetycznych bakterii AnAOB (za Kartal i in., 2012)

Lp.	Parametr	Jednostka	<i>Brocardia (B.) anammoxidans</i>	<i>B. sinica</i>	<i>Kuenenia stuttgartiensis</i>
1	Maksymalna właściwa szybkość wzrostu (μ_{max})	[d ⁻¹]	0,0648	0,0984	0,0624–0,084
2	Współczynnik wydajności przemian azotu (<i>Y</i>)	[g/gN]	0,16	0,014	b.d.
3	Stała nasycenia dla azotu amonowego (K_{N-NH_4})	[mgN-NH ₄ /l]	< 0,07	0,392	b.d.
4	Stała nasycenia dla azotu azotanowego (K_{N-NO_2})	[mgN-NO ₂ /l]	< 0,07	1,2	0,003–0,042
5	Czas podwojenia (τ)	[d]	10,7	7,0	8–11
6	Zakres temperatury wzrostu (<i>T</i>)	[°C]	20–43	25–45	25–37
7	Zakres pH	[–]	6,7–8,3	7,0–8,8	6,5–9,0
	Źródło:		Strous i in. (1997, 1998, 1999b), Jetten i in. (2005)	Oshiki i in. (2011)	Egli i in. (2001), van der Star i in. (2008a, b)

Głównymi substratami bakterii anammox są: amoniak (NH_3), azotyny (NO_2^-) oraz związki chemiczne nieorganicznego węgla, głównie wodorowęglany (HCO_3^-). Podłoża wzrostowe kultur anammox zawierają również mikro- i makroelementy, takie jak: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , MoO_4^- , Ni^{2+} , SeO_4^- , BO_4^{3-} (Van der Graaf i in., 1996; Egli i in., 2001; Van Der Berg i in., 2016; Ni, Zhan, 2013). Van der Graaf i in. (1996) zaobserwowali aktywujący wpływ na wzrost bakterii anammox siarczoków i siarki (1–5 mM), siarczynów i tiosiarczanów (1 mM).

Inhibujący wpływ na wzrost bakterii anammox mają wolny amoniak (NH_3) i wolny kwas azotawy (HNO_2) (Cema i in., 2013; Jaroszynski i in., 2011). Bardzo mocnym supresorem procesu anammox jest tlen (O_2), który całkowicie hamuje

wzrost biomasy anammox w stężeniu powyżej 0,01 mgO₂/l (Van Hulle, 2005). Octany, pirogroniany, mrówczany oraz glukoza, cysteina i hydroksyloamina obniżały aktywność bakterii anammox od -11% do -28%. Mocne działanie hamujące aktywność anammox miały również fosforany (5–50 mM) (Van der Graff i in., 1996). Do inhibitorów anammox należą również: alkohole, aldehydy, fenole i antybiotyki (Jin i in., 2012). Supresję wzrostu AnAOB może powodować również zasolenie. Inhibicja solami zależy od rodzaju soli oraz jej stężenia (z reguły współczynnik IC50 dla nietoksycznych soli odnosi się do stężeń powyżej 10 mg/l, (Jin i in., 2012; Dapena Mora i in., 2007)). Zaobserwowano również adaptację bakterii anammox do wzrostu zasolenia (Kartal i in., 2006). Dapena Mora i in. (2007) podaje, że siarczki przy stężeniach powyżej 5 mM zatrzymywały metabolizm anammox. Również metale ciężkie mogą powodować inhibicję tego procesu (Jin i in., 2012; Jetten i in., 1998).

Interesującym faktem jest to, że bakterie anammox nie są obligatoryjnymi autotrofami. W ich komórkach mogą zachodzić procesy charakterystyczne dla bakterii heterotroficznych. Potwierdzono, że mogą one wykorzystywać jako donory elektronów lotne kwasy tłuszczowe (LKT) (kwas mrówkowy (HCOOH), octowy (CH₃COOH), propionowy (CH₃CH₂COOH), metanol (CH₃OH), metylo- (CH₃NH₂) i dimetyloaminę ((CH₃)₂NH). Akceptorem elektronów w tych procesach mogą być także azotany (NO₃⁻). Możliwa jest wówczas ich pełna redukcja do azotu cząsteczkowego (N₂), czyli w komórkach bakterii anammox może zachodzić proces denitryfikacji. Innymi akceptorami elektronów przy heterotroficznym metabolizmie bakterii AnAOB mogą być jony żelazowe (Fe³⁺), dwutlenek manganu (MnO₂), a nawet tlen (O₂) (Kartal i in., 2012; Winkler i in. 2012). Azotany (NO₃⁻) mogą również zostać częściowo lub w pełni zredukowane do azotynów (NO₂⁻) w procesie dysymilacyjnej redukcji azotanów do amoniaku (ang. *dissimilatory nitrite reduction to ammonia*, DNRA). W ten sposób możliwe jest dostarczenie jednego z podstawowych substratów w procesie anammox, którego niedobór jest dość powszechnym czynnikiem limitującym (Castro-Barros i in., 2017). Wykazano, że donorem elektronów w tym procesie może być rozpuszczony w ściekach metan oraz siarczki (Zhang i in., 2019; Li i in., 2021).

3.3. Ekologia bioreaktora PN/A

W systemie autotroficznej deamonifikacji, w związku ze złożonością przebiegających równolegle obok siebie procesów biochemicznych, niezwykle ważne jest zrozumienie powiązań ekologicznych pomiędzy biocenozą (czynnikami biotycznymi) i biotopem (czynnikami fizycznymi i chemicznymi) reaktora. Umożliwia to sterowanie wybranymi procesami, w tym ustalanie ich przebiegu w kierunku założonym i pożądanym. W przypadku deamonifikacji właściwymi przemianami, których

efektywność i wydajność chcemy maksymalizować są częściowa nitrytacja oraz anammox. Jednocześnie staramy się hamować aktywność bakterii NOB, których wzrost związany jest z konkurencyjnym względem anammox procesem utleniania azotynów do azotanów.

Najważniejszym czynnikiem biotycznym wpływającym na przebieg deamonifikacji jest ekologiczna struktura populacji mikroorganizmów w błonie biologicznej. Do czynników abiotycznych, których nie można pominąć, analizując przebieg procesów częściowej nitrytacji i anammox, zaliczamy: temperaturę (T), stężenie głównych substratów procesu anammox – azotu amonowego (N-NH_4^+) i azotu azotynowego (N-NO_2^-), stężenie tlenu rozpuszczonego (DO), stężenie materii organicznej (ChZT), zasadowość (ALK) i stężenie węgla nieorganicznego, odczyn pH.

Bakterie anammox charakteryzują się niską maksymalną szybkością wzrostu (tabela 3.2). Aby ich ilość w bioreaktorze była wystarczająca do uzyskania satysfakcjonującej, z punktu widzenia technicznego i ekonomicznego, wydajności usuwania azotu ze ścieków, muszą one rozwijać się w formie utrudniającej ich wymywanie z układu oczyszczania ścieków. Ochronę taką dają błony biologiczne oraz granulowany osad czynny (będący specyficznym rodzajem bardzo gęstej błony biologicznej). Wymienione formy wzrostu bakterii spotykane są w większości bioreaktorów, w których prowadzi się proces autotroficznej deamonifikacji. Z tego powodu błony biologiczne znajdują się w centrum rozważań i analiz przedstawionych w niniejszym rozdziale.

3.3.1. Biotyczne czynniki ekologiczne

Ekologiczna struktura populacji mikroorganizmów w błonie biologicznej

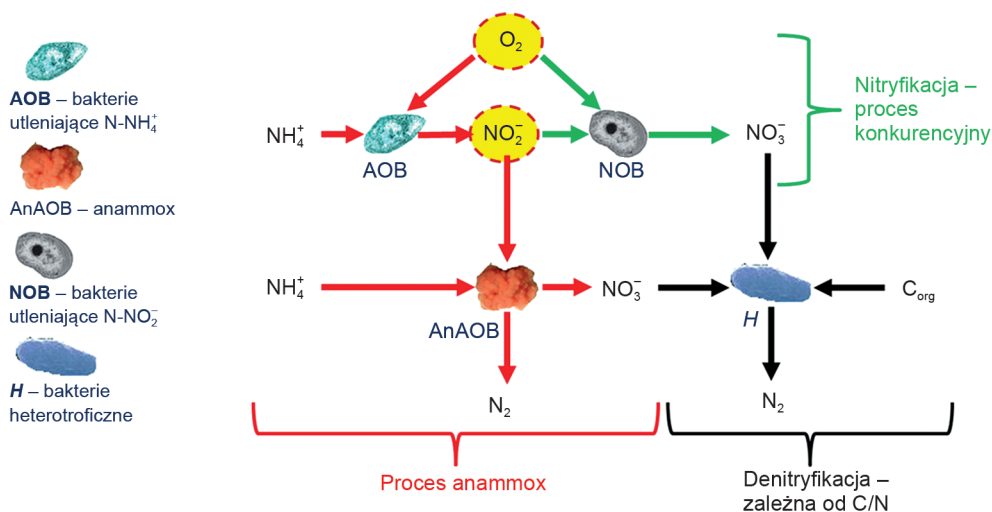
Możliwość poznania ekologicznej struktury błony biologicznej zarówno empirycznie, jak i w wyniku modelowania matematycznego jest konieczna, aby ocenić jej funkcjonowanie w odniesieniu do rodzaju i kinetyki procesów przemian biochemicznych zachodzących w jej obrębie, jak również w stosunku do procesów fizycznych i chemicznych. Przez „ekologiczną strukturę błony biologicznej” rozumie się powiązanie jej cech morfologicznych (geometrycznych i fizycznych) i przestrzennego rozłożenia w błonie biologicznej grup mikroorganizmów, zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych oraz składników abiotycznych (inertnych) (Hermanowicz, 2003).

Wysokie stężenie aktywnych bakterii utleniających amoniak (AOB) i anammox (AnAOB) w systemie autotroficznej deamonifikacji jest warunkiem koniecznym, aby proces częściowej nitrytacji – anammox (PN/A) zachodził efektywnie i wydajnie. Bakterie AOB zużywają część ładunku azotu amonowego, utleniając go i generując strumień masy azotu azotynowego, wykorzystywany z kolei przez bakterie AnAOB. Obok wymienionych powyżej grup mikroorganizmów, w bioreaktorze mogą także rozwijać się bakterie utleniające azotyny (NOB). Pomiędzy

wymienionymi gildiami mikroorganizmów zachodzą ekologiczne zależności oparte na konkurencji i komensalizmie. Bakterie NOB konkurują z bakteriami AOB o tlen, a z bakteriami anammox o azotyny, produkowanymi przez AOB. Ta ostatnia zależność mocno wpływa na efektywność procesu PN/A. Skutkiem mniejszej ilości azotu azotynowego zredukowanego przez bakterie AnAOB, w wyniku aktywności bakterii NOB, jest wyższe stężenie azotanów w bioreaktorze i niższy przyrost biomasy anammox. W warunkach prowadzenia procesu anammox, w szczególności niskiego stężenia organicznych związków węgla w stosunku do azotu (C/N), przy ograniczonym potencjale denitryfikacyjnym układu nadprodukcja i nagromadzenie azotanów obniża efektywność procesu deamonifikacji, ponieważ azotany pozostają w odpływie. Produkcja azotynów jest uważana za proces limitujący szybkość procesu PN/A („wąskie gardło” procesu PN/A), dlatego wysoka aktywność bakterii utleniających azot amonowy (AOB) jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na możliwość osiągnięcia wysokiej efektywności i wydajności procesu PN/A (Malovanyy i in. 2015; Miao i in. 2017; Lauren i in. 2019; Trojanowicz i in., 2019).

W bioreaktorze PN/A mogą rozwijać się również bakterie heterotroficzne (H). Ich obecność z jednej strony może być korzystna, gdyż posiadają zdolność usuwania, na drodze klasycznej denitryfikacji, azotanów generowanych przez bakterie AnAOB i AOB. Z drugiej strony jako grupa mikroorganizmów o wysokiej szybkości wzrostu mogą one zużywać tlen potrzebny do procesu nitrytacji, utleniając materię organiczną obecną w reaktorze i zmniejszając równocześnie potencjał denitryfikacji. Efekt ten może być widoczny szczególnie w procesach zachodzących w błonie biologicznej (Trojanowicz i in., 2017). Hoekstra i in. (2018) wskazuje, iż obecność warstwy bakterii heterotroficznych w błonie biologicznej może utrudniać supresję bakterii NOB poprzez zmianę stref, w których rozwijają się bakterie AOB i NOB. Jeżeli ich rozkład w błonie biologicznej jest podobny (nie są przestrzennie oddzielone od siebie) to znacznie trudniej jest wyeliminować z układu NOB poprzez ograniczenie dostępnego dla nich azotu azotynowego. Badania symulacyjne przeprowadzone przez Trojanowicza i in. (2017) pokazały, że wynikiem akumulacji bakterii heterotroficznych w zewnętrznych warstwach błony biologicznej był wzrost bakterii AOB i NOB w jej głębszych warstwach, w których stężenia substratów zużywanych w komórkach bakterii AOB były dalekie od optymalnych. To z kolei przekłada się na niekorzystne ograniczenie ich aktywności i przyrostu biomasy.

Skuteczna eliminacja bakterii NOB jest podstawowym czynnikiem efektywnego prowadzenia procesu PN/A zwłaszcza w warunkach dopływu do bioreaktora głównego strumienia ścieków. Z kolei wysoka wydajność procesu deamonifikacji jest uzależniona od aktywności bakterii AOB i AnAOB (związanej z ich szybkością wzrostu) oraz ich ilością w bioreaktorze (Trela i in., 2014; Malovanyy i in. 2015a, b; Plaza i in., 2016; Miao i in., 2017; Lauren i in., 2019; Hoekstra i in., 2018; Yang et al., 2017).



Il. 3.2. Schemat przedstawiający podstawowe procesy w bioreaktorach częściowej nityfikacji/anammox (PN/A), grup mikroorganizmów biorących w nich udział oraz wybranych, ekologicznych zależności pomiędzy nimi

Czynniki determinujące strukturę populacji mikroorganizmów w błonie biologicznej

Rodzaj mikroorganizmów, który będzie rozwijał się w błonie biologicznej oraz ich przestrzenna lokalizacja zależy od procesów: wbudowania komórek bakterii w błonę biologiczną lub ich przywierania na powierzchni nośnika (w fazie formowania się błony biologicznej); przyrostu i obumierania biomasy oraz odrywania błony biologicznej i jej usuwania poza system (Hermanowicz, 2003).

To, która grupa mikroorganizmów dominuje w błonie biologicznej pod względem aktywności jest uzależnione od szybkości zużycia substratów przez daną grupę bakterii (r_i). W warunkach konkurencji, frakcja mikroorganizmów, która osiąga najwyższe szybkości przemian danego substratu, o który toczy się konkurencja, będzie miała największe szanse na zdominowanie danej niszy ekologicznej, również (ale niekoniecznie) pod względem ilości biomasy.

Kinetyka przemian substratów w komórkach bakterii (r_i) jest funkcją zarówno czynników uwarunkowanych genetycznie (ang. *intrinsic parameters*), opisywanych takimi parametrami, jak: maksymalna właściwa szybkości wzrostu (μ_{\max}), stała nasycenia dla substratów (K_s), stała inhibicji (K_i), jak i czynników środowiskowych, między innymi: stężenia substratów (S_s) i inhibitorów (S_i), temperatury (T), odczynu pH. Szybkość usuwania substratów w bioreaktorze zależy również od stężenia biomasy (X_i) oraz wydajności przemian substratów w biomasę (Y_i). Zależności te przedstawia się najczęściej z wykorzystaniem teorii wzrostu bakterii Monoda (Michaelis-Menten) jako podstawy modelu opisującego szybkość przemian substratów (3.34):

$$r_i = X_i \cdot \frac{1}{Y_i} \cdot \mu_{\max,i} \cdot \prod \frac{S_s}{K_s + S_s} \cdot \prod \frac{K_I}{K_I + S_I} \cdot e^{\theta(T-20)} \quad (3.34)$$

Na kinetykę przemian substratów w przypadku błony biologicznej wpływa jej podstawowa cecha, jaką jest heterogeniczność manifestująca się między innymi w gradientach stężeń substratów w przekroju błony biologicznej. Wynikają one z ograniczeń dyfuzyjnych transportu masy substratów w głąb błony biologicznej oraz ich zużycia w procesach biochemicznych. Efektem tego jest również zmieniająca się w przestrzeni błony biologicznej i czasie kinetyka procesów przemian biochemicznych w komórkach bakterii (im niższe stężenie substratów dla danej grupy bakterii, tym niższa ich szybkość wzrostu oraz przemian substratów w produkty). Każda grupa bakterii konkuruje o przestrzeń w obrębie błony biologicznej, której grubość ograniczona jest czynnikami fizycznymi (między innymi hydraulicznymi siłami ścinającymi działającymi na błonę biologiczną) oraz czynnikami biotycznymi (ilością biomasy, ograniczoną dostępnością bakterii do substratów oraz procesami wzrostu i obumierania komórek). Konkurencję wygrywiają te mikroorganizmy, które w danych warunkach środowiskowych z największą szybkością i wydajnością przetwarzają substraty w nowe komórki. To wszystko skutkuje obecnością różnorodnych grup bakterii rozwijających się obok siebie w błonie biologicznej i zmianami ich koncentracji w różnych jej częściach. Jest to możliwe, ponieważ warunki wzrostu określonych rodzajów bakterii, różniących się metabolizmem i szybkością wzrostu (μ_i), w jednej części błony biologicznej są bardziej zbliżone do optymalnych niż w innej (Hermanowicz, 2003). Wynikiem tego jest niezwykle złożona struktura błony biologicznej oraz skomplikowany układ powiązań pomiędzy czynnikami biotycznymi i abiotycznymi w jej obrębie.

3.3.2. Abiotyczne czynniki ekologiczne

Temperatura

Długookresowe badania przeprowadzone przez Sultana i in. (2014) oraz Malovanyy'ego i in. (2015) pokazały, że w wyniku obniżenia wartości temperatury oraz stężenia substratów w bioreaktorze PN/A przewagę konkurencyjną w systemie uzyskały bakterie NOB. Podobne obserwacje zostały opisane również przez inne grupy badawcze (Cao et al., 2017; Han et al., 2016, Picullel et al., 2018). W niniejszym podrozdziale wyjaśniono przyczyny oraz sposoby ograniczenia wpływu tych niekorzystnych zjawisk na proces deamonifikacji.

Wpływ temperatury na szybkość wzrostu mikroorganizmów w systemach PN/A może być zarówno bezpośredni, jak i pośredni. Wpływ bezpośredni związany jest ze zmianą maksymalnej szybkości wzrostu mikroorganizmów (μ_{\max}). Temperatura wpływa również na stężenia form substratów, w których pobierane są one do wnętrza komórek bakterii (wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotynowego, roz-

dział 3.1), a w wyniku tego również na właściwą szybkość wzrostu bakterii w bioreaktorze (μ_1). Spadek temperatury poniżej optymalnej wartości (właściwej dla określonej grupy bakterii) powoduje obniżenie maksymalnej szybkości wzrostu (μ_{\max}). To z kolei jest związane z szybkością usuwania substratów (r_p , równanie 3.34). Po pierwsze wpływa to na wydajność procesu, a po drugie na strukturę populacji mikroorganizmów w błonie biologicznej. Jak wyjaśniono wcześniej, grupa bakterii, która osiąga najwyższą szybkość wzrostu w określonych warunkach prowadzenia procesu (T , pH, stężenie substratów – S_s i inhibitorów – S_i) wygrywa konkurencję o daną niszę ekologiczną z innymi mikroorganizmami i rozpoczyna dominację w systemie. Wraz z nią w bioreaktorze zaczynają przeważać właściwe dla niej procesy przemian biochemicznych.

Jak zostało już wcześniej wyjaśnione, w odniesieniu do prowadzenia procesu PN/A pożądana jest wysoka szybkość wzrostu biomasy AOB i AnAOB oraz jednoczesna supresja bakterii NOB. Pojawia się tutaj problem, ponieważ niska temperatura wpływa negatywnie w mniejszym stopniu na aktywność bakterii NOB niż AOB i AnAOB (il. 3.3). Jest to pochodna niższej energii aktywacji (E_a) procesu utleniania azotynów do azotanów w komórkach bakterii NOB (tabela 3.3). Co więcej, niska wartość współczynnika wydajności przemian substratu dla NOB (Y_{NOB}) oraz względnie wysoka wartość ich maksymalnej szybkości wzrostu ($\mu_{\max, \text{NOB}}$) (tabela 3.1 i 3.3) manifestuje się w zdolności bakterii NOB do uzyskiwania wysokich wartości szybkości przemian azotu (r_N), wyrażanych jako objętościowa lub właściwa szybkość usuwania azotu (tabela 3.3 i il. 3.3). Oznacza to, że nawet przy niższej o rząd lub dwa rzędy ilości aktywnych komórek bakterii NOB w porównaniu odpowiednio do ilości komórek AOB i AnAOB, przy jednoczesnym braku innych czynników ograniczających, bakterie NOB będą generowały porównywalne strumienie masy azotu w układzie jak pozostałe rodzaje biomasy autotroficznej. Konsekwencją tego będzie ich zdolność do efektywnej konkurencji z bakteriami AnAOB o azotyny (NO_2^-). Wnioski z tej teoretycznej analizy są spójne z wynikami pochodzącymi z badań dotyczących aktywności bakterii oraz struktury populacji mikroorganizmów błony biologicznej w pilotowym bioreaktorze typu MBBR (ang. *moving bed biofilm bioreactor*), które zaprezentował Persson i in. (2016). Z użyciem analizy qPCR oraz testów aktywności biomasy wykazano, że pomimo różnic we względnej ilości bakterii NOB i AnAOB w błonie biologicznej: odpowiednio 0,15%–0,25% i 50–57% (ilość biomasy NOB była o dwa rzędy wielkości mniejsza niż AnAOB), szybkość przemian azotu w komórkach bakterii NOB była na tym samym poziomie w porównaniu do bakterii AnAOB w warunkach wysokich stężeń azotu amonowego dopływającego do bioreaktora – dopływ cieczy osadowych (około 0,6 i 0,7 gN/m²d, odpowiednio dla NOB i AnAOB). Natomiast w warunkach niskiego stężenia azotu amonowego w dopływie (warunki głównego strumienia ścieków) nawet przewyższyła szybkość usuwania azotu przez bakterie AnAOB (około 1,2 i 0,2 gN/m²d, odpowiednio dla NOB i AnAOB).

Tabela 3.3.

Wartości energii aktywacji (E_a), obliczonych współczynników temperaturowych (θ), współczynników wydajności przemian substratów (Y_i), właściwej maksymalnej szybkości wzrostu ($\mu_{\max,i}$), czasu podwojenia (τ) i właściwej szybkości usuwania azotu (r_N) w idealnych warunkach wzrostu bakterii (brak ograniczającego wpływu substratów lub/i inhibitorów)

Lp.	Grupa bakterii	Zakres T do wyznaczenia E_a T_1-T_2 [°C]	E_a [kJ/mol]	θ [K ⁻¹]	$\mu_{\max,i}$ [d ⁻¹]	τ [d]	Y_i [gChZT _B /gN]	$r_N = (\mu_{\max,i}/Y_i) \cdot X_i$ [gN/gChZT _B ·d]
1	AOB	5–35 ¹	62,8 ¹	0,087	0,80 ⁶	0,9	0,200 ⁶	4,0
2	NOB	5–35 ¹	27,76 ¹	0,038	0,60 ⁶	1,2	0,041 ⁶	14,6
3	AnAOB	5–25 ²	50 ²	0,073	0,05 ⁶	13,9	0,150 ⁶	0,3
		5–25 ³	61 ³	0,089				
		10–20 ⁴	124 ⁴	0,179				
		10–20 ⁵	140 ⁵	0,203				
		10–15 ⁷	436,8 ⁷	0,645				
		15–40 ⁷	50,5 ⁷	0,067				
		12–24,5 ⁸	96 ⁸	0,136				

¹Wong-Chong i Loehr (1975); ²Sultana (2014); ³Sultana (2014); ⁴Lotti i in. (2015); ⁵Tomaszewski i in. (2017), ⁶Trojanowicz i in. (2017), ⁷Sobotka i in. (2016), ⁸Hoekstra i in.(2018).

Na ilustracji 3.3A i B pokazano teoretycznie przewidywany spadek właściwej szybkości wzrostu (μ) oraz objętościowej szybkości usuwania azotu (r_N) dla bakterii anammox, w stosunku do wartości tych parametrów obliczonych dla temperatury (T) równej 20°C. Krzywe wykreślono, używając wartości współczynników temperaturowych, które zostały obliczone dla AnAOB (tabela 3.3) zgodnie z teorią Arrheniusa (równanie 3.35):

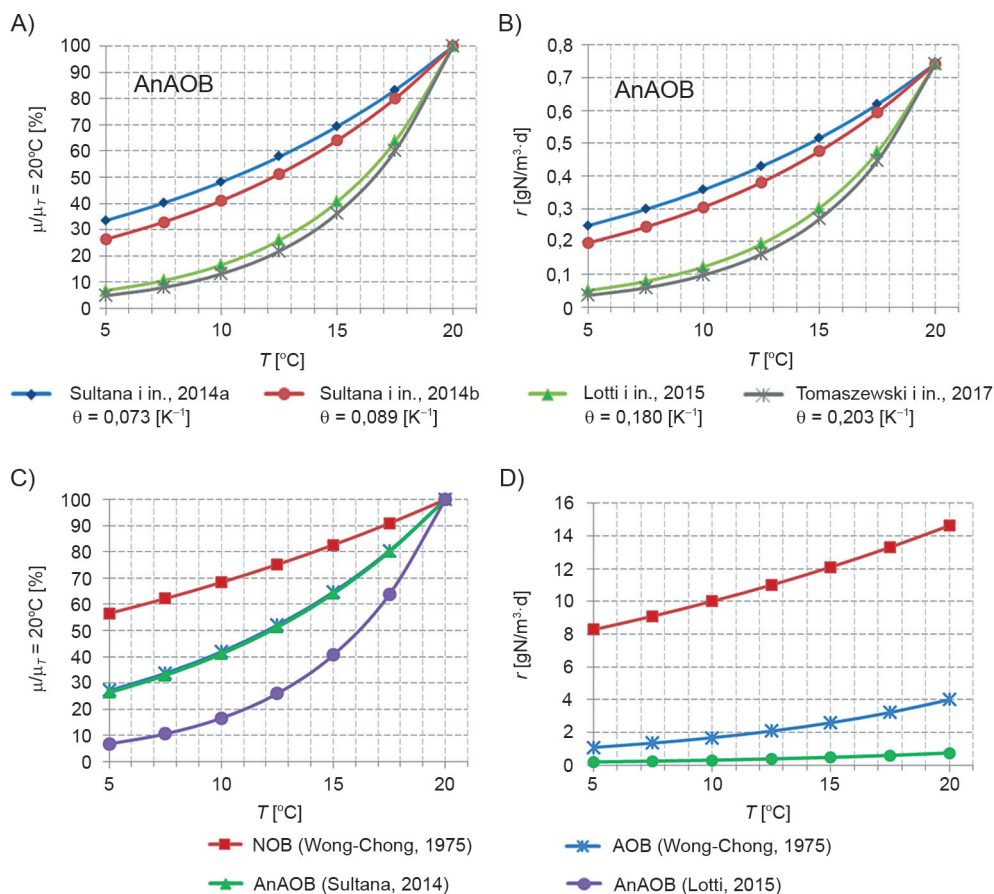
$$\theta = \frac{E_a}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (3.35)$$

gdzie:

- θ – współczynnik temperaturowy [1/K],
- E_a – energia aktywacji [J/mol],
- R – uniwersalna stała gazowa [J/mol·K],
- T_1, T_2 – górna i dolna wartość zakresu temperatur (T), w którym analizowano kinetykę reakcji [K].

Co może być źródłem różnic we wpływie temperatury na aktywność biomasy AnAOB, który analizowano w oparciu o wyniki przedstawione przez Sultana i in. (2014) oraz innych autorów (Lotti i in., 2015; Tomaszewski i in., 2017)? Odpowiedź prawdopodobnie związana jest z warunkami hodowli bakterii anammox w układach, z których pochodziły próby biomasy wykorzystane do badań. Biomasa użyta do oznaczenia wartości energii aktywacji ($E_a = 50$ i 61 kJ/mol, odpowiednio

dla przypadku „a” i „b”) przez Sultana i in. (2014) pochodziła z pilotowego bioreaktora MBBR, w którym rozwijała się w warunkach dopływu cieczy osadowych (wysokie stężenie azotu amonowego) oraz w temperaturze 16°C (przypadek „a” – il. 3.3A) oraz 13°C (przypadek „b” – il. 3.3A). Natomiast wartość E_a przedstawiona przez Lottiego i in. (2015), wynosząca około 124 kJ/mol, została wyznaczona z wykorzystaniem prób biomasy pobranych z systemu PN/A do oczyszczania cieczy osadowych w pełnej skali technicznej, eksploatowanego w zakresie temperatur od 30 do 35°C. Podobnie Tomaszewski i in. (2017) oznaczył wysokie wartości energii aktywacji dla bakterii AnAOB (około 140 kJ/mol) z użyciem prób biomasy pobieranych z bioreaktora w skali laboratoryjnej, w którym prowadzono proces anammox w temperaturze około 32°C. Różnice w uzyskiwanych wartościach energii aktywacji mogą wskazywać na zdolność aklimatyzacji lub adaptacji bakterii anammox



II. 3.3. Zróżnicowany wpływ temperatury na aktywność wybranych grup biomasy w idealnych warunkach wzrostu (brak ograniczeń ze strony substratów i inhibitorów, założono wartość stężenia biomasy (X_i) na poziomie 1 g/m³)

do niskich temperatur, ponieważ wartości E_a oznaczone z użyciem biomasy AnAOB hodowanej w niskich temperaturach były niższe od tych, które wyznaczono z użyciem biomasy przyrastającej w wyższych, zbliżonych do optymalnych warunków temperaturowych. Do podobnych wniosków doszli również Hu i in. (2013), Glibert i in. (2014, 2015) oraz Lotti i in. (2015). Byłaby to bardzo pożądana cecha bakterii AnAOB w odniesieniu do celu, jakim jest zastosowanie procesu PN/A do usuwania azotu z głównego strumienia ścieków, czyli w warunkach niskich temperatur oraz niskich stężeń substratów.

W trakcie badań prowadzonych w skali pilotowej, których celem była analiza wpływu temperatury na jednostopniowy proces PN/A, w przepływowym bioreaktorze MBBR z pełnym wymieszaniem i ciągłym napowietrzaniem do deamonifikacji cieczy osadowych (stężenie $N-NH_4$ w dopływie w zakresie 735–999 mgN/l), Sultana i in. (2014), uzyskali stałą efektywność usuwania azotu (od $71,9 \pm 8,5$ do $81,5 \pm 0,0\%$) i jednocześnie spadek wydajności usuwania azotu (z 540 do 180 gN/m³d) przy stopniowym obniżaniu temperatury z 25°C do 16°C. Było to powiązane ze zmniejszeniem obserwowanej wydajności utleniania azotu przez AOB z około 354 do 128 gN/m³d. W tym samym okresie maksymalna aktywność bakterii AnAOB zmalała o około 40% (z 600 do 360 gN/m³d). Ważnym i zasługującym na podkreślenie faktem jest to, że potencjał w zakresie usuwania azotu przez AOB, zmierzony testami aktywności, początkowo wyższy niż biomasy NOB, zrównał się z nim w temperaturze 16°C. Dalsza redukcja temperatury do 13°C, a następnie do 10°C spowodowała spadek efektywności procesu odpowiednio do 52,7% oraz 15,9%. Wydajność deamonifikacji zmalała przy tym z około 100 do 40 gN/m³d. Było to powiązane ze spadkiem efektywności utleniania azotu amonowego z około 86% w 16°C do 64% i 16% odpowiednio w temperaturze 13°C i 10°C (obserwowana wydajność utleniania azotu amonowego przez AOB zmalała o około 72%, z około 128 gN/m³d do 36 gN/m³d). Jednocześnie oznaczana w tym samym czasie, w laboratoryjnych testach porcjowych (prowadzonych w $T = 25^\circ\text{C}$), maksymalna aktywność AOB była wciąż wysoka i obniżyła się jedynie o około 35% w porównaniu z wartościami obserwowanymi, kiedy bioreaktor pracował w temperaturze 25°C. Można z tego wyciągnąć wniosek, że spadek efektywności usuwania azotu amonowego był wynikiem obniżenia temperatury, a nie spadku ilości biomasy AOB (na skutek obumierania w niekorzystnych warunkach środowiska), tym bardziej że pozostałe czynniki w bioreaktorze nie ograniczały ich wzrostu (warunki dopływu cieczy osadowych i wynikające stąd wysokie stężenie azotu amonowego i wolnego amoniaku w bioreaktorze oraz utrzymywane na wysokim poziomie stężenie tlenu rozpuszczonego). Oznaczana w tych samych badaniach, w testach porcjowych, maksymalna aktywność bakterii AnAOB była stabilna aż do 13°C (400 gN/m³d) i zaczęła maleć dopiero od momentu ustalenia temperatury w bioreaktorze na poziomie 10°C. Prawdopodobnie był to efekt endogennej respiracji biomasy anammox, będącej skutkiem niedoboru azotynów dostarczanych w znacząco mniejszej ilości

przez AOB w niskich temperaturach. Jednocześnie na aktywność biomasy anammox musiał wpływać negatywnie również spadek temperatury, jak wcześniej opisano (aktywność zmierzona w testach laboratoryjnych w temperaturze 15 i 10°C została zredukowana o około 50%). Jednak aktywność bakterii AnAOB była wciąż obserwowana nawet w temperaturze 5°C (50 gN/m³d). Co jest również ważne, w temperaturze 10°C biomasa NOB wciąż występowała i była aktywna w błonie biologicznej. Zmierzona maksymalna aktywność NOB, kiedy temperaturę bioreaktora utrzymywano na poziomie 10°C, wzrosła nawet o 77% w stosunku do pomiarów wykonywanych dla biomasy pobieranej z bioreaktora pracującego w temperaturze 16°C. Mogło to być skutkiem niższego stężenia wolnego amoniaku po redukcji temperatury w bioreaktorze, który jest czynnikiem hamującym wzrost NOB.

Opisane wyniki wskazują, że „wąskim gardłem” procesu w systemie autotroficznej deamonifikacji jest produkcja azotynów przez AOB. Podobny wniosek przedstawił Lotti i in. (2015) oraz Lauren i in. (2019). Z drugiej strony, Gilbert i in. (2015) zaproponowali inne wyjaśnienie wpływu niskich temperatur na autotroficzną bioceozę systemów PN/A. Zauważono mocną supresję biomasy NOB w temperaturze około 10°C, co wyjaśnili jako efekt przekroczenia najniższej temperatury NOB, przy której ich wzrost jest możliwy. Jednocześnie rejestrowano wysokie wartości prędkości usuwania azotu amonowego przez bakterie AOB, co skutkowało akumulacją (wzrostem stężenia) azotynów w bioreaktorze PN/A. Obliczone przez tych samych autorów wartości współczynników temperaturowych sugerowały mocniejszy, negatywny wpływ niskich temperatur na bakterie NOB niż AOB. Obserwacje Gilbert i in. (2014), dotyczące wpływu niskich temperatur na biomasę anammox były zbliżone do przedstawionych przez Sultana i in. (2014). Stwierdzono brak negatywnego oddziaływania temperatury na bakterie AnAOB przy jej zmniejszaniu do 13°C. Jednocześnie zaobserwowano mocną redukcję aktywności bakterii AnAOB (o około 70%) po obniżeniu temperatury z 13 do 10°C. Skuteczne działanie systemu PN/A udało się utrzymywać w temperaturze 15°C, a nawet 12°C (pomimo spadku wydajności) w badaniach prowadzonych przez Sobotka i in. (2016). Jednakże po dalszej redukcji temperatury do około 11°C zaobserwowano redukcję aktywności AnAOB, co znalazło odzwierciedlenie w akumulacji azotu azotynowego (N-NO_2^-) w bioreaktorze. W tych samych badaniach aktywność AOB nie zmalała, w warunkach niskich temperatur, poniżej aktywności biomasy AnAOB i NOB, jak w przypadku opisanym przez Sultana i in. (2014). Występowanie lub brak akumulacji azotynów zależy również od względnej ilości biomasy AOB, NOB i AnAOB w reaktorze. Mają na to także wpływ rozwiązania technologiczno-konstrukcyjne systemu PN/A oraz ustalone wartości parametrów technologicznych. Hoekstra i in. (2018) zarejestrowali mocny spadek usuwania azotu w jednostopniowym bioreaktorze opartym na granulowanym osadzie czynnym do deamonifikacji głównego strumienia ścieków, po redukcji temperatury z 22 do 20°C. Wydajność usuwania azotu następnie ustabilizowała się w zakresie temperatur od 20 do 14°C, by stopniowo maleć przy

dalszej redukcji temperatury w bioreaktorze do 11°C. Wpływ temperatury na aktywność bakterii anammox w zależności od formy wzrostu biomasy przedstawili Gilbert i in. (2015). Wykazano, że negatywny wpływ niskich temperatur (12–13°C) na aktywność bakterii AnAOB rozwijających się w błonie biologicznej (grubość 2 mm) oraz w granulowanym osadzie czynnym (średnica około 2 mm) był mniejszy niż w przypadku biomasy rozwijającej się w formie osadu czynnego. Graniczna temperatura, poniżej której następowała akumulacja azotynów, wynosiła odpowiednio 13°C w przypadku błony biologicznej i granulowanego osadu czynnego oraz 16°C w przypadku osadu czynnego. Ponadto stwierdzono, że spadek aktywności biomasy rozwijającej się w błonie biologicznej o większej grubości (10 mm) był mniejszy niż w przypadku błony biologicznej o grubości 2 mm. Wynikiem tego było utrzymanie wysokiej efektywności usuwania azotu w bioreaktorze MBBR na poziomie 75%, aż do temperatury 10°C.

Podsumowując, spadek temperatury zwykle redukuje aktywność bakterii AOB i AnAOB w większym stopniu niż bakterii NOB. Skutkuje to obniżeniem wydajności procesu PN/A. W takich warunkach na proces autotroficznej deamonifikacji mogą negatywnie wpływać następujące czynniki:

- obniżenie wydajności produkcji azotynów przez bakterie AOB (obniżenie szybkości utleniania azotu amonowego),
- konkurencja pomiędzy biomasą AnAOB i NOB o azotyny (zużycie azotynów przez biomasę NOB w procesie nityfikacji zamiast przez biomasę AnAOB w procesie anammox),
- zmniejszenie ilości substratów dostępnych dla bakterii AnAOB i możliwa redukcja względnej liczby komórek AnAOB w bioreaktorze na skutek ich obumierania (endogennej respiracji).

Stężenie azotu amonowego (N-NH_4^+) i azotu azotynowego (N-NO_2^-) – głównych substratów procesu anammox

Przedstawiona wcześniej dyskusja wyników badań dotyczących wpływu temperatury na aktywność autotroficznej biomasy w systemie PN/A wymaga uzupełnienia, ze względu na to, że w układzie deamonifikacji wzrost mikroorganizmów jest ograniczany również innymi czynnikami.

Technologia autotroficznej deamonifikacji może zostać zastosowana do dwóch, różnych celów:

- a) **oczyszczania strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego** (rzędu kilkaset, a nawet kilku tysięcy miligramów azotu amonowego w litrze), takich jak ciecze osadowe, rozumiane jako strumień ścieków powstający podczas odwadniania ustabilizowanych osadów ściekowych (głównie w procesach beztlenowych) w komunalnych oczyszczalniach ścieków,
- b) **oczyszczania strumieni ścieków o niskim stężeniu azotu amonowego** (rzędu kilkudziesięciu miligramów azotu amonowego w litrze), na przykład głów-

nego strumienia ścieków, czyli ścieków miejskich dopływających do oczyszczalni z sieci kanalizacyjnej.

Wpływa to mocno na warunki fizyczne i chemiczne, jakie będą panowały w układzie PN/A. Wśród nich należy wymienić: temperaturę (T), odczyn pH, zasadowość (ALK), stężenie azotu amonowego i azotynowego oraz ich wolnych form (wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotawego). Równie istotnym substratem procesu utleniania azotu amonowego jest rozpuszczony w wodzie tlen (DO), którego nie wymieniono wcześniej z uwagi na możliwość jego kontrolowanego doprowadzania do układu PN/A w wymaganej ilości oraz utrzymywania jego stężenia w reaktorze na ustalonym poziomie.

Warunki autotroficznej deamonifikacji cieczy osadowych

Celem usuwania azotu ze strumienia ścieków powstającego podczas odwadniania ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych jest zmniejszenie obciążenia ładunkiem azotu konwencjonalnych bioreaktorów do oczyszczania głównego strumienia ścieków. Przykładowe wartości wskaźników jakości ścieków dla cieczy osadowych przedstawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4

Przykładowe wartości wskaźników jakości ścieków dla cieczy osadowych

Wskaźnik jakości ścieków	Szatkowska i in. (2007)	Malovany i in. (2015b)	Zhang i in. (2016)	Zhang i in. (2016)*	Gut i in. (2006)	Trojanowicz (2016)
N-NH ₄ [mgN/l]	568 ± 63	884	1068 ± 138	1781 ± 188	717 ± 96	629,8 ± 109
ChZT [mgO ₂ /l]	210 ± 28	404	369 ± 63	4242 ± 1048	369 ± 136	792 ± 284
pH [-]	7,8 ± 0,2	7,34	8,2 ± 0,2	8,1 ± 0,2	7,8 ± 0,1	8,1 ± 0,2
Zawiesiny ogólne [mg s.m./l]	83 ± 28	b.d.**	49 ± 12	283 ± 217	b.d.	283 ± 157
Zasadowość [mmolHCO ₃ ⁻ /l]	54 ± 9	71	77 ± 15	125 ± 22	86 ± 40	b.d.
ALK/N-NH ₄ [mol/mol]	1,3	1,1	1,0	1,0	1,7	b.d.
ChZT/N-NH ₄ [m/m]	0,4	0,5	0,3	2,4	0,51	1,3

* strumień ścieków pochodzący z odwadniania osadów ściekowych po procesie termicznej hydrolizy oraz fermentacji (ang. *thermal hydrolysis process*, THP).

** „b.d.” – brak danych.

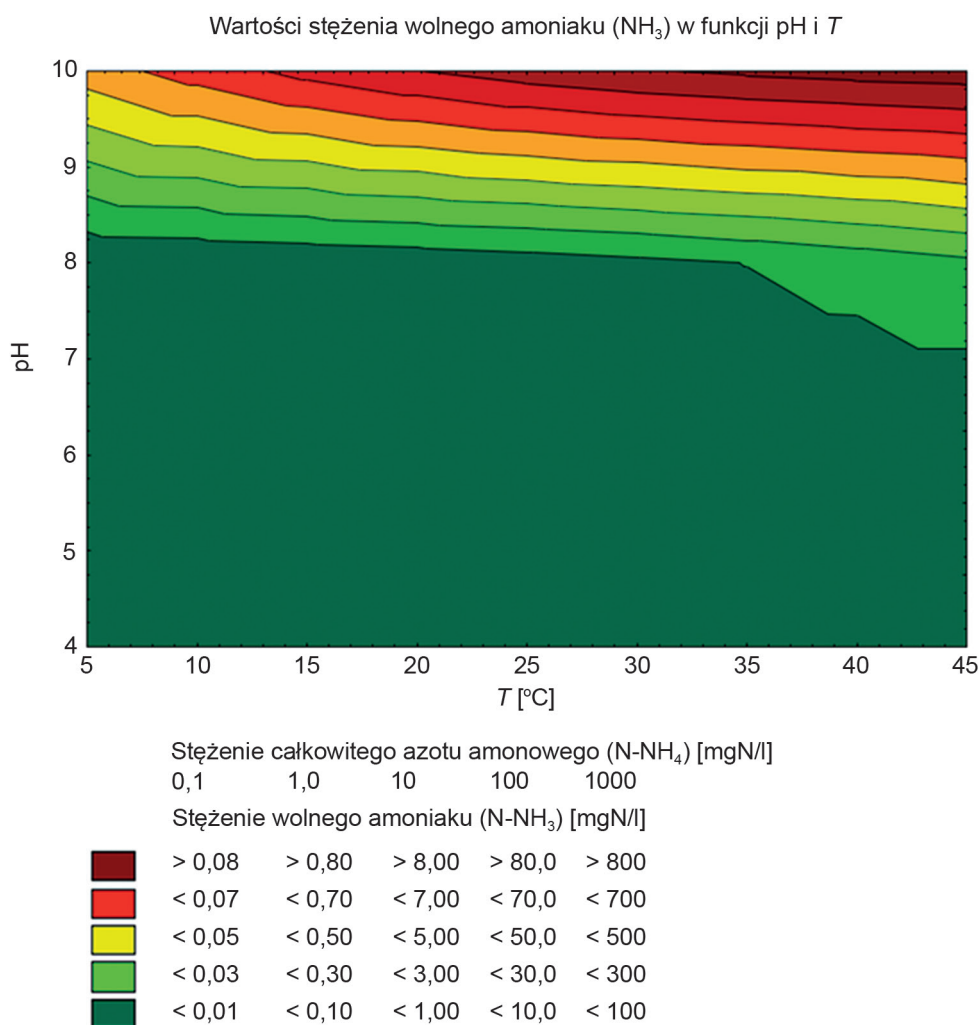
Z reguły zapewnienie stopnia redukcji azotu amonowego w tym procesie na poziomie 70–80% jest wystarczające, aby osiągnąć zakładany cel. Dlatego stężenia azotu amonowego (N-NH₄) w oczyszczonych „cieczach osadowych” pozostają na wysokim poziomie, rzędu setek miligramów azotu amonowego w litrze (Lackner i in., 2014; Gut i in., 2006; Szatkowska i in., 2007; Cema et al., 2009) (tabela 3.5).

Przy takim stężeniu azotu amonowego, z uwzględnieniem temperatury i odczynu pH, wartość stężenia wolnego amoniaku (N-NH_3) waha się od kilku do kilkudziesięciu miligramów azotu w litrze (il. 3.4). Będzie to miało wpływ na szybkość wzrostu i kinetykę przemian azotu w układzie. Porównanie spodziewanych wartości stężenia NH_3 w bioreaktorach PN/A z wartościami stałych inhibicji (K_{i,NH_3}) dla bakterii AOB, AnAOB (20 mgN- NH_3 /l, Trojanowicz i in., 2019) i NOB (0,1 mgN- NH_3 /l, Trojanowicz i in., 2019) oraz stałych nasycenia (K_{NH_3}) dla bakterii AOB i AnAOB (odpowiednio: od około 0,002 do 0,02 oraz około 0,000272 mgN- NH_3 /l, Trojanowicz i in. 2019, 2021) prowadzi do wniosku, iż w warunkach panujących w systemach oczyszczania cieczy osadowych nastąpi mocne hamowanie wzrostu bakterii NOB wolnym amoniakiem (NH_3) oraz jednocześnie zniesienie ograniczeń ze strony tego podstawowego substratu dla bakterii AOB i AnAOB. Inaczej mówiąc, w tego rodzaju systemach będą istniały warunki sprzyjające częściowej nityracji i anammox jako wynik wysokiego stężenia wolnego amoniaku, z jednej strony ograniczającego niepożądaną przyrost i aktywność biomasy NOB, z drugiej zapewniającego uzyskiwanie wysokiej szybkości przemian substratów przez AOB i AnAOB.

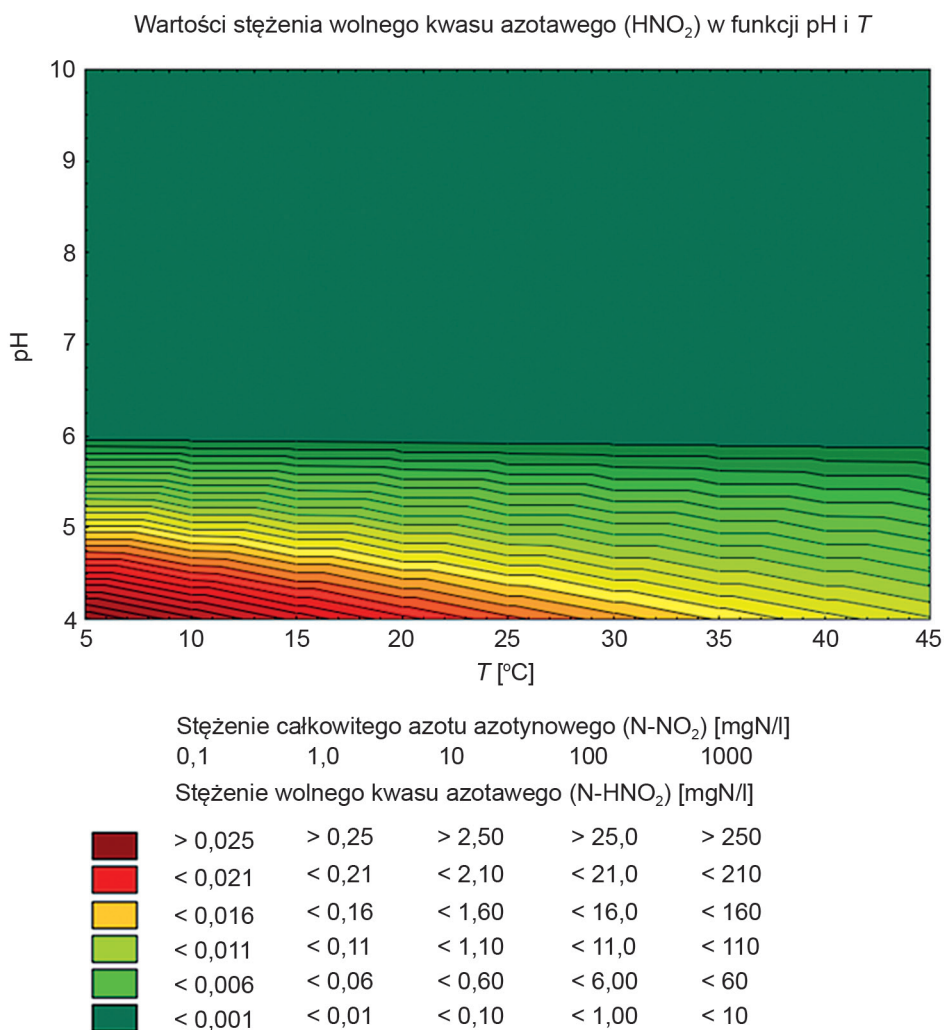
Jednak, w pewnych przypadkach, możliwa jest inhibicja biomasy AOB i AnAOB zarówno wolnym amoniakiem (NH_3), jak i wolnym kwasem azotowym (HNO_2). Może pojawić się ona wówczas, gdy w bioreaktorze stężenie całkowitego azotu amonowego (N-NH_4) pozostawałoby na wysokim poziomie, rzędu kilkuset miligramów azotu w litrze lub więcej, przy jednocześnie podwyższonej wartości temperatury (rzędu 25–35°C) i odczynu pH (rzędu 8–9). Stężenie wolnego amoniaku w takich warunkach może przekroczyć wartości stałych inhibicji również dla AOB i NOB. Sytuacja taka może wydarzyć się w trakcie rozruchu systemu PN/A (zarówno dwu- jak i jednostopniowego) oraz przy uderzeniowych ładunkach N-NH_4 w dopływie. Stąd pożądanym elementem w układzie PN/A będą zbiorniki buforowe wyrównujące wartości stężenia azotu amonowego w ściekach dopływających do bioreaktora. Konieczne będzie również monitorowane, stopniowe zwiększanie obciążenia bioreaktora ładunkiem azotu amonowego w trakcie jego rozruchu, dostosowane do wzrastającej aktywności biomasy AOB i AnAOB (związanej z przyrostem jej ilości w systemie) w celu uniknięcia akumulacji azotu amonowego i, co za tym idzie, wzrostu stężenia wolnego amoniaku powyżej progu inhibicji.

Drugi niekorzystny przypadek wiąże się z zatruciem bioreaktora wskutek nagromadzenia wolnego kwasu azotowego HNO_2 . Sytuacja taka byłaby możliwa w przypadku wysokiej wydajności utleniania azotu amonowego przez bakterie AOB i jednocześnie niskiej aktywności bakterii anammox (AnAOB). Akumulacji HNO_2 sprzyja również spadek odczynu pH ścieków w bioreaktorze (il. 3.5). W zakresie temperatur 20–35°C obniżenie pH poniżej wartości około 6 może doprowadzić do hamowania wzrostu bakterii anammox już przy stężeniach całkowitego azotu azotynowego (N-NO_2) w bioreaktorze, rzędu kilku miligramów azotu w litrze. Wartość stałej inhibicji wolnym kwasem azotowym dla bakterii AnAOB (K_{i,HNO_2}) wy-

nosi około 0,05 mgN/l. Większa tolerancja względem tego czynnika charakteryzuje bakterie AOB i NOB (K_{I,HNO_2} , odpowiednio: AOB = 1,64 mgN/l oraz 0,2 mgN/l). Różnice wartości stałych inhibicji dla AOB i AnAOB mogą doprowadzić do negatywnego sprzężenia zwrotnego względem aktywności i wzrostu bakterii anammox (AnAOB), wynikającego ze zwiększającego się stężenia wolnego kwasu azotawego wraz ze spadkiem aktywności bakterii AnAOB i jednocześnie utrzymania wysokiej wydajności procesu nitytacji przez AOB (aktywność biomasy NOB będzie w tych samych warunkach z dużym prawdopodobieństwem hamowana wolnym amoniakiem i dlatego nie będzie wpływała na obniżanie stężenia azotynów w bio-



Il 3.4. Stężenie wolnego amoniaku w roztworach wodnych w funkcji pH, T oraz stężenia całkowitego azotu amonowego



II. 3.5. Stężenie wolnego kwasu azotowego (HNO_2) w roztworach wodnych w funkcji pH, T oraz stężenia całkowitego azotu azotynowego

reaktorze). Z tego powodu w systemie PN/A do deamonifikacji cieczy osadowych monitorować należy również wartość stężenia azotu azotynowego, odczynu pH, wyposażać go w rozwiązania techniczne umożliwiające korektę pH oraz dostosować obciążenie ładunkiem azotu do aktualnej aktywności biomasy anammox (monitorowanej na przykład testami właściwej aktywności anammox, ang. *specific anammox activity*, SAA).

Podsumowując, w przypadku usuwania azotu ze strumieni ścieków o wysokich stężeniach azotu amonowego bardziej prawdopodobne jest wystąpienie sytuacji ograniczenia wzrostu pożądanych grup mikroorganizmów (AOB, AnAOB) na sku-

tek inhibicji nadmiarem substratów niż ich niskim stężeniem w systemie. Jednocześnie w tego typu układach PN/A występują korzystne warunki do supresji aktywności biomasy NOB, co jest korzystne i pożądane.

W tabeli 3.5 przedstawiono obserwowane efektywności i wydajności procesu autotroficznej deamonifikacji ścieków wraz ze wskazaniem typu bioreaktora, w którym proces PN/A był prowadzony oraz wybranych parametrów technologicznych jego pracy. Wynika z niej, że wysoka efektywność (64–88%) i wydajność (0,36–1,7 kgN/m³d) systemów PN/A do oczyszczania cieczy osadowych utrzymywana była przy wartościach odczynu pH mieszczących się w zakresie od 7,2 do 7,8, temperaturze (T) w bioreaktorze z zakresu od około 22 do 30°C oraz przy stężeniu azotu amonowego (N-NH₄) w odpływie z reaktora rzędu od około 120 do 240 mgN/l. Odnosząc je do obliczonych wartości wolnego amoniaku w tych bioreaktorach (podanych w tabeli 3.5), jak również do zależności przedstawionych na il. 3.4, można zauważyć, iż stężenie wolnego amoniaku znajdowało się w obszarze, w którym wartości stałej inhibicji względem tego związku chemicznego dla AOB i AnAOB nie były przekraczane, a jednocześnie były wystarczająco wysokie, aby zatrzymać aktywność NOB. Jest to zgodne z przedstawioną wcześniej analizą.

Tabela 3.5

Przykłady stężenia azotu amonowego w bioreaktorach deamonifikacji, usuwających ciecze osadowe oraz odpowiadające im, obliczone stężenia wolnego amoniaku w zarejestrowanych warunkach odczynu pH i temperatury (T)

Parametr procesu	Szatkowska i in. (2007)	Vlaeminck i in. (2009)	Yang (2016)	Malovany i in. (2015)
pH [-]	7,83 ± 0,23	7,2–7,7	7,5 ± 0,2	7,34
T [°C]	25 ± 2,4	25,8 ± 0,4	22 ± 0,8	25
N-NH ₄ _{wydot} [gN/m ³]	170	240	240	123
N-NH ₃ [gN/m ³]	6,3	7,12	3,4	1,5

Badania Trojanowicza i Płazy (2021), mające na celu określenie odpowiednich wartości wybranych parametrów procesu deamonifikacji cieczy osadowych w jednostopniowym systemie PN/A, potwierdzają również stawiane tezy i są zgodne z wynikami badań empirycznych zaprezentowanych w tabeli 3.5. Określone w wyniku tych badań najlepsze wartości pH w temperaturze 22,5°C i 29,2°C i przy stężeniu N-NH₄ w bioreaktorze na poziomie około 322,5 mgN/l oraz 161,5 mgN/l wynosiły odpowiednio 7,5 oraz 7,8, co odpowiada stężeniu wolnego amoniaku (N-NH₃) w systemie na poziomie, odpowiednio około 4,8 mgN/l oraz 7,4 mgN/l (obydwie wartości znajdują się poniżej poziomu stałej inhibicji wolnym amoniakiem dla AOB i AnAOB oraz są o rząd wielkości wyższe od stałej inhibicji dla NOB).

Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorach PN/A do deamonifikacji cieczy osadowych

Stężenie tlenu rozpuszczonego oraz sposób prowadzenia procesu napowietrzania w systemach do jednostopniowej częściowej nitrytacji/anammox są wskazywane przez wielu autorów jako jeden z najważniejszych czynników efektywnego procesu częściowej nitrytacji/anammox. Do parametrów podawanych często w publikacjach zespołów badawczych, zajmujących się niezależnie procesem PN/A, należą: stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze (DO), czas fazy napowietrzania (AER_{ON}) oraz braku napowietrzania (AER_{OFF}), w przypadku stosowania przerywanego napowietrzania bioreaktora. Zhou i in. (2014) uzyskał najwyższą efektywność usuwania całkowitego azotu nieorganicznego na poziomie około 91,3% w temperaturze 35°C, przy stężeniu tlenu rozpuszczonego około 3,0 gO₂/m³. Stopień redukcji azotu nieorganicznego utrzymywano na poziomie około 88,7%, również w temperaturze 19,2°C po obniżeniu obciążenia reaktora ładunkiem azotu z 0,6 do 0,35 gN/m³d, z równoczesnym zmniejszeniem stężenia tlenu do około 2,6 gO₂/m³. W badaniach, które prowadził Cema i in. (2011) najwyższą objętościową wydajność usuwania azotu, w bioreaktorze MBBR, utrzymywano przy DO na poziomie 3.0 gO₂/m³ i 2,5 gO₂/m³, odpowiednio w testach porcjowych oraz podczas badań w skali pilotowej (obciążenie bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło 1,9 gN/m²d). W warunkach niskich temperatur, w zakresie od 16 do 19°C, proces PN/A przebiegał z najwyższą wydajnością i efektywnością przy stężeniu tlenu rozpuszczonego ustalonego w zakresie 1,2–1,5 gO₂/m³ (Sultana i in., 2014). Zastosowanie strategii przerywanego napowietrzania, w badaniach prowadzonych w skali laboratoryjnej przez Żubrowską-Sudoł i in. (2011), skutkowało wysoką wydajnością procesu deamonifikacji, na poziomie około 3,4 gN/m²d. Stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie napowietrzania, wynoszącej 20 minut, utrzymywano na wysokim poziomie około 4 gO₂/m³. Wysokie stężenie tlenu rozpuszczonego, w zakresie 3–4 gO₂/m³, utrzymywano również w bioreaktorze MBBR podczas prowadzenia procesu autotroficznej deamonifikacji w pełnej skali technicznej (Gustavsson i in., 2010). Podobnie jak we wcześniej podanych przypadkach, Rosenvikel-Cornelius (2005) zarejestrowali około 80% efektywność usuwania azotu podczas prowadzenia procesu PN/A w pełnej skali technicznej w bioreaktorze MBBR w warunkach stężenia tlenu dochodzącego do 4 gO₂/m³. Wysoka efektywność „hybrydowego bioreaktora kolumnowego, mieszanego powietrzem” (ang. *air-lift shaft reactor*) została osiągnięta, utrzymując stężenie tlenu w zakresie 0,9–1,2 gO₂/m³ (Hosseinpour i in., 2019). Z kolei Zhang i in. (2016) z sukcesem poprawił wydajność i efektywność procesu deamonifikacji „cieczy osadowych” pochodzących z osadów ściekowych poddanych procesowi hydrolizy termicznej oraz fermentacji metanowej, poprzez zwiększenie DO z poziomu około 0,38 gO₂/m³ do 1,0 gO₂/m³ oraz czas fazy napowietrzania sekwencyjnego bioreaktora porcjowego (SBR, ang. *sequencing batch reactor*). Z reguły w przypadku procesu PN/A prowadzonego w reaktorach typu

SBR opartych na wzroście biomasy w formie granulowanego i konwencjonalnego osadu czynnego (odpowiednio biomasa anammox i pozostałe grupy auto- i heterotroficznych mikroorganizmów), stężenie tlenu rozpuszczonego utrzymuje się na poziomie niższym o rząd wielkości (Gustavsson et al. 2010; Lackner et al. 2014). Na podstawie doświadczeń z prowadzenia procesów autotroficznej deamonifikacji, zebranych przez Lackner i in. (2014) wynika, że w bioreaktorach SBR (technologia DEMON) wartość DO była utrzymywana na średnich poziomach z zakresu 0,2–0,3 gO₂/m³ oraz poniżej 0,05 gO₂/m³ przy ciągłym napowietrzaniu bioreaktora. Z kolei w układach SBR, w których zastosowano strategię przerywanego napowietrzania, stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze ustalano na wyższym poziomie około 0,8–1,0 gO₂/m³. Lackner i in. (2014) wskazywała również na awarie systemu napowietrzania oraz układu sterowania i automatyki tego procesu jako na jeden z głównych powodów zaburzenia prawidłowego przebiegu autotroficznej deamonifikacji. Strategia przerywanego napowietrzania była wskazana przy tym jako przynosząca najlepsze rezultaty w zakresie osiągnięć procesu PN/A, zarówno w odniesieniu do wydajności około 0,17 kgN/m³d, jak i efektywności około 85%.

Powyższe przykłady wskazują na konieczność dostosowania właściwych wartości stężenia tlenu w bioreaktorze w odniesieniu do rodzaju formy wzrostu biomasy (osad czynny, błona biologiczna, granulowany osad czynny) oraz obciążenia biomasy ładunkiem zanieczyszczeń.

Tlen jest mocnym inhibitorem wzrostu dla bakterii AnAOB ($K_{i,O_2} = 0,01 \text{ mgO}_2/\text{l}$) i może hamować proces anammox zarówno w trakcie napowietrzania, jak przez pewien czas po zatrzymaniu dopływu powietrza do bioreaktora, w fazie anoksycznej (Seuntjens i in., 2018). Pomimo że błona biologiczna może być całkowicie przepuszczalna dla tlenu, to jednak bakterie anammox są znacznie skuteczniej chronione przed tym czynnikiem niż w osadzie czynnym, w którym mikroorganizmy są w większym stopniu ekspozowane na tlen. Stąd może wynikać różnica pomiędzy optymalnym stężeniem tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze z osiadłą biomasą i osadem czynnym. Wyjaśnia to również, dlaczego strategia napowietrzania prowadzi do wyższej efektywności pracy bioreaktorów PN/A. Z podanych wcześniej informacji wynika, że wartość stężenia tlenu w bioreaktorze powinna być dodatnio skorelowana z ładunkiem doprowadzanego azotu amonowego. Im wyższy ładunek azotu, tym wyższa ustalona wartość stężenia tlenu rozpuszczonego. Na powiązania te wskazywał w swoich wcześniejszych badaniach autor (Trojanowicz i Plaza, 2021; Trojanowicz i in., 2021).

Analizy optymalizacyjne procesu PN/A w bioreaktorze MBBR wykonane przez Trojanowicza i Płazę (2021) prowadziły do wniosku, że efektywność usuwania całkowitego azotu nieorganicznego w reaktorze MBBR do częściowej nitrytacji/anammox zwiększała się wraz z wzrostem stężenia tlenu w bioreaktorze od 0,2 mgO₂/l do 3,0 mgO₂/l. Stwierdzono również, że dalszy wzrost efektywności jest możliwy przy zastosowaniu strategii przerywanego napowietrzania bioreaktora, w której dłu-

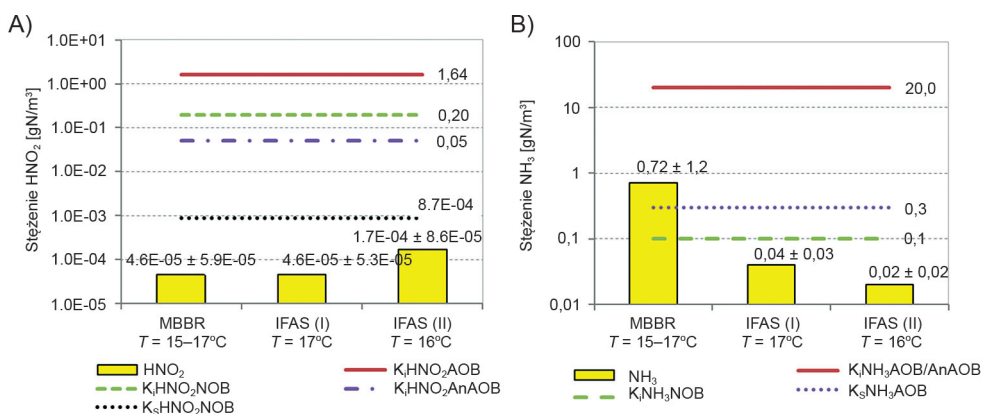
gość fazy napowietrzania w stosunku do okresu braku napowietrzania wynosiła około 1/1, w jednogodzinnym cyklu (około 30 minut napowietrzania bioreaktora oraz następującej po niej fazy anoksycznej). Zarówno stężenie tlenu rozpuszczonego, jak i długość fazy napowietrzania były najbardziej istotnymi czynnikami ($p = 3,1 \cdot 10^{-8}$ oraz $1,4 \cdot 10^{-6}$), które wpływają na efektywność procesu autotroficznej deamonifikacji w warunkach dopływu do bioreaktora ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego (cieczy osadowych).

Warunki autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków

W przypadku usuwania azotu z głównego strumienia ścieków, charakteryzującego się niskim stężeniem substratów (rzędu kilkudziesięciu miligramów na litr) oraz biorąc pod uwagę wymagania prawne zobowiązujące do utrzymywania, w ściekach oczyszczonych, stężenia azotu ogólnego na poziomie poniżej 10 mgN/l, wpływ temperatury oraz stężenia głównych substratów na wydajność i efektywność procesu deamonifikacji będzie przejawiał się w inny sposób niż opisany wcześniej.

Jak już wskazano (rozdział 3.1), znaczny wpływ na wzrost mikroorganizmów w układach PN/A ma stężenie wolnego amoniaku (NH_3) oraz wolnego kwasu azotawego (HNO_2) (Anthonisen i in., 1976; Jin i in., 2012). Wymienione substancje są prawdopodobnie rzeczywistymi substratami dla bakterii AOB i NOB (Anthonisen i in., 1976; Volcke, 2006), pomimo że transfer jonowych form amoniaku oraz kwasu azotawego przez ściany i błony komórkowe bakterii jest również możliwy (Keerio i in., 2020). Należy zwrócić uwagę na fakt, że substancje będące substratami dla bakterii AOB, AnAOB i NOB są jednocześnie ich głównymi inhibitorami (Anthonisen i in., 1976; Jin i in., 2012). W warunkach panujących w systemie PN/A, służącym do usuwania azotu z cieczy osadowych stężenie wolnego amoniaku w reaktorze jest wystarczająco wysokie, co umożliwi hamowanie wzrostu bakterii NOB i jednocześnie nie wpływa negatywnie na aktywność bakterii z grupy AOB i AnAOB (Trela i in., 2014; Sultana i in. 2014). De Pra i in. (2016) wykazali, iż jednoczesny wzrost bakterii AOB i AnAOB, połączony z kometabolizmem, zwiększa odporność tych grup biomasy na wysokie stężenia wolnego amoniaku. Z drugiej jednak strony zbyt wysokie obciążenie bioreaktora PN/A ładunkiem azotu może doprowadzić do akumulacji azotynów (NO_2^-) i supresji bakterii anammox (AnAOB) wolnym kwasem azotawym (HNO_2), szczególnie przy jednoczesnym obniżeniu odczynu pH w bioreaktorze (Jin i in., 2012). Na il. 3.6 przedstawiono przykładowe zmiany stężenia wolnego amoniaku oraz wolnego kwasu azotawego w zależności od zmian stężenia w układzie azotu amonowego i azotynowego. Zostały one również porównane z odpowiednimi wartościami stałych nasycenia i inhibicji (K_p , K_s) dla wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotynowego dla poszczególnych grup autotrofów. Analizując warunki panujące w pilotowym bioreaktorze MBBR do deamonifikacji głównego strumienia ścieków, rejestrowane w trakcie prowadzenia badań empirycznych (Trojanowicz i in., 2016; Malovanyy i in., 2015b; Plaza i in., 2016) (il. 3.6)

stężenie HNO_2 było od trzech do pięciu rzędów wielkości niższe od wartości stałej inhibicji dla AnAOB, NOB i AOB. W przypadku wolnego amoniaku (NH_3) jego stężenie przekroczyło wartość stałej inhibicji względem NOB w jednym spośród trzech analizowanych przypadków. Pomimo tego inhibicja aktywności NOB nie była obserwowana, co miało odzwierciedlenie w niekorzystnym wzroście stężenia azotu azotanowego w strumieniu ścieków oczyszczonych. Prawdopodobnie omówiona wcześniej zdolność bakterii NOB do osiągania wysokich szybkości procesu utleniania azotu azotynowego (il. 3.3D) rekompensowała częściową utratę ich aktywności na skutek inhibicji wolnym amoniakiem. Podsumowując, można stwierdzić, że w analizowanych warunkach aktywność autotrofów nie była hamowana wysokim stężeniem inhibitorów: wolnego kwasu azotawego i wolnego amoniaku. Jednak w każdym z analizowanych przypadków czynnikiem, który ograniczał aktywność mikroorganizmów procesów częściowej nitytacji (AOB) i anammox (AnAOB) było niskie stężenie substratów (poniżej wartości stałej nasycenia), jakimi są wolny kwas azotawy (HNO_2) i wolny amoniak (NH_3). Z tego powodu stężenia wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotawego pozostają wciąż bardzo ważnymi czynnikami procesu PN/A w warunkach deamonifikacji głównego strumienia ścieków, chociaż ich wpływ na stan procesu ma inny charakter niż inhibicja charakterystyczna dla warunków panujących w bioreaktorach do usuwania azotu z cieczy osadowych. Pokazuje to również, jak trudno znaleźć odpowiednie środki umożliwiające jednoczesną supresję wzrostu bakterii NOB i utrzymanie wysokiej aktywności bakterii AOB i AnAOB. Na podstawie tych obserwacji widzimy również, że pośrednio temperatura oddziałuje na aktywność mikroorganizmów rozwijających się w systemach PN/A poprzez jej wpływ na stężenie substratów i inhibitorów w bioreaktorze.



Il. 3.6. Wartości stężeń wolnego kwasu azotawego (A) i wolnego amoniaku (B) w bioreaktorach (słupki) oraz stałych nasycenia (K_s) i inhibicji (K_i) bakterii autotroficznych (linie poziome)

Przykładem tego są wyniki badań prowadzone przez Sultana i in. (2014), w trakcie których analizowano wpływ obniżania stężenia azotu amonowego w ściekach doprowadzanych do bioreaktora MBBR na efektywność i wydajność procesu autotroficznej deamonifikacji. Proces PN/A był przy tym prowadzony w temperaturze 13°C. Zarówno wydajność, jak i efektywność procesu PN/A była stabilna aż do stężenia azotu amonowego w ściekach doprowadzanych do reaktora MBBR wynoszącego 85 ± 7 mgN/l. Jednak po kolejnej redukcji wartości tego parametru do poziomu 44 ± 4 mgN/l efektywność i wydajność procesu zmalała, odpowiednio o 55% ($16,8 \pm 10$ gN/m³d) i 60% (8 ± 6 gN/m³d). Był to wynik spadku usuwania azotu amonowego do poziomu 52% oraz akumulacji w układzie azotanów (około 65% utlenionego azotu amonowego było dalej utleniane przez NOB do azotu azotanowego N-NO₃). Maksymalna aktywność AOB w bioreaktorze zmniejszyła się o rząd wielkości, z poziomu 66 gN/m³d (przy N-NH₄ wynoszącym 496 mgN/l) do około 6 gN/m³d (przy N-NH₄ równym 44 mgN/l). Co więcej aktywność bakterii AOB i AnAOB była niższa od aktywności biomasy NOB. Wszystkie te niekorzystne zjawiska były prawdopodobnie wynikiem zmniejszenia ilości azotynów produkowanych przez AOB w niskich temperaturach i przy niskim stężeniu substratu w dopływie, znacznie wyższej aktywności bakterii NOB niż AnAOB oraz zastosowanej strategii ciągłego napowietrzania bioreaktora (pomimo że stężenie tlenu rozpuszczonego utrzymywano na niskim poziomie wynoszącym około 0,41 mgO₂/l). Badania prowadzone w skali pilotowej przez Malovanyy'ego i in. (2015b), dotyczące adaptacji systemu PN/A do deamonifikacji cieczy osadowych (w temperaturze 25°C, z zastosowaniem bioreaktora MBBR) do warunków właściwych dla bioreaktorów usuwających azot z głównego strumienia ścieków, również pokazały, że zmniejszanie stężenia azotu amonowego w dopływie powoduje wzrost stężenia azotanów w ściekach oczyszczonych i w konsekwencji obniżenie efektywności procesu. Przy zmianie stężenia N-NH₄ w dopływie z poziomu około 108 do 67 mgN/l aktywność biomasy AOB zredukowana została o około 44%. W tych samych badaniach stwierdzono również, że w biomacie rozproszonej w bioreaktorze w formie osadu czynnego duża część aktywności biochemicznej była związana ze wzrostem biomasy AOB. Spadek stężenia zawiesiny organicznej w bioreaktorze, spowodowany niższym hydraulicznym czasem zatrzymania i wymywaniem osadu z układu, zmniejszył wydajność utleniania azotu amonowego w układzie. To z kolei wpłynęło negatywnie na ilość i aktywność biomasy AnAOB w reaktorze. Prawdopodobnie główną przyczyną tego niekorzystnego zjawiska była niedostateczna ilość azotynów dostępnych dla bakterii anammox w systemie i stopniowe obumieranie tej frakcji biomasy. Długookresowa praca tego układu PN/A w warunkach dopływu ścieków głównego strumienia skutkowałą ustabilizowaniem się efektywności usuwania azotu na niskim poziomie około 30%. W trakcie prowadzenia procesu PN/A w przepływowym bioreaktorze MBBR z ciągłym napowietrzaniem, w warunkach niskiej temperatury wynoszącej 15°C, również zarejestrowano niską efektywność

procesu deamonifikacji (Trojanowicz i in., 2016). Był to prawdopodobnie wynik niskiej szybkości i efektywności usuwania azotu amonowego w bioreaktorze MBBR (odpowiednio 0,04 gN/m²d i 21%) i jednocześnie wysokiej wydajności procesu nitratacji. Ponownie niska wydajność produkcji azotynów była procesem ograniczającym szybkość przemian w układzie, co w połączeniu z konkurencją o ten substrat pomiędzy biomasą NOB a anammox miało negatywny wpływ na aktywność tej ostatniej. Zmierzona maksymalna aktywność biomasy AnAOB była na niskim poziomie wynoszącym od 0,1–0,2 gN/m²d. Ponadto maksymalna szybkość usuwania azotu przez bakterie AOB była około trzykrotnie niższa w porównaniu z aktywnością biomasy NOB (odpowiednio 0,5 i 1,5 gN/m²d). Te czynniki w powiązaniu ze strategią napowietrzania bioreaktora w sposób ciągły umożliwiły NOB zużycie dużej części (około 60%) ze strumienia N-NO₂ generowanego przez bakterie AOB.

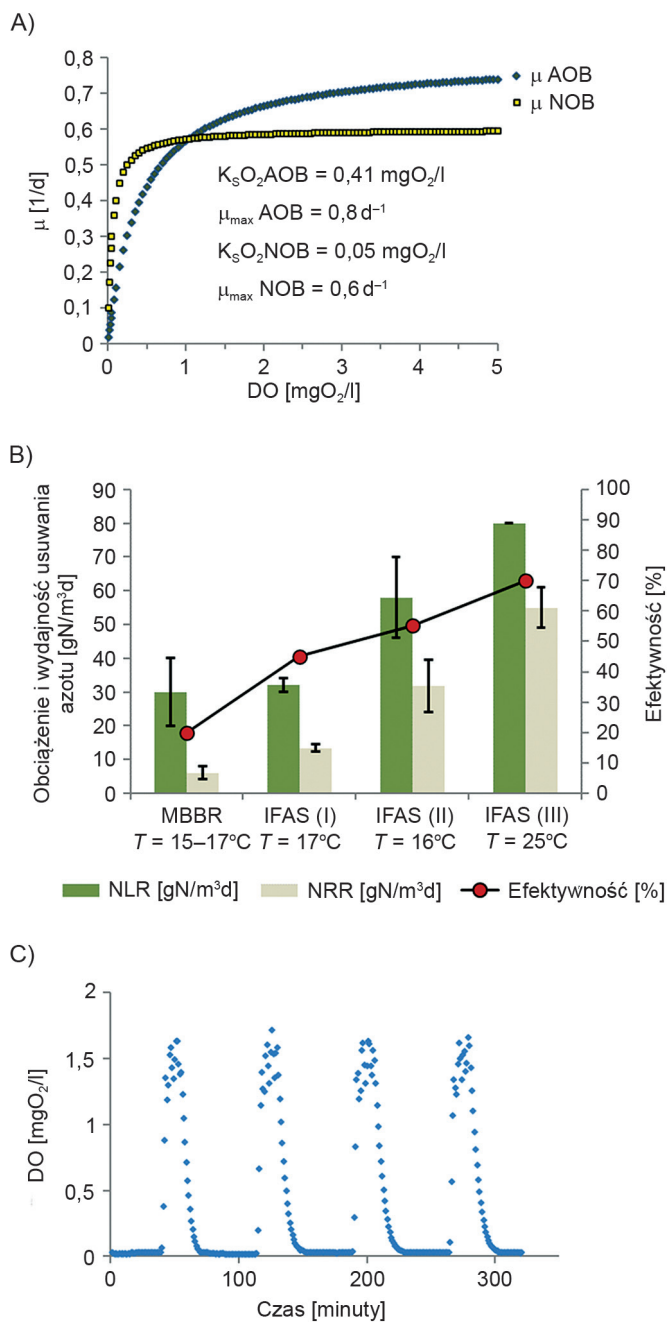
Podsumowując, spadek stężenia N-NH₄ prowadzi najczęściej do redukcji przyrostu AOB i obniżenia szybkości utleniania azotu amonowego. W konsekwencji aktywność biomasy AnAOB maleje, przy jednocześnie obserwowanym wzroście szybkości utleniania azotynów przez NOB, szczególnie wtedy gdy bioreaktor napowietrzany jest w sposób ciągły. Niskie stężenie N-NH₄ w bioreaktorze uniemożliwia inhibicję NOB wolnym amoniakiem, jak ma to miejsce w systemach PN/A do deamonifikacji cieczy osadowych. Stężenia azotu amonowego i azotynowego mimo to mają istotny wpływ na efektywność i wydajność deamonifikacji poprzez zmianę kinetyki procesów przemian azotu zachodzących w bioreaktorze. Jest to szczególnie widoczne w sytuacji, gdy stężenia N-NH₄ w bioreaktorze muszą być niższe od stałej nasycenia dla bakterii AOB, co będzie powszechne w przypadku autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków w przepływowym systemach z pełnym wymieszaniem, których celem jest utrzymywanie stężenia azotu ogólnego na wylocie poniżej 10 mgN/l. Czy zatem możliwe jest stworzenie warunków środowiskowych, w których aktywność NOB będzie skutecznie hamowana? Takie sposoby prowadzenia procesu istnieją. Oparte są one na wiedzy dotyczącej wpływu stężeń: tlenu rozpuszczonego, azotu amonowego i azotu azotynowego w bioreaktorze na kinetykę wzrostu bakterii AOB, NOB i AnAOB. Wiedza ta prowadzi do ustalenia odpowiedniej strategii napowietrzania oraz prowadzenia procesu we właściwym typie bioreaktora. Zostanie to przedyskutowane w kolejnych rozdziałach.

Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorach PN/A do deamonifikacji głównego strumienia ścieków

Jednym z przełomowych momentów w rozwoju technologii autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków były badania przeprowadzone przez Regmi i in. (2013, 2014) i Al-Omari i in. (2013). W ich trakcie oznaczono wartości stałych nasycenia tlenem (K_{O_2}) dla AOB i NOB. Badania ujawniły, że stała nasycenia tlenem dla NOB ($K_{O_2}^{NOB}$) wynosi 0,1 mgO₂/l i jest znacznie niższa niż dotychczas

przyjmowano: 0,8 do 1,5 mgO₂/l (Kaelin i in., 2009; Van Hulle, 2005). Mogło to być związane z adaptacją NOB do niskiego stężenia tlenu (S_{O₂}) w badanym systemie częściowej nitrytacji. Innym wyjaśnieniem może być dobór w bioreaktorze, w którym panują warunki niskiego stężenia tlenu rozpuszczonego (S_{O₂}), szczepów bakterii NOB o strategii wzrostu typu K (K-NOB) (Wu i in., 2016; Winkler i in., 2017). Bakterie o strategii wzrostu typu K charakteryzują się niską wartością stałej nasycenia dla określonych substratów oraz jednocześnie niską wartością maksymalnej, specyficznej szybkości wzrostu. Z tego powodu są dobrze przystosowane do rozwoju w warunkach niskiego stężenia substratów w środowisku. Z kolei bakterie o strategii wzrostu typu r (r-bakterie) przyrastają szybciej (wysoka wartość maksymalnej, specyficznej szybkości wzrostu), z mniejszym powinowactwem do substratów (wyższa wartość stałej nasycenia dla określonych substratów), w warunkach środowiska charakteryzujących się wysokimi stężeniami substratów. Przytoczone powyżej wyniki badań pokazały, że wydajna nitratacja może zachodzić przy niższych stężeniach tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze niż uważano wcześniej. Ponadto oznaczona wartość K_{O₂}^{NOB} była niższa od wartości stałej nasycenia tlenem dla AOB (K_{O₂}^{AOB}) z zakresu od 0,4 do 1,45 mgO₂/l (Sin i in., 2008). Jednocześnie było wiadomo, że maksymalna szybkość wzrostu bakterii AOB jest wyższa niż NOB (il. 3.7, tabela 7.2). Posiadanie przedstawionej powyżej wiedzy umożliwiło zaproponowanie metody hamowania wzrostu bakterii NOB opartej na strategii przerywanego napowietrzania, ze stosunkowo wysoką wartością stężenia tlenu w bioreaktorze (powyżej 1 mgO₂/l, przy której specyficzna maksymalna szybkość wzrostu bakterii AOB jest wyższa od NOB, il. 3.7) oraz krótkim okresem napowietrzania i wydłużoną fazą braku napowietrzania. Prowadzenie procesu z powyższą techniką napowietrzania może skutkować eliminacją biomasy NOB z układu poprzez:

- obniżenie szybkości wzrostu bakterii NOB poniżej przyrostu AOB w warunkach tlenowych, co może prowadzić do zmniejszenia szybkości usuwania azotu przez NOB poniżej osiągniętej przez bakterie AOB w fazie napowietrzania bioreaktora i akumulacją azotynów (innymi słowy: więcej N-NO₂ zostanie wygenerowane przez AOB niż będzie mogło zostać wykorzystane w tym samym czasie przez NOB),
- ograniczenie dostępu bakterii NOB do tlenu rozpuszczonego w fazie braku napowietrzania, co umożliwi zużycie nagromadzonych azotynów przez AnAOB w wydłużonej fazie anoksydacyjnej. Krzywe ilustrujące zmiany szybkości wzrostu bakterii AOB i NOB w funkcji stężenia tlenu rozpuszczonego, uzasadniające opisaną strategię napowietrzania jako metody hamowania wzrostu biomasy NOB pokazano na il. 3.6A. Przykład zmian stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze przy przerywanym napowietrzaniu stosowanym w bioreaktorze MBBR do jednostopniowej, częściowej nitrytacji i anammox przedstawiono na il. 3.7B.



II. 3.7. Wykresy ilustrujące zastosowanie strategii przerywanego napowietrzania jako metody ograniczenia wzrostu bakterii NOB (A – na podstawie danych Malovaný i in. (2015a, b); B – na podstawie danych Trojanowicz i in. (2016), Malovaný i in. (2015a) oraz Pláza i in. (2016); C – na podstawie danych Trojanowicz i in. (2016))

Wyniki części z opublikowanych prac badawczych potwierdziły zasadność prowadzenia procesu deamonifikacji przy wysokich wartościach stężenia tlenu rozpuszczonego, co potwierdza skuteczność zaproponowanej wcześniej strategii napowietrzania. Wysoką efektywność procesu PN/A osiąganą przy utrzymywaniu wysokiego stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze wykazali w swoich badaniach Malovanny i in., 2015a; Lauren i in., 2019; Wen i in., 2017; Miao i in., 2018; Pedruso i in., 2018. Z drugiej strony zaobserwowano, że prowadzenie procesu PN/A w warunkach niskiego stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze nie eliminuje NOB z biomasy i wpływa negatywnie na efektywność procesu (Sultana i in., 2014; Malovanny i in., 2015b; Trojanowicz i in., 2016; Caligaris i in., 2018). Jednakże inni autorzy badań zarejestrowali wysokie efektywności procesu PN/A, utrzymując w bioreaktorze niskie stężenia tlenu rozpuszczonego (Yang i in., 2017; Miao i in., 2017; Azari i in., 2018; X. Li i in., 2017). Z tego powodu, aby właściwie zrozumieć mechanizmy determinujące efektywność i wydajność procesu autotroficznej deamonifikacji, muszą zostać uwzględnione również inne czynniki wpływające na kinetykę zachodzących w układzie przemian biochemicznych, na przykład wcześniej analizowane stężenie azotu amonowego i azotynowego oraz temperatura, jak również typ bioreaktorów, w których proces PN/A jest realizowany.

Strategia przerywanego napowietrzania miała inny wpływ na efektywność autotroficznej deamonifikacji w bioreaktorach typu MBBR niż IFAS. Pomimo zastosowania przerywanego napowietrzania jako metody supresji wzrostu bakterii NOB, nie została ona osiągnięta w przypadku biomasy rozwijającej się w bioreaktorze MBBR, niezależnie od wartości ustalonego stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze (od 0,2 do 1,5 mgO₂/l), w temperaturze pracy bioreaktora utrzymywanej w zakresie od 15 do 17°C (Trojanowicz i in., 2016).

Średnia efektywność usuwania całkowitego azotu nieorganicznego (TIN, ang. *total inorganic nitrogen*) oraz azotu amonowego (TAN, ang. *total ammonium nitrogen*) wynosiła odpowiednio $23 \pm 7\%$ i $53 \pm 19\%$. Wciąż głównym czynnikiem, który uniemożliwiał osiągnięcie wyższego stopnia usuwania azotu była aktywność biomasy NOB. Potwierdziły to również wyniki, które przedstawił Malovanny i in. (2015b), uzyskane w trakcie prowadzenia procesu PN/A w bioreaktorze MBBR w temperaturze 25°C z zastosowaniem przerywanego napowietrzania i przy stężeniu tlenu rozpuszczonego na poziomie około 0,4 mgO₂/l. Chociaż efektywność usuwania azotu wzrosła do około 40%, to zastosowana technika prowadzenia procesu nie pozwoliła na zatrzymanie aktywności NOB (około 52% azotynów wytworzonych przez AOB było utleniane przez NOB). Zastosowanie przerywanego napowietrzania przyniosło pożądany efekt dopiero, gdy ilość biomasy AOB w bioreaktorze została zwiększona po jej zatrzymaniu w formie osadu czynnego, dzięki recyrkulacji oderwanych cząstek błony biologicznej z osadnika wtórnego (przekształcenie bioreaktora MBBR w bioreaktor hybrydowy typu IFAS) (Malovanny i in., 2015a). Pozwoliło to na osiągnięcie wysokiej efektywności i wydajności procesu deamonifikacji w temperatu-

rze 25°C, nawet w warunkach niskich stężeń substratów procesów nitrytacji i anammox. Średnia efektywność usuwania całkowitego azotu nieorganicznego wynosiła $70 \pm 4\%$, przy średniej wydajności procesu na poziomie 55 ± 6 gN/m³d. Stężenie tlenu rozpuszczonego w trakcie okresów napowietrzania o długości 15 minut wynosiło 1,0 mgO₂/l, natomiast czas fazy anoksydacyjnej (braku napowietrzania) ustalono na 45 minut (Malovanyy et al., 2015a). Pomimo redukcji temperatury, w tym samym pilotowym bioreaktorze IFAS, do poziomu około 16°C, osiągnięte efektywności usuwania azotu nieorganicznego i wydajności procesu PN/A pozostawały na względnie wysokim poziomie, odpowiednio $55 \pm 12\%$ i 32 ± 8 gN/m³d (Plaza i in., 2016). Zaszczepienie cyklicznie napowietrzanego bioreaktora MBBR (w którym przez około 4 lata w warunkach niskich temperatur prowadzono proces autotroficznej deamonifikacji) porcją osadu czynnego, pobranego z sekwencyjnego bioreaktora porcjowego (SBR, ang. *sequencing batch reactor*) służącego do konwencjonalnego oczyszczania ścieków komunalnych, również spowodowało znaczny wzrost efektywności procesu z poziomu 23% do 44% (z maksimum 51%) (Trojanowicz i in., 2016). Jak wynika z przedstawionych przykładów, system hybrydowy, w którym biomasa rozwija się zarówno w formie błony biologicznej, jak i osadu czynnego, umożliwia supresję bakterii NOB i przez to znaczące zwiększenie wydajności i efektywności procesu PN/A. Ten sam fenomen został zaobserwowany i opisany w badaniach innych autorów (Yang i in., 2017; Laurenzi i in., 2019; Miao i in., 2018).

Biorąc pod uwagę powyższe dane, rodzą się pytania dotyczące mechanizmów opisanych zjawisk. Jak to się dzieje, że z zastosowaniem przerywanego napowietrzania możliwa jest eliminacja bakterii NOB z osadu czynnego, a jednocześnie są one praktycznie niemożliwe do usunięcia z błony biologicznej? Jak działa mechanizm, który determinuje, że strumień masy azotu azotynowego, produkowany przez biomasę AOB w fazie napowietrzania bioreaktora, nie jest symultanicznie utleniany do azotanów przez NOB, obecne zarówno w błonie biologicznej, jak i osadzie czynnym bioreaktora hybrydowego IFAS? Czy rzeczywiście strategia przerywanego napowietrzania, wraz z ustalonym wysokim stężeniem tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze jest najważniejszym czynnikiem umożliwiającym supresję NOB w systemie IFAS do autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków? Przytoczone wyniki badań wskazują, że przerywane napowietrzanie jest jednym z większej liczby kluczowych elementów umożliwiających skuteczne usuwanie azotu na drodze częściowej nitrytacji/anammox z głównego strumienia ścieków. Być może podstawą efektywnego prowadzenia procesów PN/A jest wysoka aktywność AOB, co było sugerowane wcześniej w publikacjach innych autorów (Malovanyy i in., 2015a,b; Miao i in., 2017; Hoekstra i in., 2018)? Próbę znalezienia odpowiedzi na te pytania podjął autor monografii w swojej wcześniejszej publikacji (Trojanowicz i in., 2021). W wyniku przeprowadzonej analizy zaproponowano wyjaśnienie mechanizmu efektywnego procesu PN/A prowadzonego w bioreaktorach hybrydowych typu IFAS.

Mechanizm efektywnego procesu częściowej nitrytacji/anammox w bioreaktorze IFAS

Trojanowicz i in. (2021) zaproponował wyjaśnienie mechanizmu efektywnej częściowej nitrytacji i anammox w bioreaktorach hybrydowych typu IFAS, ściśle związane z ekologią tego typu bioreaktorów (wynikające z analizy wpływu temperatury oraz stężenia substratów i inhibitorów w bioreaktorze oraz w przekroju błony biologicznej, jak również strategii wzrostu mikroorganizmów autotroficznych rozwijających się w błonie biologicznej i osadzie czynnym). Po pierwsze stwierdzono, że przy obniżonej aktywności mikroorganizmów błony biologicznej (spowodowanej niskimi stężeniami substratów – poniżej wartości odpowiednich stałych nasycenia) i przy wysokim stężeniu tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze, błona biologiczna może być całkowicie przepuszczalna dla cząsteczek tlenu (warunki tlenowe w całym przekroju błony biologicznej). Ma to duże znaczenie, ponieważ wiemy, że dla bakterii anammox (AnAOB) tlen jest czynnikiem toksycznym, który może spowodować zahamowanie ich wzrostu w trakcie napowietrzania bioreaktora oraz przez pewien czas po jego zatrzymaniu (Seuntjens i in., 2018). Uzasadnia to dodatkowo zastosowanie opisanej w poprzednim podrozdziale strategii przerywanego napowietrzania bioreaktorów do prowadzenia procesów PN/A. Przeprowadzone analizy umożliwiły również wyciągnięcie wniosku, iż ustalenie wartości stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze do autotroficznej deamonifikacji powinno być związane z aktywnością biomasy w błonie biologicznej oraz obciążeniem bioreaktora ładunkiem azotu (NLR, ang. *nitrogen loading rate*). Im wyższa aktywność biomasy utleniającej azot (jak również biomasy heterotroficznej), tym oczekiwany w przekroju błony biologicznej spadek stężenia tlenu będzie bardziej dynamiczny (Trojanowicz i in., 2019, 2021). Zaproponowano również, aby ustalana wartość stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze zmniejszała się proporcjonalnie do spadku NLR. Ponownie wykazano, że inhibicja wzrostu biomasy autotroficznej, biorącej udział w przemianach związków azotu, wolnym amoniakiem oraz wolnym kwasem azotawym jest mało prawdopodobna w bioreaktorach do autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków.

Ważna obserwacja dotyczyła faktu, iż w przypadku bioreaktorów IFAS przewidywane stężenie wolnego kwasu azotawego (oraz jonów azotynowych) było znacznie wyższe w porównaniu do bioreaktora MBBR. Było to wynikiem wyższej produkcji azotu azotynowego w układzie, dzięki rozwojowi bakterii AOB nie tylko w błonie biologicznej, ale również w osadzie czynnym. W wyniku tego również stężenie azotynów w przekroju błony biologicznej osiąga wyższe wartości. Ten fenomen w połączeniu z wyższym powinowactwem bakterii AnAOB niż NOB do HNO_2 może wyjaśniać, jak to się dzieje, że w bioreaktorach hybrydowych łatwiej uzyskać przewagę AnAOB nad NOB w błonie biologicznej.

Istotną częścią analizy było porównanie szybkości usuwania azotu przez bakterie AnAOB ($r_{N_{\text{AnAOB}}}$) i NOB ($r_{N_{\text{NOB}}}$) oraz AOB ($r_{N_{\text{AOB}}}$) i NOB w bioreaktorze

IFAS wyrażone jako stosunek tych współczynników, odpowiednio „ r_{N_AnAOB}/r_{N_NOB} ” i „ r_{N_AOB}/r_{N_NOB} ”. Jej wyniki wskazały na uzyskanie przewagi konkurencyjnej bakterii anammox nad bakteriami NOB w błonie biologicznej ($r_{N_AnAOB}/r_{N_NOB} > 1$). Oznacza to, że bakterie AnAOB mogą usunąć więcej azotu niż NOB w tym samym czasie. Jednak zależność tę można byłoby w pełni wykorzystać jedynie w sytuacji, w którym tlen nie hamowałby wzrostu AnAOB. Z tego powodu w układzie PN/A wewnątrz błony biologicznej konieczna jest obecność stale anoksydacyjnej strefy (nawet w czasie napowietrzania bioreaktora), jak również okresowego tworzenia, w pełni anoksydacyjnych warunków w bioreaktorze (fazy braku napowietrzania).

Przewidywane stężenia wolnego amoniaku w błonie biologicznej były o rząd wielkości niższe od stałej nasycenia dla AOB dla tego kluczowego substratu. Jednocześnie dla AnAOB (o znacznie większym powinowactwie do NH_3) były wyższe o dwa rzędy wielkości od stałej nasycenia wolnym amoniakiem dla tej grupy biomasy. Z tego powodu stężenie wolnego amoniaku nie było czynnikiem ograniczającym wzrost AnAOB. Może to być uznane jako kolejna wskazówka, że to wzrost AOB i nityfikacja jest limitującym etapem procesu PN/A. Innymi słowy, jeżeli tylko bakterie AOB generowałyby wyższy strumień masy $N-NO_2$ niż biomasa NOB mogłaby utlenić w czasie trwania napowietrzania reaktora, wówczas cała nadmiarowa (nieutleniona) ilość azotu azotynowego byłaby dostępna dla bakterii AnAOB. Dlatego też najważniejszym parametrem systemu PN/A jest prawdopodobnie stosunek pomiędzy szybkością przemian azotu przez AOB do wartości szybkości przemian azotu przez NOB (r_{N_AOB}/r_{N_NOB}). Im wyższa wartość tego współczynnika, tym wyższy potencjał do eliminacji z układu niepożądanych bakterii NOB. Wyniki dalszych obliczeń i analiz wykazały, że w temperaturze 15°C szybkość usuwania azotu przez AOB w błonie biologicznej będzie zawsze niższa od tej uzyskiwanej przez NOB (niezależnie czy brano pod uwagę wzrost bakterii AOB o strategii wzrostu „r”, r-AOB czy „K”, K-AOB). Dlatego NOB rozwijające się w błonie biologicznej będą miały zdolność do wykorzystania całej ilości azotu azotynowego produkowanego przez AOB (w czasie napowietrzania bioreaktora, w natlenionej strefie błony biologicznej) i przez to zmniejszały ilość tego substratu dostępnego dla bakterii anammox. Wyjaśnia to również, dlaczego eliminacja NOB z błony biologicznej jest tak trudna. Wykazano, że w przypadku biomasy autotroficznej rozwijającej się w formie osadu czynnego, przy założeniu obecności w osadzie r-AOB jako dominującego rodzaju tej grupy bakterii, może wystąpić zjawisko nadmiarowej produkcji $N-NO_2$, akumulacji azotynów w fazie napowietrzania, które nie są utylizowane przez NOB ($r_{N_AOB}/r_{N_NOB} > 1$). Taka sytuacja otwiera możliwość skutecznej eliminacji z systemu NOB i przez to efektywnego usuwania azotu ze ścieków. Wartość współczynnika „ r_{N_AOB}/r_{N_NOB} ” zależy głównie od ilości bakterii AOB i stężenia azotu amonowego (w szczególności wolnego amoniaku) w bioreaktorze. Wysokie stężenie $N-NH_4$ nie tylko zwiększa szybkość wzrostu AOB, ale również stwarza warunki do doboru szybko przyrastających r-AOB (Wu et al., 2016).

W bioreaktorach typu IFAS istnieje możliwość wzrostu ilości biomasy AOB poprzez wzrost stężenia osadu czynnego i to prawdopodobnie dzięki temu systemy hybrydowe mają tak zasadniczą przewagę nad reaktorami typu MBBR. Nie można jednak zapomnieć o drugim istotnym problemie, jakim jest niskie stężenie azotu amonowego w jednostopniowym układzie PN/A do usuwania azotu z „głównego strumienia” ścieków. Zgodnie z regulacjami prawnymi, stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych nie powinno przekraczać 10 mgN/l (dla dużych miejskich oczyszczalni ścieków). W konsekwencji stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych musi być również poniżej tej wartości. W przypadku jednostopniowych bioreaktorów PN/A, o przepływie ciągłym i całkowitym wymieszaniu (kiedy stężenie azotu w bioreaktorze jest zbliżone do stężenia azotu w ściekach oczyszczonych) będzie to miało negatywny wpływ na kinetykę procesu utleniania azotu amonowego poprzez ograniczenie szybkości wzrostu AOB niskim stężeniem substratu w systemie. W wyniku tego możemy spodziewać się obniżenia szybkości usuwania azotu przez AOB i wartości współczynnika „ r_{N_AOB}/r_{N_NOB} ”, jak również wzrostu ilości produkowanych azotanów przez NOB.

W dalszej części przytaczanej analizy stwierdzono, że zarówno szybkość usuwania azotu (r_{N_AOB}), jak i specyficzna szybkość wzrostu AOB (μ_{AOB}) jest wyższa przy założonym stężeniu N-NH₄ w bioreaktorze na poziomie 5 mgN/l niż przy N-NH₄ wynoszącym 1 mgN/l. Wartość r_{N_AOB} przekraczała szybkość utylizacji azotu przez NOB (r_{N_NOB}) przy stężeniu N-NH₄ wynoszącym 5 mgN/l i temperaturze wyższej od 16°C. Natomiast przy stężeniu N-NH₄ wynoszącym 1 mgN/l wartość szybkości usuwania azotu przez AOB była niższa od NOB w całym analizowanym zakresie temperatury (10–25°C). Z tego powodu w pierwszym przypadku (stężenie N-NH₄ równe 5 mgN/l) warunki w bioreaktorze umożliwiałyby stopniową eliminację NOB z systemu w temperaturach powyżej 16°C. W drugim przypadku, przy prawie całkowitym utlenianiu azotu amonowego, usunięcie NOB z biomasy byłoby niemożliwe niezależnie od warunków temperaturowych (ponieważ $r_{N_AOB} < r_{N_NOB}$). Godne uwagi jest to, że progowa temperatura wynosząca 16°C (poniżej której wartości r_{N_AOB} są niższe od r_{N_NOB}), określona podczas teoretycznej analizy, jest spójna z wynikami badań empirycznych uzyskanymi przez Sultana i in. (2014), w których szybkość usuwania azotu osiągnięta przez AOB i NOB zrównana została w temperaturze 16°C. Gilbert i in. (2015) również określili wartość temperatury wynoszącą 16°C jako graniczną, poniżej której w bioreaktorze występowała akumulacja N-NO₃ świadcząca o uzyskiwanej przewadze konkurencyjnej przez bakterie NOB. Możemy zauważyć, że wzrost stężenia osadu czynnego w układzie PN/A ma pozytywny wpływ na wydajność usuwania azotu przez AOB, co jest ważne z uwagi na możliwość zastosowania tego parametru w celu utrzymania wysokiego potencjału do deamonifikacji ścieków, również w warunkach niskich temperatur. Jednak stężenie osadu czynnego w bioreaktorze nie wpływa na różnice we względnej szybkości usuwania azotu przez bakterie AOB i NOB.

Dzięki porównaniu specyficznych szybkości wzrostu AOB i NOB w różnych warunkach prowadzenia procesu (Trojanowicz i in., 2021) możemy wnioskować, że dodatkowym parametrem technologicznym, który może zostać wykorzystany do usunięcia NOB z systemu, jest wiek osadu czynnego (SRT, ang. *solids retention time*). Byłoby to możliwe w warunkach temperatury wyższej od 18°C i przy utrzymywaniu stężenia azotu amonowego w bioreaktorze powyżej 5 mgN/l, ponieważ w takich warunkach specyficzna szybkość wzrostu AOB (μ_{AOB}) jest wyższa od NOB (μ_{NOB}) (czyli minimalny wiek osadu dla AOB będzie niższy od NOB). W tych samych badaniach sprawdzono wpływ wzrostu lepiej przystosowanych do niskich wartości stężeń substratów bakterii K-AOB i K-NOB oraz wzbogacenia biomasy w bakterie AOB o strategii wzrostu typu „r” (r-AOB) na kinetykę usuwania azotu oraz szybkości wzrostu analizowanych grup mikroorganizmów. Stwierdzono wyższe wartości szybkości usuwania azotu oraz specyficznej szybkości wzrostu lepiej przystosowanych do warunków niskiego stężenia substratów w bioreaktorze mikroorganizmów. Ponadto uzyskane wyniki wskazały, że bakterie r-AOB uzyskują przewagę konkurencyjną nad bakteriami K-NOB w szerszym zakresie temperatur (od 12°C do 25°C). Także skrócenie wieku osadu czynnego jako środka do kontroli wzrostu NOB i ich eliminacji z systemu PN/A mogłoby być zastosowane w takim przypadku aż do temperatury 14°C (przy której specyficzne szybkości wzrostu r-AOB i K-NOB równoważą się).

W każdym z rozważanych przypadków, w których szybkość utylizacji azotu przez AOB ($r_{N_{AOB}}$) byłaby wyższa od NOB ($r_{N_{NOB}}$), całość nadmiarowej ilości azotynów mogłaby zostać skonsumowana przez bakterie anammox. Im wyższa ilość produkowanych azotynów, tym lepsze warunki uzyskuje się w układzie deamonifikacji dla AnAOB. Przy ich niedoborze bowiem istnieje potencjał do obumierania komórek bakterii anammox i niekorzystnego zmniejszania ilości tej zasadniczej grupy biomasy w bioreaktorze. Bakterie NOB prawdopodobnie byłyby wciąż aktywne w okresie napowietrzania bioreaktora. Jednakże stała obecność strefy anoksycznej w błonie biologicznej (poprzez ustalenia odpowiedniej wartości stężenia tlenu) mogłaby zmniejszyć strumień masy azotynów utlenianych przez NOB, również w trakcie napowietrzania bioreaktora. W przypadku gdy wartość $r_{N_{AnAOB}}$ byłaby niższa od $r_{N_{AOB}}$, a jednocześnie wartość $r_{N_{AOB}}$ byłaby wyższa od $r_{N_{NOB}}$, powstałyby warunki sprzyjające akumulacji azotynów w bioreaktorze. W takiej sytuacji, jeżeli tylko produkcja nadmiernej ilości azotynów byłaby kontrolowana (tak aby stężenie wolnego kwasu azotawego nie przekraczało wartość stałej inhibicji dla bakterii anammox), wówczas odpowiednie wydłużenie okresu braku napowietrzania w reaktorze (anoksycznego) pozwoliłoby na ich całkowitą utylizację przez bakterie AnAOB. Korzystnym efektem byłby wówczas wzrost ilości biomasy anammox w układzie i dalsze ułatwienie eliminacji NOB z bioreaktora.

Usunięcie z systemu PN/A bakterii NOB nie byłoby możliwe w sytuacji, gdyby wartość $r_{N_{NOB}}$ była wyższa od $r_{N_{AOB}}$ (co jest możliwe na przykład, kiedy niskie stężenie

nia azotu amonowego ogranicza specyficzną szybkość wzrostu bakterii AOB). Konsekwencją mogłoby być stopniowe obniżanie ilości biomasy AnAOB (jako skutek endogennej respiracji wynikającej z niedostatecznej ilości jednego z substratów).

Ponieważ bakterie anammox rozwijają się głównie w błonie biologicznej, ich SRT jest znacznie dłuższy i niezależny od wieku osadu czynnego. Jest to kolejna przewaga bioreaktorów hybrydowych IFAS nad MBBR. Dzięki temu usunięcie z systemu bakterii NOB poprzez zmniejszenie wieku osadu czynnego może odbywać się bez negatywnego wpływu na ilość biomasy AnAOB w tym systemie. Korzystny efekt rozdziału SRT różnych grup mikroorganizmów w tym samym bioreaktorze był dyskutowany przez innych autorów (Han i in., 2016; Cao i in., 2017). Opisywane wyniki analiz przeprowadzonych przez Trojanowicza i in. (2021) prowadzą również do wniosku, iż wzrost stężenia osadu czynnego powinien tworzyć bardziej korzystne warunki do wzrostu biomasy AnAOB w błonie biologicznej jako skutek większej dostępności azotynów.

Wszystkie zaprezentowane wyniki wskazywały jasno na wysoką wagę stężenia $N-NH_4$ w systemie PN/A (wyższe jest bardziej korzystne) jako czynnika wpływającego na szybkość wzrostu oraz kinetykę usuwania azotu przez AOB (ponieważ prowadzenie procesu PN/A przy wyższych stężeniach azotu amonowego zmniejsza ograniczenia substratowe szybkości wzrostu AOB). Jak wskazano również wartość $r_{N, AOB}$ jest kluczowym parametrem do efektywnego prowadzenia procesu autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków i powinna być wyższa od $r_{N, NOB}$ w celu stopniowej eliminacji NOB i umożliwienia bakteriom AnAOB dostępu do azotynów. Z drugiej strony prowadzenie procesu ma zapewnić niskie stężenie $N-NH_4$ oraz azotu ogólnego w odpływie. Ta sprzeczność może zostać pokonana dzięki prowadzeniu procesu PN/A w sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR, ang. *sequencing batch reactor*) lub w bioreaktorach o przepływie tłokowym (PFS, ang. *plug flow system*). W takich układach biologicznego oczyszczania ścieków możliwe jest bowiem utrzymanie wysokiego stężenia azotu amonowego (z reguły powyżej 10 mgN/l) przez określony czas cyklu reakcji, po którym stopniowo maleje (przez stosunkowo krótki czas) do poziomów stężeń zgodnych z wymaganiami prawnymi dotyczącymi stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Takie warunki prowadzenia procesu nie są możliwe w przepływowych bioreaktorach PN/A o całkowitym wymieszaniu, w których stężenie $N-NH_4$ musi być niższe od 10 mgN/l. Inną opcją umożliwiającą zachowanie wysokiego stężenia azotu amonowego w bioreaktorze byłoby rozdzielenie procesu częściowej nitrytacji (PN) od anammox, czyli prowadzenie procesu autotroficznej deamonifikacji w dwustopniowym systemie podzielonym na bioreaktory lub strefy „PN” i „A”. Ponieważ przed procesem anammox jedynie około połowa ładunku azotu amonowego dopływającego do systemu musi ulec utlenieniu do azotynów, wysokie stężenie azotu amonowego w komorze częściowej nitrytacji byłoby zapewnione (Kowalski i in., 2019). Prowadzenie procesu częściowej nitrytacji w warunkach wysokiego stężenia

azotu amonowego umożliwiłoby również wzbogacenie biomasy w bakterie r-AOB (Wu i in., 2016; Zekker i in., 2018), co zostało wskazane w opisywanych badaniach (Trojanowicz i in., 2021) jako bardzo korzystne w odniesieniu do zapewnienia wysokiej efektywności procesu deamonifikacji. Przewaga takiej strategii prowadzenia procesu PN/A była również wskazywana przez Malovany i in. (2015b) oraz Hoekstra i in. (2018). W przypadku bioreaktorów przepływowych o pełnym wymieszaniu konieczne byłoby utrzymywanie resztkowego stężenia azotu amonowego, nie w pełni eliminowanego z układu.

Zaprezentowane hipotezy dotyczące możliwego mechanizmu efektywnego procesu PN/A w bioreaktorach IFAS oraz czynników warunkujących wydajną i efektywną deamonifikację głównego strumienia ścieków potwierdzają wyniki badań innych autorów (tabela 3.6 i 4.3). Z reguły wyższe wydajności (od 65,6 do 223 gN/m³) i efektywności (od 75% do 95%) procesu były osiągane w bioreaktorach typu SBR lub systemach hybrydowych (błona biologiczna lub granulowana biomasa i osad czynny) o przepływie tłokowym i jednocześnie przy stężeniu N-NH₄ w odpływie powyżej 2 mgN/l. Bioreaktory SBR i o przepływie tłokowym musiały umożliwić utrzymywanie wyższego stężenia N-NH₄ przez określony czas (po uruchomieniu cyklu pracy bioreaktora SBR i w początkowych strefach bioreaktora o przepływie tłokowym). Wyjaśniony wcześniej, pozytywny efekt takich warunków był dodatkowo wzmocniony pozostawieniem pewnej ilości azotu amonowego w ściekach oczyszczonych. Ustalone stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorach mieściło się w bardzo szerokim zakresie od 0,17 aż do 2,00 mgO₂/l. Wskazuje to, że poziom DO nie był najważniejszym parametrem wpływającym na sprawność procesu deamonifikacji głównego strumienia ścieków. Lauren i in. (2019) uzyskał wysoką efektywność i wydajność usuwania azotu na drodze PN/A w sekwencyjnym reaktorze porcjowym typu IFAS (IFAS-SBR) w temperaturze około 15,5°C i przez zatrzymanie fazy napowietrzanej (tlenowej) cyklu przy stężeniu N-NH₄ wynoszącym 2 mgN/l. Podkreślano przy tym wykorzystanie wieku osadu czynnego jako parametru sprzyjającego eliminacji NOB z bioreaktora. Wpływ obciążenia bioreaktora ładunkiem azotu (NLR, ang. *nitrogen loading rate*) na wzrost AOB został opisany przez Wen i in. (2017). Wyższe wartości NLR pozostawały w pozytywnej korelacji z wyższą ilością biomasy w reaktorze SBR do procesów PN/A. Kluczowym parametrem do uzyskania efektywności usuwania azotu ze ścieków na poziomie około 82% i z wydajnością około 97 gN/m³d było wysokie stężenie N-NH₄ na wylocie, utrzymywane powyżej 3 mgN/l, w badaniach prowadzonych z użyciem bioreaktora IFAS o przepływie tłokowym (Yang i in., 2017). Kiedy tylko jego stężenie spadało poniżej 1 mgN/l, NOB wygrywały konkurencję z bakteriami AnAOB i wzrastało stężenie azotanów w ściekach oczyszczonych. W tych samych badaniach eliminację NOB z systemu kontrolowano również poprzez ustalanie odpowiedniego wieku osadu czynnego.

Kolejne potwierdzenie sformułowanych wcześniej wniosków pochodzi z publikacji Miao i in. (2017), który prowadził badania w innym typie hybrydowego bioreaktora: system SBR z granulowaną biomasą i osadem czynnym (utrzymywanym na poziomie stężenia około $3000 \text{ mg}_{\text{s.m.o.}}/\text{l}$). Stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych utrzymywano na wysokim poziomie od 10 do 40 mgN/l . Wzbogacenie systemu hybrydowego SBR w biomasę AOB (poprzez inokulację osadu czynnego), razem z zastosowaniem przerywanego napowietrzania, skutkowało wysoką aktywnością AOB i wydajnością usuwania azotu oraz eliminacją NOB. Stężenie N-NH_4 w bioreaktorze SBR opartym na granulowanym osadzie czynnym do autotroficznej deamonifikacji ścieków miejskich utrzymywano na średnim poziomie około $5,22 \pm 2,7 \text{ mgN/l}$ (Pedruso i in. 2018). W temperaturze ścieków z zakresu od 12°C do 18°C średnie stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych nie przekraczało 10 mgN/l przy zawartości azotu azotanowego nie przekraczającego 3 mgN/l . Uzyskana efektywność i wydajność procesu wynosiła odpowiednio 52% (± 14) i $60 \text{ gN/m}^3\text{d}$. Wysoką efektywność i wydajność usuwania całkowitego azotu nieorganicznego (maksymalne wartości, odpowiednio 96% i $100 \text{ gN/m}^3\text{d}$) osiągnięto również w systemie IFAS-SBR w badaniach Azari i in. (2018). W publikacji Gilbert i in. (2015) stwierdzono, że wyższą ilość biomasy AOB łatwiej utrzymać w systemie SBR niż MBBR. Stężenie N-NH_4 w bioreaktorze przepływowym typu MBBR, było utrzymywane na poziomie około 6–8 mgN/l poprzez kontrolę zasilania układu ładunkiem ścieków surowych (przerywany dopływ ścieków do reaktora).

Slikers i in. (2005) przedstawił dowód, że zarówno AOB, jak i NOB mogą koegzystować w systemie, nawet przy bardzo niskim poziomie stężenia tlenu rozpuszczonego ($0,06\text{--}0,24 \text{ mgO}_2/\text{l}$) tak długo, jak tylko azot amonowy był czynnikiem ograniczającym ich wzrost (stężenie N-NH_4 wynoszące około $0,14 \text{ mgN/l}$). Kiedy tylko tlen rozpuszczony stał się czynnikiem limitującym i stężenie N-NH_4 wzrosło do około 161 mgN/l , bakterie NOB zostały usunięte z systemu i około 77–79% z utlenionego ładunku azotu amonowego było utlenianie do formy azotynów przez AOB. Zjawisko to było odwracalne poprzez zmianę czynnika limitującego z utleniacza (O_2) na reduktor (N-NH_4). Jest to kolejny przykład jak ważne jest zachowanie odpowiedniej równowagi pomiędzy stężeniem DO i N-NH_4 w bioreaktorze autotroficznej deamonifikacji w celu uzyskania przewagi konkurencyjnej bakterii AOB i AnAOB nad NOB.

Można w tym miejscu stwierdzić, że wnioski te otwierają również drogę do badań nad odpowiednimi algorytmami automatycznego sterowania procesem PN/A opartego na pomiarach *online* stężenia azotu amonowego i tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze oraz dostosowania strategii napowietrzania w taki sposób, aby to utleniacz był czynnikiem limitującym przebieg procesu nitrytacji. Będzie to oczywiście łatwiejsze do uzyskania przy nieco wyższym stężeniu tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze. Po przejściu z zasilania bioreaktora (w pełnej skali technicznej) cieczami osadowymi na dopływ pochodzący z głównego strumienia w dwustop-

niowym układzie PN i A, w bioreaktorze MBBR o przepływie ciągłym (w temperaturach pracy 15–20°C), zarejestrowano stopniowy spadek aktywności bakterii AOB z około 0,8 gN/m²d do 0,5 gN/m²d oraz równoległy wzrost aktywności NOB do 1,0 gN/m²d (Picullel i in., 2018). Co interesujące, względna ilość AOB zmalała przy tym z około 30% do poniżej 5% bez negatywnego wpływu na utlenianie N-NH₄ (0,5 gN/m²d). Można przypuszczać, że był to wpływ dezaktywacji części biomasy AOB (obumieranie) jako konsekwencji dopasowania stanu systemu do warunków niskiego obciążenia ładunkiem azotu (NLR). Innym wyjaśnieniem mógłby być wzrost utleniających amoniak archeonów (AOA ang. *ammonium oxidizing archaea*), uważanych za mikroorganizmy dobrze zaadaptowane do warunków niskich stężeń substratów (o strategii wzrostu typu K) (Zekker i in., 2018), których ilość nie była oznaczona wykonywanymi w trakcie cytowanych badań testami qPCR. Ewentualnie był to wynik wzrostu w układzie innych rodzajów eubakterii, co wpłynęło na wynik względnej ilości AOB w biomacie. Zaobserwowany równoległy spadek aktywności AnAOB był spowodowany prawdopodobnie niewielką dostępnością azotu azotynowego i będącą tego skutkiem endogenną respiracją bakterii anammox w błonie biologicznej.

Odnosząc się do podkreślanej w tym podrozdziale roli aktywności bakterii AOB na skuteczność działania systemu PN/A, warto odnieść się do pracy Zekker i in. (2018), w której wykazał, że szybkość nitrytacji zarówno AOB, jak i AOA była wyższa przy utrzymywanym wyższym stężeniu N-NH₄ w bioreaktorze (25–100 mgN/l) w porównaniu do hodowli bakterii AOB w warunkach stężenia azotu amonowego na poziomie 1–5 mgN/l (szybkość zredukowana o 50–70%). Zaobserwowano przy tym dobór bakterii r-AOB, kiedy błona biologiczna rozwijała się przy wyższych stężeniach azotu amonowego. W kolejnym etapie eksperymentu, po obniżeniu stężenia N-NH₄ do poziomu 1–5 mgN/l zaobserwowano znaczący spadek aktywności bakterii AOB. Z drugiej strony, w przypadku biomasy zaadaptowanej do warunków niskiego stężenia substratów (K-AOB) przejście z warunków wysokiej do niskiej koncentracji N-NH₄ nie powodowało utraty ich wcześniejszej aktywności. Przytaczane wyniki pozostają w sprzeczności z obserwacjami Wu i in. (2016), w których zaobserwowano wzbogacenie biomasy w bakterie r-AOB po zainstalowaniu w układzie dedykowanego bioreaktora, w którym utrzymywane było wysokie stężenie N-NH₄. Wzrost stężenia azotu amonowego w tej części układu PN/A nie tylko doprowadził do wzrostu ilości biomasy r-AOB (kiedy N-NH₄ była wyższa od 2 mgN/l), ale również do stworzenia warunków umożliwiających eliminację NOB z układu, kiedy N-NH₄ ustalono na poziomie 17 mgN/l.

Przedstawione powyżej wyniki mogą prowadzić nas do kolejnej części wyjaśnienia, jak to się dzieje, że efektywność procesu PN/A jest dużo wyższa w bioreaktorach IFAS niż MBBR? Warunki panujące w błonie biologicznej (stratyfikacja stężenia substratów w jej przekroju) sprzyjają rozwojowi bakterii o strategii wzrostu typu K. W warunkach bardziej równomiernego rozkładu stężenia substratów, jakie

ma miejsce w kłaczkach osadu czynnego, selekcja bakterii r-AOB będzie bardziej prawdopodobna. Co więcej, wskazuje to również na możliwość wzbogacenia biomasy w bakterie r-AOB w reaktorach typu SBR lub bioreaktorach o przepływie tłokowym (odpowiednio dzięki istnieniu części cyklu reakcji lub stref w bioreaktorze o wysokim stężeniu substratów) i dużo gorsze warunki do uzyskania takiego efektu w bioreaktorach o przepływie ciągłym i pełnym wymieszaniu (ponieważ mamy tam zwykle do czynienia z stałym, niskim stężeniem $N-NH_4$). Z drugiej strony Jubany i in. (2009) pokazał, że K-AOB mogą zdominować biocenozę reaktora również przy wysokim stężeniu substratów ($N-NH_4$ w zakresie 25–100 mgN/l). Jak widać, stężenie $N-NH_4$ w bioreaktorze PN/A wpływa nie tylko na kinetykę procesu usuwania azotu bezpośrednio (poprzez ograniczenia w dostępie do substratów lub ich brak), ale również poprzez selekcję grup autotroficznych bakterii, charakteryzujących się strategią wzrostu typu K lub r. Rola, jaką pełni wiek osadu czynnego w eliminacji NOB z układów technologicznych autotroficznej deamonifikacji była podkreślana przez Wu i in. (2016). Łączny wpływ stężenia substratów w bioreaktorze oraz SRT na wzbogacenie biomasy w bakterie K-NOB lub r-NOB był sprawdzany przez Winkler i in. (2017). Potwierdzono, że niskie stężenia $N-NO_2$ i obniżenie wieku osadu do wartości zbliżonych do czasu podwojenia r-NOB (τ_{NOB}) powoduje, że to biomasa r-NOB (*Nitrobacter*) uzyskuje przewagę konkurencyjną. W wyniku tego to ona dominuje w bioreaktorze, pomimo niskiego stężenia substratów w bioreaktorze (mimo lepszego dostosowania K-NOB do takich warunków). Trwa to tak długo, jak tylko SRT utrzymuje się poniżej wartości minimalnego wieku osadu dla K-NOB (poniżej wartości czasu podwojenia tej grupy mikroorganizmów).

Ta ciekawa właściwość biomasy NOB, która umożliwiła bakteriom pozostanie w systemie dzięki szybszemu przyrostowi, pomimo niekorzystnych warunków, być może mogłaby zostać wykorzystana do wzbogacenia bioreaktora w biomasę r-AOB, co byłoby bardzo korzystne w odniesieniu do wzrostu efektywności i wydajności procesu PN/A głównego strumienia ścieków. Charoanwoodtipong i in. (2015) zaobserwował eliminację z biomasy r-AOB i wzbogacenie jej w K-AOB wraz ze spadkiem stężenia $N-NH_4$ z poziomu około 50 mgN/l do 1 mgN/l (w bioreaktorze z okresowym zasilaniem ściekami), podczas gdy aktywność bakterii NOB pozostała na tym samym poziomie. Wiele z omówionych tu aspektów związanych z wyjaśnieniem mechanizmów i czynników efektywnych procesów PN/A było wskazanych również przez Malovany i in. (2015b). Po pierwsze zaobserwowano, że duża część wydajności bioreaktora związana jest ze wzrostem AOB w formie rozproszonej w bioreaktorze MBBR – w oderwanych, drobnych fragmentach błony biologicznej, które wynoszone były poza układ wraz z odpływem. Skutkowało to zmniejszeniem wydajności generowania strumienia masy $N-NO_2$ oraz w konsekwencji utratą części biomasy AnAOB na skutek endogennej respiracji. Opisano również negatywny wpływ niskiego stężenia $N-NH_4$ na skuteczność procesu PN/A, co jest spójne z przedstawionymi wcześniej informacjami i stawianymi hipotezami. Spadek

stężenia N-NH₄ w bioreaktorze skutkowało akumulacją N-NO₃ w odpływie. Trojanowicz i in. (2016) w swoich badaniach empirycznych, prowadzonych w pilotowym bioreaktorze MBBR w warunkach niskich temperatur (15–17°C), zaobserwowali wyraźny wzrost stężenia N-NO₃ w momencie spadku stężenia N-NH₄ w systemie poniżej 20 mgN/l. Malovany i in. (2015b) wskazywali, że prowadzenie procesu PN/A w bioreaktorze IFAS w trybie sekwencyjnego reaktora porcjowego (SBR) lub bioreaktora o przepływie tłokowym byłoby korzystne w odniesieniu do jego skuteczności, aczkolwiek nie kontynuowano badań w tym kierunku, podając jako przyczynę wzrost ryzyka ekspozycji biomasy na wyższe stężenia inhibitorów obecnych w ściekach wstępnie oczyszczanych w beztlenowym bioreaktorze typu UASB (ang. *upflow anaerobic sludge blanket*).

Stężenie materii organicznej w bioreaktorach autotroficznej deamonifikacji

Bioreaktory służące do autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków mają zostać zainstalowane w ciągach technologicznych systemów odzysku zasobów wodnych (ang. *water resources recovery systems*) o wysokiej efektywności energetycznej, w które mają zostać przekształcone obecnie oczyszczalnie ścieków komunalnych. Ścieki do nich dopływające będą w dużej części pozbawione łatwo rozkładalnych biologicznie związków organicznych węgla, których strumień ma zostać przekierowany do innych urządzeń (Trojanowicz, 2016). Obecnie najczęściej wymienia się przy tym wysoko obciążone komory osadu czynnego (HRAS, ang. *high rate activated sludge*), z których materia organiczna przetłaczana byłaby do dalszej utylizacji w wydzielonych komorach fermentacji lub beztlenowe reaktory typu UASB (ang. *upflow anaerobic sludge blanket*) (Plaza i in., 2016; Gu i in., 2017; Maktabifard i in., 2018). Z tego też powodu oczekuje się niskiej wartości współczynnika „C/N”, definiowanego jako stosunek pomiędzy stężeniem materii organicznej „C” a stężeniem azotu „N” w dopływie do systemu PN/A.

Wpływ wartości stosunku pomiędzy stężeniem materii organicznej „C” a stężeniem azotu „N” na skuteczność procesu PN/A

Procesy częściowej nitrytacji i anammox są w pełni autotroficzne, dlatego zapotrzebowanie na organiczne związki węgla nie jest z nimi związane. Jednocześnie, w trakcie procesu anammox powstaje jako produkt uboczny strumień masy azotu azotanowego (około 11% w stosunku do ilości azotu amonowego usuwanego ze ścieków w tym procesie (Trela i in., 2014; Kartal i in., 2012)). Aktywność bakterii NOB w systemach PN/A dodatkowo podnosi stężenie azotanów w bioreaktorze. Dlatego obecność łatwo rozkładalnej biologicznie frakcji materii organicznej w takim systemie może pomagać w osiągnięciu wyższej efektywności deamonifikacji poprzez dodatkowe, doczyszczające (ang. *polishing*) usuwanie pozostałości azotanów w wyniku denitryfikacji (DN). Denitryfikacja może być przy tym heterotroficzna, jak w konwencjonalnych systemach usuwania azotu ze ścieków. Jednak,

bardzo interesującą alternatywą jest możliwość usuwania $N-NO_3$ poprzez redukcję azotu azotanowego do azotynów (częściową denitryfikację, pDN), a następnie proces anammox (A). Dowody na usuwanie azotu tą ścieżką metaboliczną przedstawił Malovanyy i in. (2015a). Co więcej, same bakterie anammox posiadają zdolność do wykorzystania materii organicznej do denitryfikacji (zachodzącej z utylizacją organicznych związków węgla w miejsce azotu amonowego) (Winkler i in., 2012; Kartal i in., 2012).

Uwagę przyciąga również możliwość zastosowania jeszcze innej drogi usuwania $N-NO_3$, mianowicie częściowa dysymilacyjna redukcja azotanów do amonu (pDNRA, ang. *partial Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium*) (Castro-Barros i in., 2017). Proces polega na redukcji azotanów do azotynów z użyciem węgla organicznego jako donora elektronów i przebiega w komórkach bakterii anammox. Zainteresowanie tym procesem związane jest z faktem, że stechiometryczny stosunek pomiędzy ilością węgla organicznego a azotem (C/N) w tym procesie wynosi jedynie 1,14 gChZT/gN. Dlatego mógłby zostać zastosowany w układach autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków bez negatywnego wpływu na realizację koncepcji oczyszczalni ścieków komunalnych jako zakładu odzysku zasobów wodnych i energii. Miao i in. (2018) zademonstrował wzrost efektywności procesu PN/A w głównym strumieniu ścieków w temperaturze 30°C, z około 30,8% do około 77,3% wraz ze wzrostem stosunku C/N w ściekach, z poziomu 1,1 do 2,5 gChZT/gN (choć dalszy wzrost C/N powyżej 2,5 gChZT/gN powodował obniżenie stopnia usuwania azotu ze ścieków). Co interesujące, wykazano wzrost aktywności bakterii anammox wraz ze wzrostem C/N z 1,1 do 2,5 gChZT/gN i jednoczesny spadek aktywności NOB. Może to być dowód, że proces denitryfikacji przebiegał drogą pDNRA w komórkach anammox. Stwierdzono również zachodzenie procesu DN w tym układzie, gdy C/N wzrósł powyżej 2,5 gChZT/gN. Zauważono przy tym poprawę sedymentacji i wzrost wielkości kłaczków osadu czynnego. Stężenie $N-NO_3$ w ściekach oczyszczonych zmalało przy tym z poziomu około 20 mgN/l do poziomu około 5 mgN/l. Lauereni i in. (2019) prowadził proces PN/A z wysoką efektywnością w bioreaktorze IFAS-SBR przy wartości C/N wynoszącej około 2 gChZT/gN. Deterioracja procesu PN/A, przy obniżeniu wartości C/N z poziomu około 0,4 do 0,0 gChZT/gN, została zaobserwowana z kolei przez Li i in. (2017). Jednocześnie nastąpiła eliminacja heterotrofów (H) z układu i zwiększenie aktywności NOB. Wskazuje to na ważną rolę, jaką pełnią współzależności ekologiczne pomiędzy biomasą H i NOB, na hamowanie aktywności tej ostatniej. W badaniach Wen i in. (2017) stwierdzono, że duża część frakcji azotu nieorganicznego była usuwana w wyniku częściowej i całkowitej denitryfikacji równolegle z procesem anammox. Wyniki przeprowadzonych testów porcjowych przez Castro-Barros i in. (2017) pokazały, że AnAOB potrafią redukować azotany do azotynów z użyciem lotnych związków organicznych w procesie pDNRA i w ten sposób kompensować straty efektywności procesu związane z aktywnością bakterii

NOB w systemie. Zauważono również, że proces DNRA w komórkach anammox jest bardziej termodynamicznie prawdopodobny, ponieważ entalpia procesu w tym przypadku jest wyższa w porównaniu z denitryfikacją zachodzącą w komórkach heterotroficznych. Winkler i in. (2012) przedstawili obserwację wskazującą na zdolność biomasy AnAOB do uzyskania przewagi konkurencyjnej w bioreaktorze i eliminacji biomasy H z układu przy prowadzeniu procesu denitryfikacji w warunkach wartości C/N poniżej 0,5 gChZT/gN.

Przegląd wartości współczynników C/N w ściekach dopływających do bioreaktorów PN/A głównego strumienia ścieków oraz w reaktorach autotroficznej deamonifikacji pokazano w tabeli 3.4 oraz 3.6. Na podstawie przedstawionych w tym miejscu przykładów można stwierdzić, iż jedną z metod na skuteczne zastosowanie procesu autotroficznej deamonifikacji do oczyszczania głównego strumienia ścieków jest powiązanie procesu PN/A z klasyczną denitryfikacją lub procesem pDNRA jako etapu doczyszczającego. Wartość stosunku C/N rejestrowana przez Pedruso i in. (2018a) w bioreaktorze SBR opartym na granulowanym osadzie czynnym mieściła się w zakresie od 1,5 do 4,4 gChZT/gN. Mierzona wartość ChZT usuniętego ze ścieków w stosunku do ilości zredukowanego N wynosiła około 1,6, wskazując na stechiometrię procesu pDNRA i jego występowanie w badanym układzie. Xie i in. (2018) uzyskał wysoką skuteczność usuwania azotu w biologicznym złożu membranowym (MBfR, ang. *membrane biofilm reactor*), łącząc proces anammox z denitryfikacją metanem (CH₄) jako donorem elektronów. W badaniach procesów PN/A, prowadzonych w pilotowych bioreaktorach MBBR i IFAS, najwyższe efektywności procesu oraz aktywności biomasy AnAOB były uzyskiwane przy wartości stosunku C/N przekraczającego 1,0 (Trojanowicz i in., 2016; Malovany i in., 2015a; Plaza i in., 2016).

Tabela 3.6

Porównanie podstawowych parametrów technologicznych oraz konfiguracji i typów układów technologicznych PN/A do usuwania azotu z głównego strumienia ścieków

Lp.	Typ reaktora ^a	AnAOB forma wzrostu ^b	DO [mgO ₂ /l]	T [°C]	Wl ^c N-NH ₄ [gN/m ³]	(ChZT/N) wl [gChZT/gN]	N-NH ₄ [gN/m ³]	VNRR [gN/m ³ d]	E [%]	Lit.
1	IFAS-SBR (lab., R)	BF	0,17	15,5	23 (±6)	2	1,9 (±0,5)	79 ± 16	88	[1]
2	SBR (lab., S)	AS	0,33 0,21	28,8	263,1 103,3	0,4 0,5	~90,5 46,2	740 160	65,6 2	[2]
3	SBR (lab., S)	BF	0,8–1,1	30	50	1	< 5	~90	> 90	[3]
4	IFAS, plug flow (lab., R)	BF	0,15–0,36	22–25	40	1,3	> 3	100	82	[4]
5	GAS (lab., R)	GR	0,6	25	28 (±5)	1,8	3,3 (±1,6)	81	82,7–87,5	[5]

6	SBR-IFAS (lab., R)	GR	0,4–0,6	32	37–80	~1	10–70 (> 10)	~75	70	[6]
7	SBR-IFAS (lab., R)	GR	0,8–1,2	30	33,0–76,9	2,5 1,1	> 5,5 > 15	77,3 30,8	94,7 38,9	[7]
8	SBR (pilot., R)	GR	2,0 (±1,4)	12–18	17 (±6)	1,5–4,4	5,22 (±2,7)	33,5	52	[8]
9	FBBR (lab., R)	BF	0,5	20–35	20 (±7)	1,8	0	210	38	[9]
10	GAS (pilot., R)	GR	n.a.	10,4– 24,7	14,2–33,0	0,6–2,5	5	223 (23°C) 97 (13,4°C)	n.d.	[10]
11	IFAS pełne wymieszanie, ciągły przepływ (pilot., R)	BF	1,0	25	45,5 ± 2,3	1,8 ± 0,1	5	55 ± 6	70 ± 4	[11]

Skróty: „^bBF” – błona biologiczna, „AS” – osad czynny, „GR” – granulowany osad czynny; „R” – rzeczywiste ścieki, „S” – ścieki syntetyczne; „W” – wlot.

Źródła (Lit.): [1] Lauren i in. (2019); [2] J. Li i in. (2017); [3] Wen i in. (2017); [4] Yang i in. (2017); [5] X. Li i in. (2017); [6] Miao i in. (2017); [7] Miao i in. (2018); [8] Pedrouso i in. (2018b); [9] Chen i in. (2017); [10] Hoekstra i in. (2018); [11] Malovany i in. (2015a).

Odczyn pH, zasadowość (ALK) oraz stężenie węgla nieorganicznego (IC)

Wartość odczynu pH w odniesieniu do procesów zachodzących w komórkach bakterii biorących udział w procesach deamonifikacji może mieć działanie bezpośrednie – na drodze dezaktywacji enzymów odpowiedzialnych za nityfikację, zaburzenie naturalnego gradientu stężenia protonów wewnątrz komórek bakterii anammox lub zmniejszenie dostępności mikroelementów w warunkach niskich wartości pH – oraz pośrednie poprzez wpływ na stan równowagi chemicznej pomiędzy stężeniami różnych form głównych substratów procesu deamonifikacji w roztworze wodnym: azotem amonowym i wolnym amoniakiem; azotem azotynowym i wolnym kwasem azotawym oraz wodorowęglanami i węglanami (patrz rozdział 3.1 oraz sekcja rozdziału 3.2.2 „Stężenie głównych substratów procesu anammox: azotu amonowego (N-NH₄) i azotu azotynowego (N-NO₂)”) (Jaroszyński i in. 2011; Tomaszewski i in., 2017; Magri i in., 2007; Daverey i in., 2015). Zakresy odpowiednich wartości pH dla głównych grup biomasy autotroficznej występującej w systemach PN/A przedstawiono w tabelach 3.1 oraz 3.2.

Zasadowość jest rozumiana na dwa sposoby. Po pierwsze jako zdolność do buforowania zmian wartości pH w reaktorze. Ponadto jest ona związana ze stężeniem jonów wodorowęglanowych, dlatego może być miarą stężenia nieorganicznego węgla (ang. *inorganic carbon*, IC), który jest substratem niezbędnym do przyrostu autotroficznej biomasy.

Zdolność układu do przeciwdziałania zmianom odczynu pH przekłada się na zachowanie optymalnych warunków środowiska i przez to jest czynnikiem zapo-

biegającym inhibicji biomasy AOB, NOB i AnAOB (patrz tabela 3.1 oraz 3.2, rozdział 3.1). Dla stanu ustalonego układu PN/A wartość pH wpływa na utrzymanie określonych stężeń wolnego amoniaku, wolnego kwasu azotawego oraz wodorowęglanów w fazie wodnej, co oddziałuje na kinetykę procesów nitrytacji, nitratacji i anammox, jak również na ewentualną inhibicję biomasy AOB, NOB i AnAOB przez NH_3 i HNO_2 (Jaroszyński, 2011; Magri i in., 2007; Jin i in., 2012; Rodriguez-Sanchez i in., 2014). Procesy utleniania związków chemicznych azotu powodują zużywanie zasadowości (pojemności buforowej). Z kolei proces anammox związany jest ze zużyciem protonów (patrz stechiometria procesu anammox, równanie 3.33) (Tomaszewski i in., 2017). W układach deamonifikacji można zaobserwować spadek pH w odniesieniu do jego wartości w ściekach dopływających do reaktora, chociaż nie jest to regułą (Gut i in., 2006; Szatkowska i in., 2007; Joss i in., 2009; Morales i in., 2017). Można zatem spodziewać się zmniejszenia stężenia wolnego amoniaku i wzrostu stężenia wolnego kwasu azotawego w reaktorze również ze względu na obniżenie pH w systemie (il. 3.4 i 3.5). Spadek pH powoduje także wzrost stężenia dwutlenku węgla w roztworze, a w efekcie utratę węgla nieorganicznego w systemie poprzez proces odpędzania (*stripping*) CO_2 w trakcie napowietrzania reaktora (Wett i in., 2001).

Stężenie węgla nieorganicznego jest jednym z czynników decydujących o aktywności biomasy autotroficznej, w tym anammox (Guisasola i in., 2007; Kimura i in., 2011). Zapotrzebowanie na węgiel nieorganiczny (wodorowęglany) w procesach anabolicznych wynosi 1,8/1 ($\text{molHCO}_3^-/\text{molNH}_4^+$) dla AOB, 5/1 ($\text{molHCO}_3^-/\text{molNO}_2^-$) dla NOB (równania 3.8 i 3.9) oraz dla AnAOB 0,25/1 ($\text{molHCO}_3^-/\text{molNO}_2^-$). Sumaryczne zużycie zasadowości w procesie deamonifikacji (biorąc pod uwagę proces nitrytacji i anammox) wynosi około 1,1 ($\text{molHCO}_3^-/\text{molNH}_4^+$) (Driessen i Hendrickx, 2021). Dzięki temu, że ciecze osadowe charakteryzują się wartością współczynnika ($\text{molHCO}_3^-/\text{molNH}_4^+$) około 1/1, proces częściowej nitrytacji jest łatwy do uzyskania i zachodzi niejako samoistnie – ponieważ niewystarczająca ilość wodorowęglanów w roztworze uniemożliwia całkowite utlenianie azotu amonowego do azotynów (Bagchi i in., 2010; Kandera, 2019).

4. UKŁADY CZĘŚCIOWEJ NITRYTACJI I ANAMMOX

4.1. Podstawowa charakterystyka układów technologicznych autotroficznej deamonifikacji

Systemy biotechnologiczne, w których prowadzone są procesy częściowej nitrytacji oraz anammox posiadają jedną wspólną cechę: możliwość zatrzymania w układzie wolno przyrastającej biomasy autotroficznej. Dotyczy to bakterii utleniających azot amonowy (AOB), ale przede wszystkim bakterii anammox (AnAOB). Jak wcześniej podano, czas podwojenia (τ) dla biomasy AOB wynosi od 0,32 do 2,31 dni (tabela 3.1). W przypadku bakterii AnAOB mieści się on w zakresie od 7 do 11 dni (tabela 3.2), co znacząco utrudnia prowadzenie procesu anammox w oparciu o technologię osadu czynnego. Czas zatrzymania biomasy w bioreaktorze (wiek biomasy) można zwiększyć, wykorzystując jej wzrost w formie błony biologicznej lub granulowanego osadu czynnego (Trojanowicz i in., 2011; Franca i in., 2018; Hoekstra i in., 2019; Zhang i in., 2020).

Autotroficzna deamonifikacja ścieków może być prowadzona w dwóch rodzajach układów technologicznych. W pierwszym z nich proces częściowej nitrytacji (PN) jest oddzielony fizycznie od procesu anammox (A), czyli prowadzone są one w oddzielnych bioreaktorach. Mówimy wówczas o dwustopniowych systemach deamonifikacji. W drugim przypadku proces częściowej nitrytacji i anammox zachodzi w tym samym bioreaktorze. Takie układy deamonifikacji nazywamy jedno-stopniowymi (Lackner i in., 2014; Gut i in., 2006; Szatkowska i in., 2007; Cema i in., 2009; Gilbert i in., 2015; Kowalski i in., 2019).

W odniesieniu do hydrauliki wykorzystuje się zarówno bioreaktory przepływowe (z pełnym wymieszaniem lub przepływem tłokowym), jak również sekwencyjne reaktory porcjowe (z pełnym wymieszaniem) (Lackner i in., 2014; Trojanowicz i in., 2021; Cao i in., 2017; Yang i in., 2017) (tabela 4.1).

W pełnej skali technicznej eksploatowanych było w czerwcu 2021 roku około 175 układów PN/A, głównie do oczyszczania strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego (Driessen, 2021; Kandera, 2019; Christensson, 2021). Z tego 75 systemów deamonifikacji pracowało z wykorzystaniem bioreaktorów hybrydowych SBR: granulowany i konwencjonalny osad czynny (Demon®), 66 oparto na bioreaktorach z granulowanym osadem czynnym (Anammox®), a 34 na technologiach błon biologicznych – złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem (31-Anita(TM)Mox, 3-DeAmmon) (Driessen, 2021; Driessen i Hendrickx, 2021; Christensson, 2021).

Tabela 4.1

Porównanie rodzajów układów technologicznych, wykorzystywanych do prowadzenia procesów częściowej nitracji i anammox

Rodzaj układu PN/A	Hydraulika bioreaktora	Forma wzrostu biomasy	Przykład zastosowania/źródło (ciecze osadowe/ główny strumień)	Przykład nazwy komercyjnego procesu
1-stopniowy	Pełne wymieszanie	Błona biologiczna	Ciecze osadowe (Kanders, 2019)	ANITA(TM)Mox (Veolia) PURAC (Kanders) OLAND – jednostopniowy (RBC)
		System hybrydowy: błona biologiczna oraz osad czynny	Główny strumień (Malovanyy i in., 2015)	n.d.
		Granulowany osad czynny	Ciecze osadowe/główny strumień (Driessen, 2021)	ANNAMOX® (Paques)
	Przepływ tłokowy	System hybrydowy IFAS: błona biologiczna, osad czynny	Główny strumień (Yang i in., 2017)	n.d.
	Pełne wymieszanie – dopływ porcjowy (sekwencyjne bioreaktory porcjowe)	System hybrydowy: granulowany (AnAOB) i konwencjonalny (AOB) osad czynny	Ciecze osadowe (Van der Staar i in., 2007, Wett i in., 2010)	Demon® (Demon GmbH) – EssDe®
		Granulowany osad czynny	Ciecze osadowe (Vasquez, 2016)	ELAN® (Aqualia/USC) CANON (Slickers i in., 2002) – canon nie jest nazwą handlową
		System hybrydowy: błona biologiczna (AnAOB) i konwencjonalny (AOB) osad czynny	Główny strumień (Lauren i in., 2019)	n.d.

2-stopniowy	Pełne wymieszanie	Granulowany osad czynny	Ciecze osadowe (Van Der Staar i in., 2007)	SHARON-ANNAMOX® (Paques)
		Błona biologiczna	Ciecze osadowe (Trela i in., 2004)	MBBR OLAND – dwustopniowy RBC – dwustopniowy
		Błona biologiczna	Główny strumień (Kowalski i in., 2019)	
	Przepływ tłokowy	System hybrydowy: Osad czynny – granule	Główny strumień (Wett i in., 2013, 2015)	Demon (Strass)
	Sekwencyjne reaktory porcjowe	Granulowany osad czynny	Główny strumień (Chen i in., 2020)	n.d.

W przypadku zastosowania procesu deamonifikacji do oczyszczania głównego strumienia ścieków większa część pozytywnych i obiecujących wyników pochodzi z badań w skali laboratoryjnej (Wen i in., 2017; Yang i in., 2017; Lauren i in., 2019) lub pilotowej (Malovany i in., 2015a; Pedrouso i in., 2018; Hoekstra i in., 2018; Gustavsson i in., 2020; Swinarski i in., 2021). Badania prowadzone w pełnej skali technicznej wciąż stanowią mniejszą część aktywności badawczo-rozwojowej w tym obszarze. Pierwszą próbę zastosowania procesu autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków w pełnej skali technicznej przedstawił Wett i in. (2013, 2015). Bioreaktory typu Carrousel oczyszczalni ścieków Strass (Austria) zostały wzbogacone w biomasę anammox i biomasę utleniającą azot amonowy (AOB) z bioreaktora deamonifikacji cieczy osadowych. Dzięki zastosowaniu odpowiedniej strategii napowietrzania i utrzymywaniu właściwych wartości tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze, jak również dzięki zatrzymaniu biomasy anammox (rozwijającej się w osadzie czynnym w formie granul o małych średnicach) z wykorzystaniem hydrocyklonów, z powodzeniem podtrzymano proces anammox w warunkach niskiego stężenia substratów i niskiej temperatury, charakterystycznych dla warunków oczyszczania głównego strumienia ścieków. Innym przykładem pomyślnego zwiększenia udziału biomasy anammox w konwencjonalnym układzie do biologicznego usuwania azotu i w rezultacie zwiększenia efektywności usuwania azotu ze ścieków jest oczyszczalnia ścieków Changi w Singapurze (Changi Water Reclamation Plant) (Cao i in., 2016). W trakcie projektu badawczego w oczyszczalni ścieków Xi'an (Chiny) uzyskano przyrost i zatrzymanie biomasy anammox w konwencjonalnym systemie biologicznego usuwania azotu poprzez zainstalowanie w strefie anoksydacyjnej bioreaktora elementów wypełnienia złoża biologicznego (Li i in., 2019). Również w tym przypadku zaobserwowano wzrost efektywności usuwania azotu. Z dru-

giej strony, długookresowy eksperyment, przeprowadzony w oczyszczalni ścieków Marselisborg (Aarhus, Dania) dotyczący wzbogacenia w biomasę anammox (pochodzącą z systemu deamonifikacji „cieczy osadowych”) nie doprowadził ani do dającego się zaobserwować wzrostu usuwania azotu ze ścieków, ani do zatrzymania biomasy AnAOB w układzie lub jej adaptacji do warunków niskich temperatur (Kemp i in., 2019). Główną przeszkodą w zastosowaniu procesu PN/A w głównym ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków jest utrzymanie wysokiej aktywności bakterii AOB i AnAOB w warunkach niskiej temperatury i niskiego stężenia substratów (Gilbert i in., 2014; Lotti i in., 2015; Trojanowicz i in., 2016; Hoekstra i in., 2018; Kowalski i in., 2019; Yu i in., 2020). Uzyskanie wysokiej wydajności produkcji azotynów jest uważane za konieczny warunek zarówno do uruchomienia, jak i stabilnej pracy systemu deamonifikacji „głównego strumienia ścieków” (Miao i in., 2017; Lauren i in., 2019; Pedrouso i in., 2019). Drugim ograniczeniem jest aktywność biomasy NOB i commamox (Wu i in., 2016; Duan i in., 2019; Roots i in., 2019; Gustavsson i in., 2020). Jej obecność w bioreaktorze deamonifikacji prowadzi do wyczerpania azotu azotynowego dostępnego dla bakterii AnAOB, jak również akumulacji azotanów, co obniża efektywność usuwania azotu i często uniemożliwia utrzymanie stężenia azotu ogólnego w odpływie poniżej dopuszczalnego poziomu (Trojanowicz i in., 2016; Hoekstra i in., 2019; Gustavsson i in., 2020).

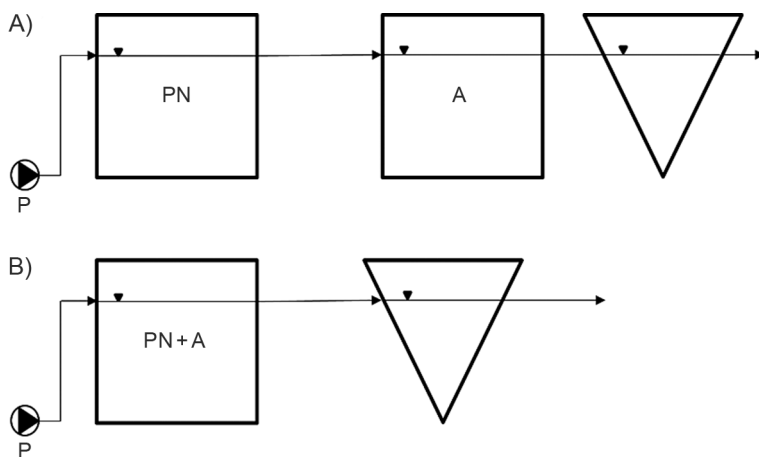
Dwa uznawane za możliwe do zastosowania w pełnej skali technicznej oraz często badane układy technologiczne deamonifikacji „głównego strumienia” ścieków składają się z:

- tlenowych, wysoko obciążonych komór osadu czynnego (ang. *high rate activated sludge system*, HRAS) jako pierwszego stopnia biologicznego oczyszczania ścieków i bioreaktora PN/A (Wett i in., 2013; Lauren i in., 2015; Cao i in., 2017; Hoekstra i in., 2019),
- beztlenowych bioreaktorów typu UASB (ang. *upflow anaerobic sludge blanket*) jako pierwszy etap i następujący za nim układ PN/A (Malovany i in., 2015; Guillen i in., 2015; Wan i in., 2016; Zhang J. i in., 2019).

W obydwu powyższych systemach materia organiczna usuwana jest ze ścieków w pierwszym etapie ich oczyszczania w celu zwiększenia ilości wytwarzanego biogazu albo po ich przekierowaniu do wydzielonych komór fermentacji z bioreaktora HRAS, albo bezpośrednio w bioreaktorze UASB. Bioreaktory PN/A, wykorzystywane w drugim etapie, są oparte na biomacie rozwijającej się w formie błony biologicznej lub granulowanego osadu czynnego (Trojanowicz i in., 2016; Lauren i in., 2016; Hoekstra i in., 2018; Zhang i in., 2020). Ponadto hybrydowe połączenie złóż biologicznych lub granulowanej biomasy z osadem czynnym zostało potwierdzone jako systemy o wyższej technologicznej elastyczności, wydajności i efektywności (Malovany i in., 2015a; Yang i in., 2017; Lauren i in., 2019). Różnice pomiędzy systemami hybrydowymi (IFAS) dotyczą sposobu prowadzenia procesu częściowej nitytracji (jedno- lub dwustopniowe układy PN/A). Stosowane są przy

tym reaktory o pełnym wymieszaniu lub o przepływie tłokowym (Malovanyy i in., 2015a, b; Hoekstra i in., 2018; Lauren i in., 2019). Były testowane zarówno układy o przepływie ciągłym oraz sekwencyjne reaktory porcjowe (Trojanowicz i in., 2016; Yang i in., 2017; Gustavsson i in., 2020) (tabela 4.3). W przypadku bioreaktorów o przepływie tłokowym oraz sekwencyjnych reaktorów porcjowych istnieje możliwość prowadzenia procesu częściowej nitrytacji przy wyższym stężeniu azotu amonowego, co korzystnie zwiększa kinetykę tego procesu (Yang i in., 2017; Lauren i in., 2019; Kowalski i in., 2019), podczas gdy w bioreaktorach przepływowych z pełnym wymieszaniem konieczność ciągłego utrzymywania stężenia substratów procesu deamonifikacji na niskim poziomie (wymagania prawne) jest czynnikiem ograniczającym aktywność bakterii autotroficznych (Malovanyy i in., 2015a, b; Hoekstra i in., 2018).

W dalszej części rozdziału skupiono się na charakterystyce układów PN/A najczęściej wykorzystywanych w pełnej skali technicznej do deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego (cieczy osadowych) oraz tych o wysokim potencjale do zastosowania w pełnej skali technicznej do oczyszczania głównego strumienia ścieków.



II. 4.1. Schematyczne przedstawienie: A) dwu- i B) jednostopniowego systemu deamonifikacji

4.2. Bioreaktory stosowane w układach autotroficznej deamonifikacji

Bioreaktory autotroficznej deamonifikacji w pełnej skali technicznej to w większości systemy jednostopniowe, w których jednocześnie zachodzi proces częściowej nitrytacji oraz anammox. Oparte są na wzroście biomasy w formie błony biologicznej lub granulowanego osadu czynnego. Czasem obok błon biologicznych i granulowana biomasa rozwija się jako konwencjonalny osad czynny. Wpływa to na ich cechy konstrukcyjne i wyposażenie.

Zwykle są one konstruowane jako zbiorniki stalowe lub żelbetowe, najczęściej cylindryczne, ale również prostopadłościenne. Ich wysokość mieści się w zakresie od około 5 do 10 m (Gustavsson, 2010; Driessen i in., 2011; Kandera, 2019; Lamaire i Christensson, 2021; Driessen i in., 2020a, b). Spotyka się również udane adaptacje istniejących zbiorników na bioreaktory PN/A pracujące w oparciu o granulowany osad czynny lub błonę biologiczną (Driessen i in., 2011; Kandera, 2019). Ze względu na fakt, iż proces deamonifikacji przebiega z największą wydajnością w warunkach mezofilowych zarówno reaktory, jak i rurociągi, którymi doprowadza się ciecze osadowe ze stacji odwadniania ustabilizowanych osadów ściekowych, powinny być izolowane termicznie. Ewentualne pokrycie dachowe bioreaktora deamonifikacji, oprócz redukcji strat ciepła, zapewnia również ochronę biomasy anammox przed szkodliwym oddziaływaniem promieniowania słonecznego.

Ze względu na wyższy od wody, ciężar właściwy pokrytych błoną biologiczną elementów złoża biologicznego oraz granulowanego osadu czynnego, do bioreaktorów musi być wprowadzona energia, umożliwiająca biomase i jej nośnikom pozostawanie w stanie zawieszonym oraz jednolite wymieszanie jego zawartości, jak również odpowiednią mechanikę przepływu ścieków oraz biomasy w układzie. W przypadku bioreaktorów MBBR stosuje się do tego celu mieszadła mechaniczne o konstrukcji łopat zapobiegającej rozcinaniu nośników błony biologicznej (McQuarrie i Boltz, 2011). W przypadku biomasy granulowanej z reguły wystarczającym czynnikiem unoszącym biomasę oraz mieszającym zawartość reaktora jest przepływ strumienia sprężonego powietrza (Driessen i in., 2011; Driessen i in., 2021; Driessen i Hendrickx, 2021). W niektórych przypadkach stosowane są również podnośniki hydrauliczne oraz mieszadła mechaniczne o osi poziomej powodujące odpowiednią cyrkulację ścieków w bioreaktorach typu Caroussel (Wett i in., 2013; Wett i in., 2015).

Innymi niezbędnymi elementami wyposażenia bioreaktorów deamonifikacji są urządzenia umożliwiające zatrzymanie biomasy autotroficznej w bioreaktorze przez odpowiedni czas (umożliwiający jej przyrost aż do uzyskania stężenia gwarantującego zakładaną wydajność usuwania azotu). Wykorzystywane są do tego celu specjalne sita (kosze filtracyjne) zatrzymujące nośniki błony biologicznej w reaktora-

rach MBBR (Gustavsson, 2010; McQuarrie i Boltz, 2011; Lamaire i Christensson, 2021), zintegrowane z bioreaktorem osadniki wielostrumieniowe w reaktorach przepływowych z granulowanym osadem czynnym, radialne osadniki wtórne – zewnętrzne lub zintegrowane z bioreaktorem dla reaktorów hybrydowych typu IFAS (Driessen i in., 2020a, b). W przypadku sekwencyjnych reaktorów porcjowych (SBR) obok wykorzystania do separacji biomasy od wody procesu sedymentacji w zbiorniku reaktora i odprowadzania oczyszczonych ścieków z użyciem urządzeń dekantujących, stosowane są hydrocyklony w celu oddzielenia granulowanej biomasy anammox od kłaczków osadu czynnego i tym samym jej wzbogacenie w bioreaktorze (Veuillet i in., 2014).

Aby możliwe było prowadzenie procesu częściowej nitrytacji, konieczne jest doprowadzenie tlenu z powietrza do fazy wodnej. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu systemy napowietrzania drobnopęcherzykowego. Aby uzyskać efektywne utlenienie części azotu amonowego do azotynów, jednocześnie nie powodując inhibicji procesu anammox, zarówno czas napowietrzania, jak i stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze kontrolowane jest automatycznie w oparciu o pomiar sondami lub analizatorami *online* wartości: stężenia tlenu rozpuszczonego (DO), pH, stężenia azotu amonowego (N-NH_4), stężenia azotu azotynowego (N-NO_2), stężenia azotu azotanowego (N-NO_3) (Driessen i in., 2011; Christensson, 2013). Bioreaktory wyposażone są również w urządzenia do pomiaru wartości stężenia zawiesin ogólnych (TSS), temperatury (T), przewodności (C), potencjału redoks (ORP) (Kanders, 2019). Automatyczna kontrola procesu odbywa się z wykorzystaniem sterowników PID (ang. *Proportional Integral Derivative*) lub PLC (ang. *Programmable Logical Controllers*) sprzężonych z nadrzędnymi systemami sterowania, najczęściej SCADA w oparciu o złożone algorytmy (Christensson, 2021; Driessen, 2021; Driesen i Hendrickx, 2021).

Bioreaktory deamonifikacji łączy się z dodatkowymi układami wspomagającymi ich pracę poprzez zapobieganie supresji pożądanym grup mikroorganizmów przez niedobór lub nadmiar określonych związków chemicznych i pierwiastków albo zaburzenia równowagi pracy reaktora. Należą do nich: zbiorniki buforowe – pozwalające na zapewnienie stałego dopływu ścieków do bioreaktora, redukcję ryzyka dopływu do systemu uderzeniowego ładunku azotu amonowego lub zawiesiny (pełnią funkcję urządzeń sedymentacyjnych, w których z cieczy osadowych usuwane są cząstki zawiesin), systemy korekty pH i zasadowości (ALK) (Remy i in., 2016; European Patent: EP2740713). Aby zapobiec dopływowi do bioreaktora szokowego ładunku zawiesin, stosowane są również sita bębnowe ($40\ \mu\text{m}$) (Lamaire i in., 2016; Christensson, 2020). W przypadku ryzyka strącania fosforanu magnezowo-amonowego ze ścieków stosuje się przeznaczone do tego celu instalacje, poprzedzające reaktor deamonifikacji, w których zachodzi proces strącania struwitu oraz jego separacji (Remy i in., 2016; Driessen i in., 2020a). Gdy oczyszczane są odcieki pochodzące z odwadniania osadów ściekowych z procesu współfermentacji lub

poddanych procesowi hydrolizy termicznej (THP) przed ich beztlenową stabilizacją, konieczna jest możliwość ich rozcieńczenia z użyciem oczyszczonych ścieków z wylotu z oczyszczalni. W takich przypadkach możliwy jest również, ograniczający efektywność i wydajność procesu usuwania azotu, brak mikro- i makroelementów. W celu usunięcia tego ograniczenia wyposaża się reaktory deamonifikacji w stacje dozowania roztworów jonów odpowiednich pierwiastków (Driessen i in., 2020a, b; Driessen, 2021; Driessen i Hendrickx, 2021).

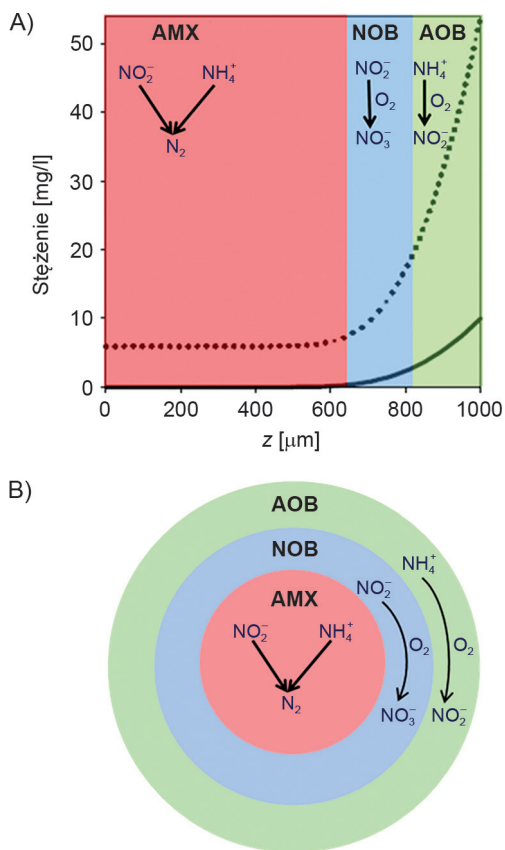
4.2.1. Podstawowe cechy błon biologicznych i granulowanego osadu czynnego jako formy wzrostu bakterii w bioreaktorach procesów PN/A

Błona biologiczna (ang. *biofilm*) jest formą wzrostu mikroorganizmów na powierzchni ciała stałego, połączonych ze sobą przez polisacharydowe związki chemiczne wydzielane na zewnątrz przez komórki bakterii (ang. *Extracellular Polymeric Substances* – EPS). W bioreaktorach błona biologiczna rozwija się na celowo wprowadzonych nośnikach (wypełnieniu złoża biologicznego), najczęściej wykonanych z tworzyw sztucznych, uformowanych w taki sposób, aby zwiększyć ich powierzchnię właściwą (ω) oraz kontrolować przyrost jej grubości. Powierzchnia właściwa wypełnienia złoża biologicznego w bioreaktorach deamonifikacji, stosowanych w pełnej skali technicznej, wynosi od 500 do 800 m²/m³. Aby umożliwić pełne wymieszanie bioreaktora oraz utrzymać nośniki błony biologicznej w stanie zawieszonym, stopień wypełnienia reaktora elementami złoża wynosi z reguły od 40 do 50% (v/v). W przypadku bioreaktorów typu MBBR (ang. *Moving Bed Biofilm Reactor*) nośniki wypełnienia swobodnie unoszą się w fazie wodnej i utrzymywane są w zawieszeniu na skutek mieszania zawartości reaktora. W wyniku oddziaływania hydraulicznych sił ścinających oraz zderzeń elementów wypełnienia złoża zewnętrzna warstwa błony biologicznej jest odrywana i odprowadzana wraz z oczyszczonymi ściekami poza reaktor w formie cząstek zawiesiny biologicznej. Nośniki błony biologicznej zatrzymywane są w bioreaktorze dzięki zastosowaniu przegród (sit/ekranów) uniemożliwiających ich przedostanie się do przewodów odpływowych. Dzięki temu czas zatrzymania biomasy (ang. *Solids Retention Time*, SRT) w bioreaktorach MBBR jest znacząco dłuższy w porównaniu do hydraulicznego czasu zatrzymania (ang. *Hydraulic Retention Time*, HRT). Tego typu układy nie są zatem chemostatami.

Granulowany osad czynny (ang. *granular activated sludge*) to gęste ($d = 1026\text{--}1049$ kg/m³), naturalne skupiska mikroorganizmów o dużych średnicach, w przypadku układów deamonifikacji wynoszących od 1 do 4 mm (van der Berg i in., 2021; Driessen, 2021). Wewnątrz granulki znajduje się mineralny rdzeń, na którym rozwija się warstwa mikroorganizmów o dużej gęstości. Można traktować zatem granulowany osad czynny jako bardzo gęstą błonę biologiczną, która rozwija się

na naturalnym, wytworzonym przez bakterie nośniku. Sam proces formowania granul biomasy nie jest do końca poznany i opisany (Franca i in., 2018). Granulowany osad czynny anammox charakteryzuje się wysokimi prędkościami sedymentacji oraz niskimi wartościami objętościowego indeksu osadu (SVI) 30–50 ml/g (Layer i in., 2019). Granule ze względu na ich niewielką średnicę oraz zbliżony do sferycznego kształt charakteryzuje duża powierzchnia właściwa, rzędu 3000 m²/m³. Podobnie jak w przypadku błony biologicznej, zewnętrzna warstwa granul biomasy odrywana jest od niej na skutek działania hydraulicznych sił ścinających.

Warstwa mikroorganizmów w błonie biologicznej oraz granulowanym osadzie czynnym pozostaje w kontakcie w bioreaktorze z fazą wodną, z której na drodze dyfuzji molekularnej transportowana jest w jej głąb masa substratów. Wysoka gęstość oraz grubość błony biologicznej i średnica granul prowadzi do ograniczeń transportu masy związków chemicznych w głąb błony biologicznej lub granul i powstania



II. 4.2. Ilustracja stratyfikacji błony biologicznej (A) oraz granul (B) i związanej z nią lokalizacji przestrzennej różnych grup autotroficznych mikroorganizmów biorących udział w procesie deamonifikacji oraz przemian biochemicznych

gradientu stężeń substratów oraz inhibitorów w ich przekroju (Wanner i in., 2006; DeKreuk, 2006; Wuertz i in., 2003). Dyfuzja indukowana jest gradientem stężeń substratów, które maleją wewnątrz błony biologicznej i granul jako skutek ich przemian biochemicznych zachodzących w komórkach bakterii. W odwrotnym kierunku transportowany jest strumień produktów. Dzięki wytworzeniu się gradientu substratów różniące się pod względem fizjologicznym grupy mikroorganizmów lokalizują się przestrzennie w błonach biologicznych lub granulach, w miejscach, w których warunki fizyczne i chemiczne umożliwiają ich wzrost i w których są chronione przed działaniem inhibitorów (Wanner i in., 2006; Trojanowicz i in., 2019; Lauren i in., 2019). W przypadku bakterii AOB będą to zewnętrzne warstwy błony biologicznej i granul, gdzie mają one dostęp do tlenu oraz azotu amonowego. Dla tej grupy mikroorganizmów, w części konfiguracji systemów PN/A, tworzy się warunki umożliwiające ich wzrost w formie konwencjonalnego osadu czynnego poprzez jego separację od oczyszczonych ścieków w osadniku wtórnym, a następnie recyrkulację do bioreaktora (Wett, 2015; Malovany i in., 2015a). Przy czym wzrost AOB w układzie może być wyłącznie w formie rozproszonej (Wett, 2015) bądź też w formie osadu czynnego i błony biologicznej (Malovany i in., 2015a). Biomasa AnAOB z kolei gromadzi się w głębszych warstwach błony biologicznej i granul, w których jest chroniona przed toksycznym oddziaływaniem tlenu, posiadając jednocześnie dostęp do strumieni masy azotu azotynowego i amonowego (Persson i in., 2016; Lauren i in., 2016).

4.3. Systemy PN/A oparte na technologii błon biologicznych

Jak wcześniej podano, jednym z najczęściej stosowanych typów bioreaktorów w pełnej skali technicznej w systemach autotroficznej deamonifikacji są złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem (ang. *moving bed biofilm reactors*, MBBR) (Kanders, 2019; Christensson, 2021). Z tego powodu poświęcono uwagę głównie ich charakterystyce w niniejszej części opracowania. Do prowadzenia procesu wykorzystuje się również złoża biologiczne zanurzone (ang. *rotating biological contactors*, RBC) oraz inne rodzaje układów opartych na błonach biologicznych, stosowanych w skali pilotowej i laboratoryjnej, takie jak na przykład zanurzone, napowietrzane złoża biologiczne z unieruchomionym wypełnieniem (ang. *fixed bed biofilm reactors*, FBBR) (Van der Staarin, 2007; Cema, 2011; Pyanert i in. 2014) (tabela 4.1). Porównanie efektywności i wydajności oraz warunków pracy różnego typu reaktorów PN/A zostało przedstawione w tabelach 4.2 i 4.3.

Tabela 4.2

Porównanie podstawowych parametrów pracy oraz osiągniętej wydajności i efektywności układów PN/A do deamonifikacji cieczy osadowych

System	MBBR (ps)	RBC (ls)	FFBR (ls)	GAS (fs)	IGAS – SBR (fs)	G-SBR (fs)
Parametr procesu/Źródło	Szatkowska i in. (2007)	Vlaeminck i in. (2009)	Pyanert i in. (2014)	Driessen (2021) Lackner i in. (2014)	Wett (2007)	Morales i in. (2018)
TAN [gN/m ³]	568 ± 63	1000	880	300–500	1844 ± 92	420–744
HRT [h]	24	---	---	5	102**	14–74
T [°C]	25 ± 2,4	25,8 ± 0,4	22,4 ± 1,9	30–35	27,8 ± 1,7	26,0–35,6
VNLR [kgN/m ³ d]	0,50	1,71	---	1,0–2,33	0,43**	0,21–0,79
VNRR [kgN/m ³ d]	0,35	1,30	0,58	0,92–2,14*	0,37**	0,17–0,63
E _{TIN}	70 ± 9,2	76	---	92	85,8 ± 4,93	80

gdzie: „ps” – skala pilotowa; „ls” – skala laboratoryjna, „fs” – pełna skala techniczna.

* oszacowano z użyciem danych dotyczących wartości VNLR oraz TINrem [%] podanych przez Driessen (2021).

** oszacowano z użyciem wartości podanych przez Wett (2007).

Tabela 4.3

Porównanie podstawowych parametrów pracy oraz osiągniętej wydajności i efektywności układów PN/A do deamonifikacji głównego strumienia ścieków

System	MBBR PW	IFAS PW	IFAS PT	IFAS SBR	FFBR	GAS	IGAS PT
Parametr procesu	Malovanyy i in. (2015b)	Malovanyy i in. (2015a)	Yang i in. (2017)	Laureni i in. (2019)	Chen i in. (2017)	Hoekstra i in. (2018)	Wett i in. (2013)
TAN [gN/m ³]	34	45,5 ± 2,3	40	23 ± 6	20 ± 7	14,2–33,0	20–40
HRT [h]	17	~13**	7–10	11 ± 2	3	2,6	---
T [°C]	25	25	22–25	15,5	20–35	25	9–19
VNLR [gN/m ³ d]	54*	78,6 ± 9	121,9	89,8	552,6	~300–400	550–1600
VNRR [gN/m ³ d]	20*	55 ± 6	100	79 ± 16	210	223	500–1100
E _{TIN} [%]	37*	70 ± 4	82	88	38	~56–77	~80

gdzie: „PW” – pełne wymieszanie; „PT” – przepływ tłokowy.

* oszacowano na podstawie danych Malovanyy i in. (2015b).

** oszacowano na podstawie danych Malovanyy i in. (2015a).

4.3.1. Systemy oparte na złożach biologicznych z ruchomym wypełnieniem (MBBR) do deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu

W pełnej skali technicznej jednym z pierwszych układów częściowej nitrytacji/anammox na świecie (uruchomionym w 2001 r.) był jednostopniowy system, oparty na bioreaktorze typu MBBR (Gustavsson, 2010; Rosenwinkel i in., 2005). Aczkolwiek został on zainstalowany w celu prowadzenia procesu nitrytacji/denitrytacji i dopiero w czasie jego eksploatacji proces przekierowano na częściową nitrytację/anammox. Jako nośniki błony biologicznej zastosowano pierścienie Kaldnes K1 o powierzchni właściwej $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$, które wypełniały bioreaktor do 40% jego pojemności. Bioreaktor uruchomiono w 2001 roku, w mieście Hattingen w Niemczech. Jego rozruch trwał półtora roku, po którym osiągnięto efektywność (E) usuwania azotu na poziomie około 70–80%, przy obciążeniu bioreaktora ładunkiem azotu nieorganicznego (VNLR) w zakresie od 100–160 kgN/d (Gustavsson, 2010). Układ ten znany jest pod nazwą handlową DeAmmon®(Purac).

Również w pierwszej połowie lat dwutysięcznych prowadzone były badania nad dwu- i jednostopniowym systemem autotroficznej deamonifikacji cieczy osadowych opartych na bioreaktorach MBBR, przez zespół z Królewskiego Instytutu Technologii, KTH-Stockholm, Szwecja (Szatkowska, 2004; Trela i in., 2004; Gut i in., 2006; Cema i in., 2006; Szatkowska i in., 2007). Opisywane układy deamonifikacji zainstalowane zostały w oczyszczalni ścieków Himmerfjärden w Sztokholmie. Podobnie jak w przypadku reaktora MBBR, pracującego w Hattingen, analizowane systemy deamonifikacji wykorzystywały pierścienie Kaldnes K1 ($500 \text{ m}^2/\text{m}^3$), którymi wypełniono bioreaktory do około 50% ich objętości. Zarówno w systemach jedno-, jak i dwustopniowych biomasa utleniająca azot amonowy (AOB) oraz anammox (AnAOB) rozwijała się w formie błony biologicznej. Bioreaktory częściowej nitrytacji (PN) oraz jednostopniowe bioreaktory PN/A natleniano z wykorzystaniem sprężonego powietrza, a elementy wypełnienia złoża biologicznego utrzymywano w stanie zawieszonym z użyciem mieszadeł mechanicznych.

W układzie dwustopniowym średnia wartość efektywności procesu deamonifikacji (E) wynosiła około 83,8%, co przy obciążeniu bioreaktora ładunkiem azotu (VNLR) na średnim poziomie około $0,133 \text{ kgN/m}^3\text{d}$ ($0,53 \text{ gN/m}^2\text{d}$) odpowiada wydajności usuwania azotu (VNRR) około $0,111 \text{ kgN/m}^3\text{d}$ ($0,44 \text{ gN/m}^2\text{d}$). Stężenie całkowitego azotu nieorganicznego (TIN) w bioreaktorze anammox zredukowano z poziomu około 244 do 34 gN/m^3 . Zarówno proces częściowej nitrytacji, jak i anammox prowadzono w średniej temperaturze $31,9^\circ\text{C}$. Hydrauliczny czas zatrzymania (HRT) w bioreaktorach PN i A wynosił odpowiednio 2 i 3 doby, a średnie stężenie tlenu rozpuszczonego (DO) utrzymywane było na poziomie 1,1 i $0,13 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, odpowiednio w reaktorze PN i A. W opisywanym systemie w sposób ciągły monitorowano z użyciem sond *online* wartości temperatury (T), odczynu pH oraz przewodności (C).

Jednostopniowy system deamonifikacji charakteryzowała średnia wydajność $0,350 \text{ kgN/m}^3\text{d}$ ($1,4 \text{ gN/m}^2\text{d}$) przy obciążeniu ładunkiem azotu około $0,500 \text{ kgN/m}^3\text{d}$ ($2,0 \text{ gN/m}^2\text{d}$) i efektywności procesu (E) wynoszącej 70% (Szatkowska i in., 2007). Wynika stąd, że wydajność procesu w systemie jednostopniowym wzrosła trzykrotnie w porównaniu do wcześniej badanego systemu składającego się z osobnego reaktora częściowej nitrytacji i deamonifikacji (Gut i in., 2006). Ponadto proces w systemie jednostopniowym prowadzony był w temperaturze 25°C (zbliżonej do temperatury cieczy osadowych), a więc bez konieczności podgrzewu ścieków w bioreaktorze. Wraz ze zwiększoną wartością obciążenia bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń (VNLR) zmniejszona została wartość hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT) do 1 dnia. Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze utrzymywano na poziomie $1,9 \pm 0,7 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Stwierdzono ponadto, że procesem ograniczającym kinetykę i wydajność jednostopniowej deamonifikacji jest nitrytacja, a czynnikiem limitującym, obok stężenia azotynów jest zasadowość ścieków dopływających do bioreaktora. Zasadowość ścieków w procesie deamonifikacji ulega zmniejszeniu na skutek utleniania azotu amonowego do azotynów i azotanów. Dlatego jej niewystarczająca wartość w ściekach dopływających może doprowadzić do zbyt dużego spadku odczynu pH w bioreaktorze i ewentualnej inhibicji biomasy anammox wolnym kwasem azotawym (szczególnie gdy zaburzona zostanie równowaga pomiędzy aktywnością bakterii AOB a AnAOB, w szczególności kiedy aktywność bakterii AOB będzie wyższa niż AnAOB). W trakcie opisywanych badań wykazano, że współczynnik określający molowy stosunek spadku zasadowości do ilości usuniętego azotu amonowego wynosił średnio około 1,16. Wartość zasadowości można odnosić również do stężenia jednego z podstawowych substratów dla organizmów autotroficznych, jakim są nieorganiczne związki węgla występujące w ściekach głównie w formie jonów wodorowęglanowych (HCO_3^-). Ich niedobór może powodować spadek wydajności przyrostu biomasy AOB i AnAOB w bioreaktorze. Stechiometryczny, molowy stosunek jonów wodorowęglanowych do nieorganicznego azotu pobranych ze środowiska w procesie przyrostu komórek AOB i AnAOB wynosi odpowiednio około 1,77 (równanie 3.8) i 0,25 (równanie 3.32). Dlatego negatywny efekt braku wodorowęglanów w układzie jest mniej prawdopodobny w przypadku biomasy anammox.

Proces monitorowano z wykorzystaniem pomiarów *online* temperatury (T), odczynu pH, stężenia tlenu rozpuszczonego (DO) oraz przewodności (C). Stwierdzono przy tym istotne korelacje pomiędzy wartościami pH oraz przewodności (C) a stężeniem azotu amonowego w systemie, które mogą zostać wykorzystane do sterowania procesem deamonifikacji. Potwierdzono również pozytywną korelację stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze oraz wydajność procesu deamonifikacji. Zaobserwowano wzrost wydajności usuwania azotu z około $0,325 \text{ kgN/m}^3\text{d}$ ($1,3 \text{ gN/m}^2\text{d}$) do $0,475 \text{ kgN/m}^3\text{d}$ ($1,9 \text{ gN/m}^2\text{d}$) przy wzroście stężeniu tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze od $2,3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ do $2,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. W uzupełniających testach porcjowych zauwa-

zono akumulację azotynów przy stężeniu DO na poziomie około $4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, co może świadczyć, że pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego może zostać wykorzystany do sterownia procesem PN/A i zwiększenia jego wydajności jako efektu usunięcia ograniczeń substratowych (produkcji N-NO_2 przez AOB). Najlepsza wartość DO dla badanego systemu została określona na poziomie $3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (Cema, 2011). Potwierdziły to również inne, wcześniejsze prace związane z prowadzeniem procesu deamonifikacji w bioreaktorach MBBR, podczas których stężenie tlenu rozpuszczonego utrzymywano w zakresie $3\text{--}4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (patrz rozdział 3.2.2) (Gustavsson i in., 2010; Rosenvikel i Cornelius, 2005). Potwierdzają to także wyniki badań w skali laboratoryjnej, opublikowane przez Żubrowską-Sudoł i in. (2011), wskazujące na możliwą do uzyskania, wysoką wydajność procesu deamonifikacji na poziomie około $0,850 \text{ kgN}/\text{m}^3\text{d}$ ($3,4 \text{ gN}/\text{m}^2\text{d}$) przy stężeniu tlenu rozpuszczonego w reaktorze MBBR na poziomie około $4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ i zastosowaniu strategii przerywanego napowietrzania (z dwudziestominutową fazą napowietrzania w jednogodzinnym cyklu). Yang i in. (2015) w badaniach w skali pilotowej zaobserwowali najwyższą wydajność i efektywność procesu deamonifikacji przy stężeniu tlenu rozpuszczonego na poziomie około $3,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ i zastosowaniu strategii przerywanego napowietrzania. Wyniki obserwacji empirycznych potwierdzono w trakcie numerycznych badań optymalizacyjnych jednostopniowego systemu PN/A w bioreaktorze MBBR (Trojanowicz i Plaza, 2021).

Yang i in. (2016) zaproponowali także wykorzystanie pomiarów wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (ORP) w bioreaktorze MBBR jako parametru kontrolnego i sterującego przebiegiem autotroficznej deamonifikacji. Udowodniono również, że deamonifikacja cieczy osadowych może być prowadzona w niższych temperaturach niż 25°C . Przy temperaturze bioreaktora wynoszącej 16°C uzyskiwano wciąż wysoką efektywność procesu od około 72 do 82%, przy wydajności usuwania azotu około $0,180 \text{ kgN}/\text{m}^3\text{d}$ (Sultana i in., 2014).

Osiągi i eksploatacja systemów MBBR do deamonifikacji cieczy osadowych w pełnej skali technicznej

Opisane powyżej badania w oczyszczalni ścieków w Himmerfjärden oraz Hattingen zaowocowały w 2007 roku realizacją układu deamonifikacji cieczy osadowych (jednego z pierwszych w pełnej skali technicznej) z zastosowaniem technologii opartej na bioreaktorach MBBR (DeAmmon®) (Kanders, 2019). W skład systemu wchodziły dwie, równoległe linie technologiczne składające się ze zbiornika buforowego (wspólnego dla obu ciągów technologicznych) oraz bioreaktorów MBBR podzielonych na 4 strefy, z których w pierwszej nie wprowadzono nośników błony biologicznej. W pozostałych zastosowano pierścienie Kaldnes K1H ($500 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Po oczyszczeniu ścieki odprowadzono przez komorę odpływową. Część ścieków z komory odpływowej recykulowano do drugiej strefy bioreaktora, aby zapewnić jego hydraulikę zbliżoną do zbiornika o pełnym wymieszaniu. Dobowy ładunek

azotu do układu wynosił około 350 kgN/d. Po trwającym około 350 dni rozruchu bioreaktora bez inokulacji bakterii AOB i anammox z zewnętrznego źródła, efektywność usuwania azotu przekroczyła 80% przy średnim obciążeniu 2 gN/m²d.

W pełnej skali technologicznej do czerwca 2021 r. pracowało 31 jednostopniowych systemów PN/A opartych na reaktorach MBBR, które są znane pod nazwą handlową Anita(TM)Mox. Pierwszy układ tego typu został wybudowany w 2011 r. w Malmo, Szwecja – jako tak zwana bioframa (ang. *biofarm*) i miał na celu dostarczać biomasę anammox w celu ułatwienia i skrócenia czasu rozruchu nowych systemów deamonifikacji. Bioreaktory Anita(TM)Mox stanowią zazwyczaj cylindryczne, żelbetowe lub stalowe zbiorniki, wyposażone w system drobnopełcherzykowego napowietrzania, mieszadła mechaniczne i dedykowane sita na wylocie z reaktora, uniemożliwiające elementom wypełnienia złoża biologicznego na przedostanie się poza układ. Z powodzeniem adaptowano także istniejące na oczyszczalni ścieków zbiorniki o innej geometrii (na przykład prostopadłościenne). Jako nośniki błony biologicznej stosowane są kształtki AnoxK(Anox-Kaldnes) kilku typów: AnoxKTM3 (500 m²/m³), AnoxKTM5 (800 m²/m³), BiofilmChipTMM (1200 m²/m³) lub AnoxKTMZ400 – umożliwiające łatwiejszą kontrolę, w wyniku abrazji, grubości błony biologicznej, która jest determinowana wysokością ścianek siatki na nośniku. Przedstawione przez Lemaire i Christensson (2021) projektowe ładunki i stężenia azotu amonowego w eksploatowanych w USA układach PN/A do oczyszczania cieczy osadowych mieściły się w zakresach odpowiednio 250–4000 kgN/d i 900–1200 gN/m³. Uzyskiwana efektywność usuwania całkowitego azotu nieorganicznego była wyższa od 70%.

Jednostkowe obciążenie bioreaktora ładunkiem azotu wynosi w tego typu układach około 1,0–1,2 kgN/m³d, przy HRT około 24 godziny (Lackner i in., 2014). Z doświadczeń eksploatacyjnych wiadomo również, że charakteryzują się one wysoką odpornością na szokowe ładunki azotu amonowego oraz zawiesin ogólnych. Raportowane zaburzenia procesu związane były ze wzrostem aktywności bakterii NOB i wynikającą z tego akumulacją azotu azotanowego (N-NO₃) w systemie, a także akumulacją N-NH₄ spowodowaną zwiększonym dopływem cieczy osadowych do jednego z dwóch, równoległe pracujących bioreaktorów. W trakcie rozruchu, oprócz nierównomierności dopływu i uderzeniowego ładunku azotu, problemy eksploatacyjne wynikały ze zwiększonego ładunku zawiesin ogólnych oraz dopływu substancji polimerowych na skutek zaburzeń/awarii procesu odwadniania osadów ściekowych (Lemaire i Christensson, 2021). Wszystkie z wymienionych zakłóceń były eliminowane przez zmianę lub poprawę systemu sterowania procesem, w szczególności kontroli dopływu ścieków do reaktorów oraz procesu napowietrzania.

Monitoring i sterowanie procesem PN/A w bioreaktorach MBBR do usuwania azotu z cieczy osadowych

Bioreaktory Anita(TM)Mox wyposażone są w sondy pomiarowe temperatury (T), pH, tlenu rozpuszczonego (DO), $N-NH_4$, $N-NO_3$. Sterowanie systemem odbywa się na podstawie opatentowanego algorytmu wykorzystującego pomiary stężenia azotu amonowego i azotanowego na wlocie i wylocie z bioreaktora, na podstawie których obliczana jest wartość stosunku azotu azotanowego wyprodukowanego do azotu amonowego usuniętego w bioreaktorze ($N-NO_{3prod.}/N-NH_{4rem.}$) oraz odniesiona do tego współczynnika wartość stężenia tlenu rozpuszczonego w zakresie od 0,5 do 1,5 mgO_2/l w bioreaktorze. Tlen wprowadzony jest do reaktora wraz z powietrzem w sposób ciągły (Christensson, 2013; Lackner i in., 2014; Kandera, 2019). Stosowane są również nadrzędne systemy sterowania (Christensson, 2021). Kandera (2019) z kolei opisuje algorytm sterowania czasem napowietrzania bioreaktora MBBR w oparciu o pomiar odczynu pH (będący funkcją stężenia azotu amonowego i zasadowości ścieków). Dopływ powietrza w tym przypadku jest uruchamiany i wyłączany przy zadanych, granicznych wartościach pH w reaktorze. Bioreaktory DeAmmon były lub są wyposażone w sondy pomiarowe temperatury (T), pH, przewodności (C), azotu amonowego ($N-NH_4$), tlenu rozpuszczonego (DO).

Rozruch układów technologicznych PN/A opartych na bioreaktorach MBBR do oczyszczania cieczy osadowych

Rozruch bioreaktorów MBBR do deamonifikacji „cieczy osadowych” można podzielić na dwa rodzaje. Pierwszy z nich odbywa się bez inokulacji skolonizowanych przez bakterie AOB i anammox nośników błony biologicznej, w drugim przypadku w trakcie rozruchu wprowadza się do bioreaktora MBBR część elementów złoża z dobrze rozwiniętą, aktywną błoną biologiczną. Ilość aktywnych nośników błony biologicznej może wynosić od 5% do 100%, przy typowej ilości w trakcie rozruchów systemów Anita(TM)Mox od 5% do 15% (Lamaire i Christensson, 2021; Kandera, 2019; Gustavsson, 2010). Proces uruchomienia nowych bioreaktorów do procesu deamonifikacji cieczy osadowych wymaga dużej uwagi, staranności i wiedzy ze względu na możliwość zahamowania wzrostu zarówno biomasy AOB, jak i AnAOB na skutek kumulacji nieorganicznych form azotu, w szczególności jonów amonowych (NH_4^+) oraz azotynowych (NO_2^-), co przy niekorzystnej zmianie wartości pH w bioreaktorze może prowadzić do zatrucia biomasy wolnym amoniakiem (NH_3) lub wolnym kwasem azotawym (HNO_2) (rozdział 3.2.2). Akumulacja azotu amonowego ($N-NH_4$) może być skutkiem niewystarczającej aktywności AOB, AnAOB lub obu grup biomasy w stosunku do ilości azotu doprowadzanego do bioreaktora. Natomiast akumulacja azotu azotynowego ($N-NO_2$) będzie skutkiem mniejszej wydajności usuwania azotu przez bakterie AnAOB w stosunku do aktywności AOB. Ponadto w trakcie prowadzenia rozruchu bez wprowadzenia do bioreaktora pewnej ilości aktywnej biomasy należy spodziewać się braku równowagi po-

między aktywnością bakterii AOB oraz AnAOB wynikającą z dużych różnic czasu podwojenia tych dwóch typów mikroorganizmów (tabela 3.1 i 3.2). Z tego powodu dobowy ładunek azotu amonowego doprowadzany do reaktora (VNLR $\text{gN/m}^3\text{d}$) musi być ściśle dostosowany do aktywności biomasy biorącej udział w procesach PN i A. Zwykle utrzymuje się przy tym wartość hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT) na nominalnym poziomie, a VNLR redukuje się poprzez rozcieńczenie cieczy osadowych w zbiorniku buforowym porcją ścieków oczyszczonych z wylotu z oczyszczalni (Kanders i in., 2019). Ma to na celu zapobieganie przyrostowi biomasy w formie rozproszonej (osadu czynnego), o dużym wieku osadu co prowadziłoby nie tylko do zaburzenia równowagi pomiędzy aktywnością bakterii AOB i AnAOB, ale także zatrzymania w bioreaktorze biomasy NOB i wzrostu stężenia azotanów zmniejszającego efektywność procesu. Dodatkowo do ustalonego obciążenia azotem musi być dostosowana odpowiednia ilość tlenu wprowadzona do bioreaktora wraz z powietrzem, aby umożliwić bakteriom AOB częściowe utlenienie N-NH_4 do N-NO_2 i jednocześnie nie spowodować inhibicji wzrostu AnAOB (Gustavsson, 2010). Czas rozruchu systemów PN/A opartych na bioreaktorach MBBR przy braku inokulum wynosi około 9–12 miesięcy (Gustavsson, 2010; Kanders, 2019) i może zostać zmniejszony do około 3 miesięcy, gdy do bioreaktora wprowadza się elementy wypełnienia złoża pokryte aktywną biomasą (Lamaire i Christensson, 2021). Z drugiej strony Kanders (2019), na podstawie badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej wnioskuje, że inokulacja bioreaktora aktywną biomasą autotroficzną nie przyspiesza procesu rozruchu systemu PN/A. Wskazuje także na możliwość opóźnienia w rozwoju biomasy AnAOB na niezasiedlonych nośnikach błony biologicznej poprzez ograniczenia substratowe (zużycie całej ilości azotynów przez bakterie anammox rozwijające się na wprowadzonych, aktywnych elementach złoża biologicznego). Przyznaje jednak, że wprowadzenie około 11% inokulum do reaktora prowadzi do bardzo szybkiego uzyskania nominalnej wydajności usuwania azotu na drodze deamonifikacji. Wykazał również, że dobrym materiałem do rozpoczęcia rozruchu bioreaktora PN/A są ustabilizowane beztlenowo osady ściekowe, w których ilość bakterii anammox jest znacznie wyższa niż w cieczach osadowych oraz w nadmiernym osadzie czynnym przed stabilizacją (prawdopodobnie czas fermentacji i warunki w WKF umożliwiają zatrzymanie i wzrost bakterii AnAOB) (Kanders, 2019).

Na podstawie analizy doświadczeń prezentowanych w literaturze (Kanders, 2019; Lamaire, Christensson, 2021; Gustavsson, 2010) sformułowane zostały rekomendacje dotyczące rozruchów systemów PN/A, przedstawione poniżej.

- W przypadku gdy rozruch odbywać będzie się bez inokulacji zasiedlonych autotroficzną błoną biologiczną nośników wypełnienia, Kanders (2019) proponuje podzielić go na trzy etapy:

Etap 1 – formowanie błony biologicznej złożonej z biomasy utleniającej azot amonowy (AOB), umożliwiającej nitrytację azotu amonowego;

Etap 2 – monitoring i kontrola warunków pracy bioreaktora w celu możliwości zasiedlenia i wzrostu w błonie biologicznej bakterii anammox (AnAOB);

Etap 3 – stabilizacja procesu PN/A aż do osiągnięcia projektowanych wydajności i efektywności, m.in. z wykorzystaniem prowadzenia monitoringu aktywności biomasy i grubości błony biologicznej.

- Odpowiednia temperatura ścieków w bioreaktorze odpowiada temperaturze cieczy osadowych i wynosi około 30–35°C. Ważne jest zatem, aby nie zostały one wychłodzone, dzięki ich przetłaczaniu i magazynowaniu w odpowiednio izolowanych termicznie i zwymiarowanych rurociągach, zbiornikach buforowych, jak również bioreaktorach MBBR. Właściwa temperatura ścieków w bioreaktorze PN/A skraca znacznie czas jego rozruchu (Gustavsson, 2010; Kanders, 2019; Lamaire, Christensson, 2021).
- Podczas rozruchu, jak i dalszej eksploatacji bioreaktora MBBR wartość wieku osadu (czasu zatrzymania cząstek zawiesiny w bioreaktorze) powinna być równa wartości hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT), z reguły poniżej 0,4 doby (co oznacza brak recyrkulacji zewnętrznej osadu czynnego). Chroni to bioreaktor przed wzrostem biomasy autotroficznej (AOB i NOB) w formie rozproszonej (osadu czynnego), umożliwiając jednocześnie zasiedlenie nosników złoża błoną biologiczną (Kanders, 2019).
- Warunki w systemie PN/A podczas jego rozruchu powinny sprzyjać wzrostowi biomasy AOB i AnAOB przez utrzymywanie odpowiednich ładunków azotu doprowadzanych do układu oraz kontroli stężenia azotynów i tlenu rozpuszczonego w reaktorze, które w odniesieniu do wartości pH i temperatury nie będą powodowały hamowania wzrostu wymienionych frakcji biomasy.
- Rozcieńczenie cieczy osadowych na etapie rozruchu wynosi od 2 do 8 razy i prowadzi się je do momentu, kiedy aktywność autotrofów pozwala na utrzymanie stężenia azotu amonowego i azotynowego na poziomach nie powodujących inhibicji aktywności pożądaných grup biomasy. Woda użyta do rozcieńczeń powinna w takim przypadku zostać podgrzana do 30°C, na przykład z wykorzystaniem wymienników ciepła.
- Dobowy ładunek azotu doprowadzany do systemu powinien być nieznacznie wyższy od maksymalnej wydajności procesu nitrytacji w danych warunkach pracy bioreaktora (w odniesieniu do tlenowego czasu zatrzymania ścieków bioreaktorze). Do wyznaczenia odpowiednich wartości tych parametrów pomocne będą laboratoryjne testy porcjowe do wyznaczenia aktywności bakterii AOB (test OUR, ang. *oxygen uptake rate*) oraz AnAOB (test SAA, ang. *specific anammox activity*). Nieznaczne zwiększanie obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń (zbilansowane odpowiednią wartością zasadowości) jest korzystne z uwagi na konieczność zapewnienia warunków do wzrostu i utrzymania odpowiedniej ilości biomasy autotroficznej w bioreaktorze. Zna-

jomość maksymalnej wydajności biomasy AOB i AnAOB w systemie może skrócić czas rozruchu bioreaktora przez uzasadnioną decyzję o szybszym wzroście VNLR.

- Kanders (2019) proponuje utrzymywać wysoki poziom stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze (około 3,0 mgO₂/l) na etapie rozruchu oraz ograniczyć ilość wprowadzonego tlenu do układu przez zastosowanie strategii przerywanego napowietrzania (ilość tlenu powinna być dostosowana do ładunku dopływającego N-NH₄ oraz aktywności AOB). Zastosowanie przerywanego napowietrzania uzasadniają względy techniczne, ponieważ nominalna wydajność dmuchaw jest dużo wyższa niż wymagana ilość powietrza wprowadzanego w początkowym etapie pracy nowego systemu deamonifikacji; jako rozwiązanie można stosować przerywane napowietrzanie (Gustavsson, 2010).

Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze powinno być także odniesione do grubości błony biologicznej, aby zapobiegać mocnej inhibicji bakterii anammox, występującej już przy stężeniu tlenu rozpuszczonego na poziomie około 0,01 mgO₂/l (Trojanowicz i in., 2021) i umożliwić powstanie warunków anoksydacyjnych w głębszych warstwach błony biologicznej. Aczkolwiek Lotti i in. (2014) wskazywał na fenomen agregacji komórek anammox w warunkach tlenowych, co sprzyja zarówno formowaniu granul, jak i błon biologicznych. Poprzez automatyczną kontrolę czasu napowietrzania (w odniesieniu do stężenia N-NH₄ w bioreaktorze) możliwe jest również uzyskanie nitrytacji tylko części azotu amonowego (od 50% do 60%), czyli tak zwanej częściowej nitrytacji (Kanders, 2019). Częściowa nitrytacja zachodzić jednak powinna samoistnie jako skutek limitującej proces nitrytacji, wartości zasadowości (ALK) ścieków w bioreaktorze (rozumianej jako źródło węgla nieorganicznego). W cieczech osadowych stosunek molowy ALK (mmolHCO₃/l) do N-NH₄ (mmolN-NH₄/l) wynosi około 1,2 (tabela 3.4), podczas gdy do pełnej nitrytacji wymagany jest minimum 1,8 (równanie 3.8).

- Zużycie zasadowości w trakcie procesów PN i A może wiązać się z niepożądanymi zmianami odczynu pH w reaktorze, nie tylko powodującymi zmiany stężeń wolnego amoniaku i kwasu azotawego, ale również wykraczających poza zakresy wartości najlepszych do wzrostu AOB i AnAOB (tabela 3.1 i 3.2). Dlatego Kanders (2019) przedstawia metodę kontroli odczynu pH bazującą na powiązaniu tego parametru z czasem napowietrzania ścieków (które jest wyłączane przy spadku pH poniżej zadanej wartości i uruchamiane po przekroczeniu określonej wartości pH).
- Kanders (2019) postuluje, aby po okresie rozruchu mającym na celu uzyskanie stabilnej i wydajnej częściowej nitrytacji (okres trwania od dwóch tygodni do dwóch miesięcy, w przypadku inokulacji nośnikami z aktywną biomasą nie jest on konieczny) przejść do etapu optymalizującego proces anammox. Nie rekomenduje przy tym dodatku roztworów o charakterze zasadowym

(NaOH, NaHCO₃) w celu korekty pH i wzrostu zasadowości ani materii organicznej (metanol, etanol) w celu denitryfikacji (zmniejszającej stężenie azotynów oraz azotanów – przy zbyt wysokim stopniu utleniania azotu amonowego) lub przyspieszenia zasiedlania nośników biomasa heterotroficzną, co było wskazywane jako czynnik ułatwiający przyrost w błonie biologicznej komórek bakterii autotroficznej.

- W drugim etapie do rozwoju biomasy anammox wymagana jest, obok odpowiednich wartości stężeń N-NH₄ (83–170 mgN/l), N-NO₂ (31–88 mgN/l), NH₃ (2–20 mg/l) i DO (3,0 mgO₂/l, z okresem napowietrzania od 11 do 50 minut w godzinnym cyklu), ALK (24–1400 mmolHCO₃/l) pH (nieznacznie powyżej 7,0) oraz *T* (29–30°C), pewna krytyczna grubość błony biologicznej umożliwiająca wytworzenie w przekroju błony biologicznej gradientu stężenia tlenu wraz ze strefą anoksydacyjną. Można ją oszacować na około 200 μm–400 μm (szacunek własny autora przy założeniu wartości suchej masy w uwodnionej błonie biologicznej 50 gs.m./l oraz gęstości uwodnionej błony biologicznej 1 g/ml i na podstawie danych przedstawionych przez Kanders (2019): stężenie suchej masy błony biologicznej w litrze wypełnienia typu K1, o powierzchni właściwej 500 m²/m³, około 5–10 g s.m.).
- Bioreaktor MBBR w trakcie rozruchu należy chronić nie tylko przed uderzeniowym dopływem ładunku azotu, ale również materii organicznej, na przykład w formie zbyt dużej dawki polimerów stosowanych do odwadniania osadów ściekowych oraz zawiesin ogólnych (Christensson, 2021).

4.3.2. Deamonifikacja głównego strumienia ścieków w bioreaktorach MBBR

Badania nad deamonifikacją głównego strumienia ścieków prowadzono z użyciem jednostopniowych systemów opartych na reaktorach MBBR w skali pilotowej i półtechnicznej (Malovany i in., 2015b; Trojanowicz i in., 2016; Gustavsson i in., 2020). Nie przyniosły one jednak oczekiwanych rezultatów, szczególnie w odniesieniu do efektywności procesu, która uniemożliwiała osiągnięcie stężenia całkowitego azotu nieorganicznego na wylocie poniżej 10 mgN/l (wymaganej dla dużych oczyszczalni ścieków wartości).

W swojej pracy Malovany i in. (2015b) przedstawił wyniki uzyskane podczas eksploatacji układu składającego się z reaktora UASB połączonego z jednostopniowym systemem deamonifikacji opartym na bioreaktorze MBBR. Po trwającym około 5 miesięcy przejściu z warunków stężenia N-NH₄ charakterystycznych dla oczyszczania cieczy osadowych do stężeń obserwowanych w ściekach głównego ciągu technologicznego (29–41 mgN-NH₄/l), przez około 16 miesięcy eksploatowano bioreaktor we względnie wysokiej temperaturze 25°C. Najwyższa efektywność procesu wynosiła 40%, przy obciążeniu bioreaktora ładunkiem azotu (VNLR)

na poziomie około $54 \text{ gN/m}^3\text{d}$ ($0,27 \text{ gN/m}^2\text{d}$) i uzyskiwanej wydajności (VNRR) około $20 \text{ gN/m}^3\text{d}$ ($0,1 \text{ gN/m}^2\text{d}$). Stężenie całkowitego azotu nieorganicznego w ściekach oczyszczonych wynosiło przy tym około $22,6 \text{ mgN/l}$, w tym $12,5 \text{ mgN/l}$ stanowił azot azotanowy. Stosowano przy tym przerywane napowietrzanie z długością fazy napowietrzania i anoksydacyjnej 15 minut każda oraz utrzymując stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie napowietrzania na poziomie około $0,6 \text{ mgO}_2/\text{l}$.

W prowadzonych w skali półtechnicznej, w warunkach bliskich rzeczywistym, długookresowych badaniach, testowano układ autotroficznej deamonifikacji „głównego strumienia”, zasilany ściekami z reaktora HRAS (Sjolunda, Malmo, Szwecja) o stężeniu azotu amonowego $24 (\pm 6,4) \text{ gN-NH}_4/\text{m}^3$. Składał się z dwóch połączonych szeregowo bioreaktorów MBBR ($5,2 \text{ m}^3$) wypełnionych nośnikami typu K1 ($500 \text{ m}^2/\text{m}^3$) do 40% ich objętości oraz reaktora MBBR ($1,5 \text{ m}^3$) do deamonifikacji cieczy osadowych. Bioreaktory uruchomiono, wypełniając je całkowicie nośnikami pobranymi z układu MBBR do deamonifikacji cieczy osadowych, stopniowo zmniejszając stężenie azotu amonowego w ściekach dopływających do instalacji pilotowej. W trakcie badań systematycznie wymieniano nośniki biomasy pomiędzy eksploatowanymi bioreaktorami pilotowymi PN/A do usuwania azotu z głównego strumienia ścieków a pilotowym reaktorem deamonifikacji cieczy osadowych. Bioreaktory pracowały w zakresie temperatury $11\text{--}23^\circ\text{C}$ i HRT od 2,6 do 6,1 godziny. Stężenie tlenu w bioreaktorze w fazie napowietrzania przerywanego cyklu wynosiło od 1,0 do $2,8 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Przy średnim obciążeniu bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń (VNLR) $172,4 \text{ gN/m}^3\text{d}$ ($0,862 \text{ gN/m}^2\text{d}$) efektywność (E) procesu deamonifikacji wyniosła 38,2% (maksimum 61,6%), co odpowiadało wydajności usuwania azotu (VNRR) około $64,2 \text{ gN/m}^3\text{d}$ ($0,321 \text{ gN/m}^2\text{d}$) (opracowanie własne na podstawie danych podanych w suplemencie do artykułu Gustavsson i in., 2020). Stabilna praca systemu PN/A w długim czasie oraz uzyskana objętościowa wydajność usuwania azotu w badanym systemie, wystarczająco wysoka, aby wykorzystać proces PN/A do oczyszczania ścieków w głównym ciągu technologicznym oczyszczalni, są bez wątpienia sukcesem. Jednakże nieskuteczne hamowanie wzrostu biomasy utleniającej azotyny (NOB) powodowało zbyt wysokie stężenie azotu azotanowego na wylocie z układu deamonifikacji, co w połączeniu z pozostałością N-NH_4 w ściekach oczyszczonych na poziomie od 4,1 do $17,2 \text{ mgN/l}$ prowadziłyby do konieczności dodatkowego doczyszczania ścieków z użyciem klasycznego procesu opartego na nityfikacji i denityfikacji.

Na podstawie powyższych doświadczeń można dojść do wniosku, że proces deamonifikacji głównego strumienia ścieków w jednostopniowym układzie PN/A opartym na bioreaktorze typu MBBR będzie bardzo trudny do zastosowania w pełnej skali technicznej.

Większy potencjał do wdrożenia reaktorów MBBR do oczyszczania głównego strumienia ścieków mają systemy dwustopniowe. Kowalski i in. (2019) wykazał w badaniach prowadzonych w skali laboratoryjnej, że istnieje możliwość utrzymania

nia stabilnego procesu częściowej nitrytacji (PN) prowadzonego w bioreaktorze MBBR z jednoczesną supresją bakterii NOB w niskiej temperaturze 10°C. Do sterowania procesem wykorzystano pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego (DO), które było dostosowane do aktualnej wartości N-NH₄ mierzonego sondami online, tak aby utrzymywać stopień utleniania azotu amonowego na poziomie około 50%. W celu inhibicji biomasy NOB do reaktora w sposób zautomatyzowany dozowany był roztwór zasady w celu zwiększenia wartości pH do poziomu, przy którym w odniesieniu do zmierzonego stężenia N-NH₄, koncentracja wolnego amoniaku (NH₃) będzie powodowała supresję wzrostu bakterii utleniającej azotyny. Są to ważne wyniki z uwagi na fakt, że w układzie dwustopniowym w wydzielonym bioreaktorze anammox proces autotroficznej deamonifikacji prowadzony byłby w niezakłóconych warunkach anoksydacyjnych, a więc bez możliwości wzrostu bakterii NOB.

Możliwość zastosowania dwustopniowego układu deamonifikacji do oczyszczania głównego strumienia ścieków opartego na bioreaktorach MBBR były testowane przez zespół badawczo rozwojowy VWT-AnoxKaldnes (Szwecja) Picul-
lel i in. (2016). Założono przy tym, że supresję wzrostu bakterii NOB w reaktorze częściowej nitrytacji (PN) uzyska się, kontrolując grubość błony biologicznej, tak aby była przepuszczalna dla tlenu i gradient jego stężenia w przekroju błony był niewielki. W takich warunkach spodziewano się uzyskać przewagę AOB nad NOB dzięki utrzymywaniu odpowiedniej wartości DO w reaktorze. Dodatkowo do reaktora PN doprowadzano cyklicznie strumień cieczy osadowych o stężeniu N-NH₄ około 1000 mgN/l, w celu wywołania inhibicji aktywności NOB wolnym amoniakiem (NH₃). Grubość błony biologicznej utrzymywano na poziomie poniżej 50 μm i 200 μm przez zastosowanie nośników AnoxKaldens typu Z-50 i Z-200. Badania w skali laboratoryjnej i pilotowej prowadzono w temperaturze odpowiednio około 15°C i 20°C. Badania prowadzono również w pełnej skali technicznej, uruchamiając bioreaktory PN (Z-200, błona biologiczna całkowicie przepuszczalna dla tlenu) oraz A (Z-400, w części błony biologicznej warunki anoksydacyjne) w warunkach dopływu cieczy osadowych. Wyniki badań w skali laboratoryjnej i pilotowej potwierdziły skuteczność takiego rozwiązania. Utrzymano proces częściowej nitrytacji, jednak z incydentami wzrostu aktywności NOB i akumulacji N-NO₃. Uzyskana wydajność procesu anammox była na wysokim poziomie około 0,2 kgN/m³d (Picul-
lel i in., 2016). Potwierdzono słuszność przyjętej koncepcji technicznej układu deamonifikacji, jednakże nie powiodło się uzyskanie długookresowej stabilności procesu, szczególnie w warunkach niskich temperatur w bioreaktorze (Christensson i in., 2020).

4.4. Bioreaktory oparte na granulowanym osadzie czynnym

Granulowany osad czynny anammox stanowił podstawę rozwoju technologii deamonifikacji poczynszy od lat dziewięćdziesiątych XX wieku (Jetten i in., 1997; Van der Star i in., 2007). Obecnie eksploatowanych jest 66 jednostopniowych układów Anammox® (Driessen i Hendrickx, 2021) opartych na granulowanym osadzie czynnym. Inną, dostępną na rynku technologią, realizowaną w systemie jedno-stopniowym, w reaktorach SBR, z tą samą formą wzrostu biomasy jest ELAN® (Aqualia). Do czerwca 2021 roku pracowały co najmniej 2 reaktory tego typu w pełnej skali technicznej (Morales i in., 2018).

4.4.1. Systemy oparte na reaktorach z granulowaną biomasą (GAS, ang. *Granular Activated Sludge*) do deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu

Obecnie eksploatowane układy PN/A, stosujące bioreaktory z granulowanym osadem czynnym, pracujące w pełnej skali technicznej, wykorzystywane są do oczyszczania strumieni ścieków o wysokich stężeniach azotu nieorganicznego zarówno cieczy osadowych, jak i strumieni ścieków przemysłowych (Remy i in., 2016; Driessen i in., 2020a, b; Driessen i in., 2021; Driessen i Hendrickx, 2021). Poniżej przedstawiono przegląd informacji dotyczących osiągniętych rezultatów deamonifikacji wymienionych strumieni ścieków, sposobu sterowania, doświadczeń z rozruchów systemów PN/A z granulowaną biomasą oraz źródeł i metod przeciwdziałania zaburzeniom procesu.

Osiągi i eksploatacja jednostopniowych systemów opartych na reaktorach z granulowaną biomasą do deamonifikacji „cieczy osadowych” w pełnej skali technicznej

Pierwszy na świecie system deamonifikacji cieczy osadowych, który z założenia był oparty na procesach częściowej nitrytacji i anammox z wykorzystaniem biomasy AnAOB przyrastającej w formie granulowanego osadu czynnego (ANAMMOX®) wybudowano w 2002 roku na oczyszczalni ścieków Dokhaven, Rotterdam (Holandia) (Van der Staar i in., 2007). Został zrealizowany jako dwustopniowy system PN/A, przy czym pierwszy stopień – częściowa nitrytacja realizowana była w oparciu o klasyczny osad czynny w napowietrzanych bioreaktorach przepływowych (SHARON®). Krótco po tym opracowany został jednostopniowy układ autotroficznej deamonifikacji, wykorzystujący przepływowy bioreaktor z pełnym wymieszaniem, który w pełnej skali technicznej uruchomiono w 2006 roku w oczyszczalni ścieków w Olburgen (Holandia) (ANAMMOX®, Paques) (Remy i in., 2016).

Rozruch pierwszego, dwustopniowego systemu PN/A do momentu osiągnięcia zakładanego obciążenia ładunkiem azotu (około 500 kgN/d) trwał blisko cztery lata

(Van der Star i in., 2007). Przejście do pełnej skali technicznej rozpoczęto bez badań pilotowych, bazując na doświadczeniach w skali laboratoryjnej. Reaktor częściowej nitrytacji (PN) był zasilany strumieniem cieczy osadowych o średnim stężeniu $N-NH_4$ około 1200 mgN/l i pracował przy tlenowym HRT około 1,3–1,8 doby jako chemostat (wartość HRT była zbliżona do SRT) (Gustavsson, 2011). Proces w reaktorze SHARON® prowadzony był w T około 33°C. Ścieki z bioreaktora PN (stężenie $N-NH_4$ i $N-NO_2$ około 600 mgN/l) były kierowane poprzez separator wielostrumieniowy (w celu oddzielenia osadu czynnego od ścieków) do reaktora anammox (A). Wykorzystano w tym celu reaktor wieżowy typu „gas-lift” o objętości 70 m³, w którym panują warunki sprzyjające granulacji biomasy anammox (wysokie wartości hydraulicznych sił ścinających) (Van der Star i in., 2007). Reaktory wieżowe do prowadzenia procesu anammox wykonane są ze stali, ich wysokość mieści się w zakresie od 8 do 16 m. Średnia efektywność procesu anammox w opisywanym systemie (z 4 lat) wyniosła około 92% przy objętościowym VNLRL na bardzo wysokim poziomie, powyżej 10 kgN/m³d (dotyczy tylko procesu anammox – nie uwzględnia wydajności częściowej nitrytacji, która jest znacznie niższa (Driessen i in., 2012)). Odpowiada to wydajności usuwania azotu (VNRR) około 9,2 kgN/m³d (Van der Staar, 2007; Lackner i in., 2014; Driessen i Hendrickx, 2021). Są to wartości wydajności o rząd wielkości wyższe w porównaniu z reaktorami MBBR opisanymi w poprzednim rozdziale, co jest niewątpliwą zaletą systemu dwustopniowego opartego na bioreaktorach szybowych z granulowaną biomasa anammox. Znakomite osiągi wynikają zarówno z konfiguracji systemu, jak i z wysokiego stężenia biomasy w jednostkowej objętości bioreaktora (dla granulowanego osadu $X_{s,m}$ czynnego sięga 25–35 kgs.m./m³) oraz wysokiej powierzchni właściwej granul (około 3000 m²/m³) (Lackner i in., 2014). Podczas eksploatacji opisywanego systemu osiągnięto obciążenia rzędu 700–750 kgN/d (projektowy VNLRL wynosił 500 kgN/d) (Driessen i in., 2011).

Pierwszy, jednostopniowy układ autotroficznej deamonifikacji oparty na przepływowym bioreaktorze z pełnym wymieszaniem i zintegrowanym separatorem biomasy (ANAMMOX®, Paques) uruchomiono z wykorzystaniem granulowanego osadu czynnego, pochodzącego z reaktora szybowego w Rotterdamie (Gustavsson, 2010; Lackner i in., 2014; Driessen i Hendrickx, 2021). Przyspieszyło to znacząco osiągnięcie zakładanego w projekcie poziomu obciążenia reaktora ładunkiem azotu (1200 kgN/d), które trwało około 5 miesięcy (Gustavsson, 2010; Driessen i in., 2011). Bioreaktory jednostopniowych układów PN/A konstruowane są jako stalowe lub żelbetowe zbiorniki o wysokości od 5 m do 10 m, najczęściej cylindryczne. Spotyka się również zbiorniki prostopadłościenne, jak również istnieje możliwość adaptacji istniejących zbiorników na modernizowanej oczyszczalni ścieków (Driessen i in., 2011). Bioreaktor o pojemności 600 m³ był napowietrzany w sposób ciągły z wykorzystaniem drobnopęcherzykowego systemu napowietrzania i nie wymagał dodatkowo mieszania mechanicznego. Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreak-

torze było automatycznie ustalane względem stężenia $N-NH_4$ i $N-NO_2$, mierzonego na wylocie z bioreaktora z zastosowaniem sond pomiarowych online (Driessen i in. 2021; Driessen i Hendrickx, 2021; Lackner i in., 2014).

Obecnie układy jednostopniowe PN/A, ze względu na mniejsze koszty inwestycyjne i jednocześnie odpowiednio wysoką wydajność i efektywność, zdominowały realizowane systemy autotroficznej deamonifikacji oparte na granulowanym osadzie czynnym i stały się standardowym rozwiązaniem (Remy i in., 2016; Driessen i in., 2011; Driessen i in., 2012; Driessen i in., 2020a, b; Driessen i in., 2021; Driessen i Hendrickx, 2021).

Pierwszy bioreaktor tego typu służył deamonifikacji zmieszanego strumienia ścieków pochodzących z reaktora UASB (usuwającego materię organiczną ze ścieków z zakładu przetwórstwa spożywczego) oraz cieczy osadowych z miejskiej oczyszczalni ścieków. Stężenie azotu amonowego na wlocie do bioreaktora wynosiło od około 300 do 500 mgN/l. Przy objętościowym obciążeniu bioreaktora ładunkiem azotu (VNLR) około 2,5 kgN/m³d, średnia efektywność usuwania azotu nieorganicznego z 10 lat wyniosła 92%, co odpowiada wydajności usuwania azotu nieorganicznego (VNRR) na poziomie 2,3 kgN/m³d (Van der Star, 2007; Driessen i in. 2011; Driessen i in., 2021; Driessen i Hendrickx, 2021; Driessen i in., 2012).

W eksploatowanych, jednostopniowych systemach Anammox® oczyszcza się zarówno strumienie cieczy osadowych, pochodzących z procesów odwadnia osadów ściekowych stabilizowanych beztlenowo w warunkach mezofilowych, termofilowych, jak również po wstępnej obróbce w układach termicznej hydrolizy (THP) oraz z procesów wspólnej fermentacji („współfermentacji”) osadów ściekowych z biodegradowalnymi odpadami z innych źródeł. Wykorzystywane są również do deamonifikacji ścieków z przemysłu rolno-spożywczego oraz innych branż przemysłu: chemicznego, garbarskiego, górniczego czy odcieków ze składowisk odpadów (Driessen i in., 2012; Driessen i Hendrickx, 2021; Driessen i in. 2020a, b).

Projektowe ładunki i stężenia azotu amonowego w ściekach doprowadzanych do eksploatowanych bioreaktorów anammox wynoszą, odpowiednio od 60 do 11 000 kgN/d oraz od 300–2000 mgN/l (Driessen i in., 2012; Driessen i Hendrickx, 2021). Uzyskiwane efektywności (*E*) usuwania azotu amonowego wynosiły powyżej 80%. Proces prowadzi się w temperaturze od 30–39°C. Gdy to konieczne, strumień ścieków podgrzewany jest w wymienniku ciepła zasilanego z układu kogeneracji (Remy i in., 2016; Driessen i in., 2011; Driessen i in., 2012; Driessen i in., 2020a, b; Driessen i in., 2021; Driessen i Hendrickx, 2021).

Pierwszy system PN/A prowadzony w bioreaktorze typu SBR opartym na granulowanym osadzie czynnym został uruchomiony w pełnej skali technicznej w 2015 roku (Vasquez, 2016). W jego skład wchodził zbiornik buforowy oraz bioreaktor o pojemności 230 m³. Układ został przeznaczony do deamonifikacji cieczy osadowych, powstających podczas odwadniania osadów z układu współfermentacji osadów ściekowych i odpadów z przemysłu spożywczego. Stężenie $N-NH_4$

w strumieniu oczyszczanych ścieków mieściło się w zakresie od 420 do 744 mgN/l. Proces autotroficznego usuwania azotu prowadzono w temperaturze 26,0–35,6°C przy zmiennych, dostosowywanych automatycznie, wartościach hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT) i stężenia tlenu rozpuszczonego w fazie reakcji, odpowiednio 0,6–3,1 doby oraz 0,1–1,5 mgO₂/l (Morales i in., 2018). Objętościowe obciążenie bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń (VNLR) w fazie rozruchu wynosiło od 0,212 do 0,793 kgN/m³d (Morales i in., 2018). Po ustabilizowaniu pracy układu PN/A, średnia efektywności usuwania azotu nieorganicznego (*E*) utrzymywała się powyżej 80%, a objętościowa wydajność usuwania azotu (VNRR) na poziomie około 0,6 kgN/m³d (Vasquez, 2016).

W tym samym roku uruchomiono system PN/A dla głównego ciągu technologicznego oczyszczalni ścieków przemysłowych w zakładzie produkcji konserw rybnych. Ścieki (dobowy przepływ około 270 m³/d) po oczyszczeniu fizyczno-chemicznym w bloku koagulacyjno-flotacyjnym (DAF) oraz w procesie beztlenowym – w komorze fermentacji, doprowadzone zostały do sekwencyjnego reaktora porcjowego autotroficznej deamonifikacji, opartego na granulowanym osadzie czynnym, o pojemności 250 m³. Uzyskano bardzo wysoką efektywność procesu – około 89%, przy VNLR wynoszącym 0,336 kgN/m³d, co odpowiada wydajności bioreaktora około 0,300 kgN/m³d. Proces był efektywny pomimo wysokiego zasolenia ścieków. Stężenie azotu w dopływie do bioreaktora oraz w ściekach oczyszczonych wynosiło, odpowiednio około 300 mgN/l i 40 mgN/l. Wynikiem realizacji projektu i zastąpienia reaktora SBR do usuwania azotu w oparciu o klasyczny proces nityfikacji/denitryfikacji (N/DN) (2500 m³) reaktorem autotroficznej deamonifikacji było podwojenie ilości produkowanego biogazu, zmniejszenie o 99% ilości osadów ściekowych z instalacji biologicznego oczyszczania ścieków przeznaczonych do dalszej utylizacji oraz redukcję zużycia energii elektrycznej, wymaganej w procesie biologicznej eliminacji azotu o 85% (Vasquez, 2016).

Cykl pracy tego typu układów wynosi: faza napełniania (5–20 minut), faza reakcji – napowietrzania (200–400 minut), faza sedymentacji (10–30 minut) i faza odprowadzania ścieków oczyszczonych (10–20 minut) (Vázquez-Padín, 2014).

Z doświadczeń eksploatacyjnych wynika, że systemy PN/A wykorzystujące bioreaktory z granulowanym osadem czynnym cechuje korzystna zdolność do wysokiej supresji aktywności biomasy NOB (stosunek $N-NO_{3\text{prod.}}/N-NH_{4\text{rem.}} < 11\%$), odporność na zwiększone ładunki zawiesin ogólnych i materii organicznej (ChZT) w dopływie oraz na krótkotrwały wzrost stężenia N-NO₂ w bioreaktorze aż do 50 mgN-NO₂/l (Driessen i in., 2012; Driessen i i Hendrickx, 2021).

Raportowane zaburzenia procesu związane były z dopływem do bioreaktora uderzeniowego ładunku N-NH₄, co z kolei przy braku równowagi pomiędzy aktywnością biomasy AOB i AnAOB prowadziło do akumulacji w bioreaktorze zarówno jonów amonowych (wzrost z poziomu około 25 mgN/l do 100 mgN/l), jak i azotynowych (do około 60 mgN/l przy pH około 7,0). Z doświadczeń eksploatacyjnych

wynika, że inhibicja azotynami biomasy AnAOB w granulach jest odwracalna i krótkotrwała, jeżeli tylko doprowadzi się do zmniejszenia stężenia $N-NO_2$ w bioreaktorze (Driessen i Hendrickx, 2021). Driessen i Hendrickx (2021) stawiają również hipotezę, że w bioreaktorze PN/A istnieje nadwyżka wydajności biomasy anammox jako skutek ich wzrostu w granulach. Heterogeniczność granul, tak jak w przypadku błon biologicznych, chroni bakterie AnAOB przed niekorzystnym wpływem czynników środowiskowych (na przykład jako skutek istnienia gradientu stężenia związków i substancji chemicznej w przekroju granuli/błony biologicznej). Nadwyżka wydajności (frakcja wysoko aktywnej biomasy AnAOB z głębszych warstw granul) może kompensować utratę aktywności części biomasy ekspozowanej na działanie niekorzystnych czynników w zewnętrznych warstwach granul. O dużej odporności granulowanego osadu czynnego na dopływ substancji toksycznych do bioreaktora świadczyć może również przypadek szybkiego powrotu do nominalnych wydajności usuwania azotu w bioreaktorze PN/A (około 25 dni), po będącym skutkiem błędu eksploatacyjnego dopływie do niego podchlorynu sodu używanego do dezynfekcji ścieków odprowadzanych z oczyszczalni do odbiornika (Driessen i Hendrickx, 2021).

Zbyt wysokie stężenie fosforanów może również być czynnikiem zakłócającym pracę bioreaktora. Po pierwsze zbyt wysokie stężenie ortofosforanów w ściekach może ograniczać wzrost biomasy anammox (rozdział 3.1.2). Ponadto wysokie stężenie fosforanów przy jednoczesnym wysokim stężeniu jonów amonowych może prowadzić do odkładania się kamienia zarówno na elementach wyposażenia bioreaktora (dyfuzory, rurociągi, pompy, czujniki sond pomiarowych), jak i powierzchni granul lub błony biologicznej (Lackner i in., 2014; Driessen i in., 2020a). Zastosowanie wcześniejszego strącania fosforu w postaci fosforanu magnezowo amonowego – struwitu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) (instalacji odzysku fosforu na drodze strącania struwitu) może eliminować ten problem (Remy i in., 2016). Innym rozwiązaniem jest dodatek antyskalantów do ścieków.

Zaobserwowano także zmniejszenie wydajności procesu (o blisko 60%) będące skutkiem spadku zasadowości (ALK) w cieczach osadowych, który pojawiał się jako efekt dozowania do komór WKF chlorku żelazowego ($FeCl_3$) i strącania ortofosforanów lub stosowania w systemie zagospodarowania wód osadowych instalacji strącania struwitu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) z dozowaniem chlorku magnezowego ($MgCl_2$). Spadek zasadowości skutkował również obniżeniem odczynu pH w reaktorze z poziomu około 7,02 do 6,86. Rozwiązaniem w takich przypadkach może być dozowanie do bioreaktora roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) lub wodorowęglanu sodu ($NaHCO_3$) w celu zwiększenia zasadowości. W przypadku utraty zasadowości w procesie strącania struwitu skuteczną metodą eliminacji tego rodzaju problemu była zamiana wykorzystywanego w nim $MgCl_2$ na wodorotlenek magnezu ($Mg(OH)_2$) – dozowany do reaktora w formie tlenku magnezu (MgO) (Driessen i in., 2020a).

Inną przyczyną spadku wydajności i efektywności procesu PN/A może być brak wystarczającej ilości pierwiastków śladowych w oczyszczanych ściekach (Dries-

sen i Hendrickx, 2021). Przykładem jest obecność w strumieniu ścieków kondensatu, w którym brak jest mikroelementów. Niskie stężenie pierwiastków śladowych charakteryzuje również ścieki zawierające związki organiczne o wysokich masach cząsteczkowych (na przykład kwasy fulwowe, huminowe, melanoidyny), które wykazują właściwości kompleksujące jony metali, co z kolei może ograniczać ich dostępność dla mikroorganizmów. Tego rodzaju zanieczyszczenia obecne są m.in. w cieczach osadowych pochodzących z odwadniania pozostałości po procesie fermentacji metanowej niektórych odpadów organicznych lub ich współfermentacji z osadami ściekowymi oraz z odwadniania osadów ściekowych, stabilizowanych beztlenowo, które poddane zostały wcześniejszemu procesowi hydrolizy termicznej (THP) (Driessen i in., 2020a, b; Driessen i Hendrickx, 2021). Skutecznym sposobem usunięcia tego problemu było dozowanie roztworu mikroelementów do bioreaktora PN/A (Driessen i in., 2020a, b; Driessen i Hendrickx, 2021).

Przy stężeniu zawiesin ogólnych powyżej $10 \text{ g}_{\text{s.m.}}/\text{l}$ w ściekach dopływających do bioreaktora wzrasta również lepkość cieczy (polimer zawarty w cieczach osadowych). Wynikiem jest niewystarczająca skuteczność separatora lamelowego i odpływ z bioreaktora zarówno zawiesiny, jak i granul o mniejszych średnicach, a przez to utrata aktywnej biomasy anammox w reaktorze (Remy i in., 2016). W tym przypadku skuteczne było działanie „u źródła” przez zainstalowanie w układzie separatora zawiesin poprzedzającego reaktora PN/A. Zazwyczaj taką funkcję pełnią również zbiorniki buforowe, aczkolwiek przy zaburzeniach w sedymentacji cząstek zawiesin dopływających do nich z linii odwadniania osadów ściekowych duża część ładunku cząstek stałych może dopłynąć do bioreaktora. Zapewnienie prawidłowej pracy linii odwadniania osadów ściekowych jest skutecznym sposobem zapobiegania dopływu do reaktora uderzeniowego ładunku zawiesin ogólnych czy substancji polimerowych, które oprócz zmiany lepkości cieczy wykazują toksyczne działanie na autotroficzną biomasę układu PN/A (Remy i in., 2016). Zbyt duża ilość polimerów, innych rodzajów materii organicznej (ChZT) i zawiesin w dopływie prowadzi również do zjawiska pienienia cieczy w bioreaktorze. Skuteczną metodą rozwiązania tego problemu jest optymalizacja pracy węzła odwadniania osadów ściekowych lub wymiana typu używanego polimeru. W przypadku okresowego, krótkotrwałego pienienia bioreaktora skuteczne jest dozowanie środków antypiennych lub zraszanie bioreaktora wodą (Lackner i in., 2014; Driessen i in., 2020a). Samo pienienie nie jest zjawiskiem zagrażającym stabilności pracy układu, chociaż czynniki będące jego przyczyną – wysokie stężenie materii organicznej, zawiesin i polimeru – już tak.

Monitoring i sterowanie procesem PN/A w reaktorach z granulowaną biomasą do deamonifikacji cieczy osadowych

Bioreaktory Anammox® wyposażone są w sondy pomiarowe temperatury (T), pH, tlenu rozpuszczonego (DO), N-NH_4 , N-NO_2 . Sygnały pomiarowe przetwarzają systemy sterowania wyposażone w sterowniki PLC (ang. *Programmable Logic*

Controller) oraz nadrzędne systemy SCADA (ang. *Supervisory Control And Data Acquisition*) (Driessen i Hendrickx, 2021; Driessen, 2021). Sterowanie oparte jest na wszechstronnych, wieloparametrycznych algorytmach. W celu optymalizacji ilości tlenu wprowadzanego do bioreaktora sygnały pochodzące z sond online, mierzących stężenie azotu amonowego i azotynowego sprzężone są z regulatorem wydajności układu napowietrzania (Driessen i in., 2011).

Driessen i Hendrickx (2021) uzasadniają konieczność wieloparametrycznej kontroli procesu z wykorzystaniem zarówno pomiarów online pH, jak i stężenia związków azotu, poprzez odniesienie do faktu, iż sam pomiar pH nie będzie wystarczającym i właściwym parametrem sterującym w momencie zmiany zasadowości ścieków na drodze dozowania zasadowych roztworów ze źródła zewnętrznego. W takich przypadkach zmiany wartości pH związane z przemianami zasadowości zawartej naturalnie w ściekach surowych nie będą prawidłowo skorelowane z przemianami związków azotu i stężeniem tlenu rozpuszczonego w reaktorze.

Technologia Elan®(Aqualia) zakłada sterowanie procesem PN/A w oparciu o dynamikę zmian wartości zasadowości (zewnętrzny analizator tego parametru) i przewodności (sonda pomiarowa online) w fazie napowietrzania bioreaktora SBR. Na podstawie pomiarów obliczana jest wartości współczynnika wyrażającego zmianę wartości zasadowości do zmiany wartości przewodności w trakcie procesu. Na tej podstawie, stosując złożony algorytm, steruje się trzema parametrami: hydraulicznym czasem zatrzymania ścieków w reaktorze (HRT), stężeniem tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze (DO) oraz wartością zasadowości (ALK) w ściekach dopływających do bioreaktora (która może zostać odpowiednio zwiększona poprzez dodatek do ścieków roztworu NaHCO_3) (European Patent: EP2740713).

Rozruch układów technologicznych PN/A opartych na bioreaktorach z granulowaną biomasą do oczyszczania cieczy osadowych

Jak wcześniej wspomniano, zakończenie rozruchu pierwszego reaktora anammox z granulowanym osadem czynnym trwał ponad trzy lata (Van der Staar i in., 2007). Pierwszy bioreaktor (szybowy typu „gas-lift”) był początkowo zaszczerpiony konwencjonalnym, nitryfikującym osadem czynnym. W późniejszym okresie rozpoczęto inokulację granulowanej biomasy pobieranej z bioreaktora o pojemności 5 m³, którego celem był przyrost granulowanej biomasy anammox przyspieszającej rozruch nowych systemów PN/A. Van der Staar i in. (2007) zwraca uwagę na konieczność zapobiegania akumulacji azotynów w bioreaktorze powyżej 50 mgN-NO₂/l. W tym celu początkowo do reaktora PN/A doprowadzano ścieki zawierające azotyny o stężeniach poniżej poziomu toksyczności dla AnAOB. W dalszym etapie rozruchu ten sam cel osiągnano poprzez zmniejszanie ilości ścieków doprowadzanych do bioreaktora (tym samym obciążenia układu PN/A ładunkiem N-NH₄ i N-NO₂). Z drugiej strony niski ładunek azotu doprowadzanego do bioreaktora uniemożliwia szybki przyrost pożądanej biomasy w systemie. Dbano również, aby efektywnie zachodził

proces granulacji biomasy. Wykorzystywano do tego utrzymywanie odpowiedniego obciążenia hydraulicznego bioreaktora, poprzez recyrkulację ścieków w jego obrębie i uzyskanie liniowych wartości przepływów w kierunku dół–góra na poziomie około 2–3 m/h, przy którym hydrauliczne siły ścinające są czynnikiem indukującym rozwój biomasy w formie gęstych granul.

Obecnie rozruch systemów z granulowaną biomasą trwa poniżej dwóch miesięcy dzięki dużej ilości dostępnej biomasy w eksploatowanych bioreaktorach, którą wykorzystuje się do inokulacji (Driessen i Hendrickx, 2021; Driessen, 2021). W przypadku reaktorów z granulowanym osadem czynnym nie potrzeba wprowadzać do bioreaktora nośników błony biologicznej. Inokulum przewozi się ciężarowym transportem samochodowym lub statkiem. Objętościową ilość osadu granulowanego w bioreaktorze określa się z użyciem leja Imhoffa. Zwykle biomasę nadmierną zatrzymuje się w bioreaktorze (lub wykorzystuje do rozruchów nowych systemów PN/A). Czas rozruchu zależy od ilości biomasy, którą „zaszczepiono” reaktor. Opisano przypadek, w którym zasiedlenie bioreaktora docelową ilością granulowanej biomasy spowodowało, że nominalne wydajności redukcji azotu i obciążenia ładunkiem azotu osiągnięto w ciągu jednego tygodnia (Driessen i Hendrickx, 2021). Ładunek azotu w trakcie rozruchu dostosowywany jest do ilości biomasy w reaktorze, a więc im większa ilość biomasy wprowadzonej ze źródła zewnętrznego do bioreaktora, tym krótszy jest okres jego uruchomienia (Driessen i in., 2012). Wykorzystuje się w tym celu systemy automatycznego sterowania procesem (Van der Staar i in., 2007). Van de Staar i in. (2007) rekomendują, aby minimalna ilość biomasy, którą wzbogaca się bioreaktor podczas rozruchu, umożliwiała uzyskanie nominalnej wydajności usuwania azotu ze ścieków po czasie równoważnym od 3 do 5 okresom podwojenia (τ) bakterii AnAOB (patrz tabela 3.2). W trakcie rozruchu bioreaktorów PN/A do usuwania azotu ze ścieków o wyjątkowo wysokim stężeniu azotu amonowego lub/i związków organicznych powodujących inhibicję biomasy w układzie, na przykład cieczy osadowych powstających z odwadniania pozostałości po fermentacji termicznie zhydrolizowanych osadów ściekowych, strumień ścieków doprowadzanych do bioreaktora jest rozcieńczany wodą lub oczyszczonymi ściekami z wylotu głównego ciągu technologicznego oczyszczalni w stosunku objętościowym 1:1 (Driessen i in., 2020a).

W trakcie rozruchu pierwszego, w pełnej skali technicznej, bioreaktora SBR z granulowanym osadem czynnym, do systemu w pierwszym etapie wprowadzono konwencjonalny, nitryfikujący osad czynny. Ponieważ system ELAN® jest układem jednostopniowym, uzyskano dzięki temu częściową nitrytację (PN). W kolejnym kroku do bioreaktora dodano 3 kg_{s.m.} granulowanej biomasy i stopniowo zwiększano obciążenie bioreaktora ładunkiem azotu amonowego, aż do uzyskania po okresie około 6 miesięcy założonej wydajności (Morales i in., 2018).

Strategia rozruchu tego typu bioreaktorów (ELAN®) opiera się na stworzeniu warunków rozwoju dla bakterii utleniających azot amonowy do azotynów (AOB),

co realizuje się już w pierwszym etapie, utrzymując w reaktorze odpowiednio wysokie stężenie tlenu rozpuszczonego (powyżej $0,6 \text{ mgO}_2/\text{l}$) oraz zmniejszając HRT, aż do uzyskania kumulacji azotynów w reaktorze. W drugim etapie do bioreaktora wprowadza się granulowany osad czynny zawierający biomasę anammox i AOB. Następnie, sterując procesem według opisanego wcześniej sposobu (dostosowanie wartości DO, HRT i ALK ścieków w dopływie względem pomiarów wartości przewodności i zasadowości ścieków w bioreaktorze w trakcie procesu), stopniowo reaktor doprowadza się do nominalnej wydajności. Aby możliwa była ochrona AnAOB przed toksycznym działaniem tlenu, minimalna, rekomendowana średnica granul powinna być większa niż $300 \mu\text{m}$. Preferowana temperatura ścieków w trakcie rozruchu powinna wynosić około 30°C (European Patent: EP2740713).

4.4.2. Deamonifikacja głównego strumienia ścieków w bioreaktorach z granulowaną biomasą

Badania dotyczące skuteczności bioreaktorów z granulowanym osadem czynnym do oczyszczania ścieków o niskim stężeniu azotu amonowego oraz w warunkach temperatur od około 10°C do 25°C były prowadzone, oprócz skali laboratoryjnej, także w skali pilotowej oraz póltechnicznej. Brak jest doświadczeń z rozruchu i eksploatacji takich układów w pełnej skali technicznej (Pedrouso i in., 2018, Hoekstra i in., 2018; Pedrouso i in., 2021).

Hoekstra i in. (2018) w długoterminowych badaniach (ponad trzyletnich), prowadzonych w skali póltechnicznej, potwierdzili możliwość utrzymania stabilnego procesu PN/A w jednostopniowym układzie usuwającym azot ze ścieków wstępnie oczyszczonych w bioreaktorach typu HRAS, wraz z usuwaniem fosforu na drodze chemicznego strącania chlorkiem żelazowym (FeCl_3). W skład badanego układu PN/A wchodził zbiornik buforowy, napowietrzany bioreaktor z granulowanym osadem czynnym oraz zewnętrzny separator biomasy (osadnik wtórny). W trakcie badań utrzymywano stałe obciążenia bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń (VNLR około $275\text{--}296 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$) przez zmianę HRT ($0,05\text{--}0,12 \text{ d}$) oraz wartość pH ścieków na poziomie około 7,2 na drodze dozowania roztworu wodorotlenku sodu (NaOH). W warunkach stabilnej pracy reaktora (najdłużej 6 miesięcy), średnia wydajność usuwania azotu (VNRR) w porze letniej i zimowej, przy średnich temperaturach ścieków, odpowiednio około 23°C i 13°C , wynosiła odpowiednio $233 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$ oraz $97 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$, co nawet dla warunków niskich temperatur można uznać za wysokie wartości w porównaniu do wydajności usuwania azotu w klasycznych układach oczyszczania ścieków miejskich opartych na procesach N/DN ($50\text{--}100 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$). Odpowiada to efektywności usuwania azotu, odpowiednio dla okresu lata i zimy na poziomie 84,7% i 35,3%, co przy stężeniu N-NH_4 w dopływie około $32 \text{ mgN}/\text{l}$ wiąże się ze stężeniem całkowitego azotu nieorganicznego w odpływie na średnim poziomie około $4,9 \text{ mgN}/\text{l}$ (lato) i $20,7 \text{ mgN}/\text{l}$ (zima). Biorąc pod uwagę wyma-

gania prawne dotyczące dopuszczalnego stężenia azotu w ściekach oczyszczonych dla oczyszczalni ścieków Dokhaven (Rotterdam, Holandia), wynoszące 20 mgN/l, są to wartości satysfakcjonujące. Jednak taki układ nie mógłby zostać samodzielnie (bez dodatkowego stopnia oczyszczania) zastosowany w przypadku bardziej restrykcyjnych wymagań określających stężenia azotu ogólnego w odpływie na poziomie 10 mgN/l. Stosunkowo wysokie stężenie N-NO₂ w bioreaktorze (średnio około 1,1 mgN/l) jest dowodem na supresję wzrostu NOB. Ograniczanie aktywności NOB realizowano przez sterowanie stężeniem tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze na odpowiednio niskim poziomie. Jednakże w warunkach niskich temperatur hamowanie aktywności NOB było trudne do osiągnięcia, co odzwierciedlał wzrost stężenia N-NO₃ w reaktorze. Stałą obecność biomasy NOB w granulowanym osadzie czynnym potwierdziły również prowadzone testy aktywności biomasy oraz analizy qPCR. Zdarzały się również okresy mocnego spadku wydajności deamonifikacji jako wynik malejącej aktywności biomasy AOB. Mechanizm tego zjawiska nie został poznany i wymaga dalszych analiz, aby uzyskać gwarancję kontroli nad wzrostem biomasy AOB i stabilnej pracy układu w długim czasie. Zakłócenia procesu powodowane były także długookresowym, podwyższonym stężeniem materii organicznej w dopływie. Natomiast chwilowe, zwiększone ładunki materii organicznej dopływające do bioreaktora nie prowadziły do negatywnych skutków. Hoekstra i in. (2018) rekomenduje również wykorzystanie systemów SBR lub o przepływie tłokowym w miejsce przepływowych bioreaktorów o całkowitym wymieszaniu. Wskazywana jest również kluczowa rola skutecznej separacji granulowanego osadu czynnego. Problemy te nie dotyczą opisywanych w poprzednim rozdziale reaktorów typu MBBR ze względu na to, że sztuczne nośniki błony biologicznej są łatwe do zatrzymania w reaktorze.

Inne badania zrealizowane w skali pilotowej dotyczyły analizy systemu PN/A z bioreaktorem SBR, opartym na granulowanym osadzie czynnym (Pedrouso i in., 2018). Reaktor o pojemności 600 litrów był zasilany ściekami miejskim po ich wstępnym, mechanicznym oczyszczeniu w osadniku wstępnym. Do rozruchu wykorzystano granulowany osad czynny pobrany z bioreaktora PN/A do usuwania azotu z cieczy osadowych (ELAN®). Ścieki dopływające do testowanego układu PN/A charakteryzowało niskie stężenie azotu amonowego w zakresie od 6 do 25 mgN/l. Badania prowadzono w warunkach temperatury ścieków w bioreaktorze od 18 do 12°C. Sterowanie procesem oparte było o dostosowanie długości fazy napowietrzania w odniesieniu do przyjętej, granicznej wartości pH (6,0), przy której napowietrzanie bioreaktora było automatycznie zatrzymywane. Przy obciążeniu bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń około 67 gN/m³d (maksimum 96 gN/m³d) uzyskiwano około pięćdziesięcioprocentową (50%) efektywność procesu, odpowiadającą wydajności usuwania azotu około 33,5 gN/m³d. Przy podanej powyżej charakterystyce ścieków umożliwiło to osiągnięcie średniego stężenia azotu na wylocie poniżej 10 mgN/l, przy stężeniu N-NO₃ poniżej 3 mgN/l. Fazę napowietrzania poprzedzała

piętnastominutowa faza anoksydacyjna wraz z mechanicznym mieszaniem, co w przypadku dopływu do bioreaktora całkowitej materii organicznej (ChZT wahało się od około 44 do około 158 mgO₂/l, stosunek ChZT/TN od 1,5 do 4,4) mogło mieć efekt „polerujący” w zakresie usuwania pozostałości azotanów w bioreaktorze na drodze denitryfikacji (doprowadzana w każdym cyklu ilość ścieków do reaktora wynosiła 25% jego objętości). Zarejestrowany w trakcie badań stosunek zmiany stężeń ChZT do N (w fazie anoksydacyjnej) wynosił około 1,6 co może wskazywać na zachodzenie procesu częściowej dysymilacyjnej redukcji azotanów do amonu połączone z przemianą anammox. W trakcie trwania badań nie stosowano suplementacji bioreaktora żadnymi substancjami chemicznymi mającymi poprawić warunki wzrostu biomasy AnAOB i AOB. Przedstawione wyniki badań są obiecujące i dają nadzieję na ewentualne pierwsze wdrożenia opisanej technologii w pełnej skali technicznej.

4.5. Bioreaktory hybrydowe błona biologiczna/biomasa granulowana oraz konwencjonalny osad czynny (IFAS, IGAS)

Jak wspomniano wcześniej (patrz rozdział 3.2.2, tabela 4.3), bioreaktory w których istnieje możliwość zróżnicowania wieku (czasu zatrzymania w bioreaktorze) dwóch rodzajów biomasy, cechuje duża elastyczność w zakresie usuwania na drodze autotroficznej deamonifikacji azotu w różnych warunkach prowadzenia procesu: zarówno przy niskich, jak i wysokich stężeniach substratów oraz w szerszym zakresie temperatur ścieków (Veuliet i in., 2014; Cao i in., 2017; Lauren i in., 2019; Trojanowicz i in., 2021). Ponadto w tego typu układach łatwiej zwiększyć wydajność procesu nitrytacji (aktywność biomasy AOB), który limituje kinetykę deamonifikacji, poprzez zatrzymanie w systemie dodatkowej ilości tego rodzaju mikroorganizmów w formie osadu czynnego, jak również uzyskać supresję bakterii NOB (Wett i in., 2013; Malovany i in., 2015a; Trojanowicz i in., 2016; Lauren i in., 2019).

Możemy wyróżnić dwa rodzaje bioreaktorów hybrydowych. W obydwu części biomasy rozwija się w formie osadu czynnego, natomiast pozostała jej ilość zatrzymywana jest w bioreaktorze albo w formie błony biologicznej, albo jako granulowany osad czynny (Veuliet i in., 2014; Wett i in., 2010). Do drugiego rodzaju systemów hybrydowych autor proponuje zaliczyć układ technologiczny Demon®, pomimo że w dostępnej literaturze naukowej włączany jest on do systemów opartych na biomacie rozwijającej się w rozproszeniu (osadu czynnego) (Van der Star i in., 2007; Gustavsson i in., 2010; Lackner i in., 2014). Jednakże istnieje kilka przesłanek uzasadniających zaklasyfikowanie systemu Demon® do systemów hybrydowych. Po pierwsze wielokrotnie w publikacjach przedstawiono obrazy ilustrujące morfologię kłaczków osadu czynnego w tego typu bioreaktorach, na których wyraż-

nie widoczna jest biomasa anammox rozwijająca się w formie granulowanej, obok typowych kłaczków o niskiej gęstości (Wett i in., 2007; Wett, 2012). Wett (2010) wskazuje wprost, że w opracowanym przez niego układzie deamonifikacji „biomasa rozwija się w formie dwóch rodzajów agregatów: kłaczków osadu czynnego oraz wplątanych w nie drobnych granul, czerwonego koloru. Pomiędzy tymi dwiema formami wzrostu biomasy, wymieszanymi ze sobą w reaktorze, występują wyraźne różnice w ich właściwościach”. Ponadto różnice w gęstości biomasy granulowanej i osadu czynnego wykorzystywane są do zastosowania hydrocyklonów jako techniki separacji granulowanej biomasy, bogatej w bakterie anammox, a przez to ich wzbogacenia w bioreaktorach (Wett i in., 2010). Istnieje jednocześnie możliwość wpływu na ilość zatrzymanej w systemie biomasy AOB i NOB poprzez sterowanie wiekiem osadu (SRT) oraz stężeniem tlenu rozpuszczonego i długością fazy napowietrzania (Lackner i in., 2014; Wett, 2006). Ponadto zarówno błonę biologiczną, jak i granulowaną biomasę charakteryzuje heterogeniczność w odniesieniu do względnej ilości różnych grup mikroorganizmów oraz stężenia substratów (transportowanych z fazy wodnej na drodze dyfuzji molekularnej) w jej przekroju (Hermanowicz i in., 2003; Franca i in., 2018). Te same właściwości układów hybrydowych dają im przewagę w odniesieniu do możliwości ich zastosowania w deamonifikacji „głównego strumienia” ścieków (Wett i in., 2013; Malovany i in., 2015a; Laureni i in., 2019).

4.5.1. Systemy oparte na bioreaktorach hybrydowych (IGAS, IFAS) do deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu

Najbardziej rozpowszechnionym systemem deamonifikacji, opartym na bioreaktorach typu SBR, w których biomasa rozwija się równolegle w formie konwencjonalnego i granulowanego osadu czynnego (IGAS – ang. *Integrated Granular and Activated Sludge System*) znane są pod nazwą handlową Demon® (zmieniona na EssDe®). Obecnie w pełnej skali technicznej eksploatowanych jest 75 tego typu bioreaktorów (Driessen, 2021). Opisano również doświadczenia w zakresie zastosowania bioreaktorów IFAS do deamonifikacji cieczy osadowych (Veuillet i in., 2014). Jest to jeden z typów układu technologicznego PN/A, którego próby zastosowania do oczyszczania ścieków głównego strumienia w pełnej skali technicznej zakończyły się powodzeniem (Wett i in., 2013; Wett i in., 2015).

Osiągi i eksploatacja układów technologicznych deamonifikacji cieczy osadowych w pełnej skali technicznej, opartych na hybrydowych reaktorach IGAS/IFAS

Układ deamonifikacji oparty na bioreaktorze, w którym zatrzymywana była biomasa w formie granulowanej i osadu czynnego (IGAS), został uruchomiony po raz pierwszy w oczyszczalni ścieków Strass (Austria) w 2004 r. (Wett, 2006; Wett, 2007). Pierwszy bioreaktor SBR Demon® miał pojemności około 500 m³ i został zaprojektowany dla wartości obciążenia ładunkiem azotu około 300 kgN/d

(maksimum 340 kgN/d) (Wett, 2006; Wett, 2007). Był przeznaczony do oczyszczania cieczy osadowych o stężeniu N-NH₄ około 1844 ± 92 mgN/l, dopływających w sposób ciągły w ilości około 117 ± 39 m³/d (Wett, 2007). Wiek i stężenie osadu w bioreaktorze wynosiło odpowiednio 30 dni oraz 4,3 ± 0,8 gs.m./l. Proces prowadzono w temperaturze 27,8 ± 1,7°C (Wett, 2007). Średnia objętościowa wydajność usuwania azotu (VNRR) wyniosła 0,51 kgN/m³d, co przy obciążeniu bioreaktora VNLR wynoszącym około 0,60 kgN/m³d odpowiada wysokiej efektywności procesu na poziomie około 86% (Wett, 2007). Stwierdzono również zachodzenie procesu denitryfikacji z udziałem obecnej w ściekach, rozpuszczonej materii organicznej (ChZT około 614 mgO₂/l), co dodatkowo zwiększało jakość ścieków w odpływie poprzez eliminację części azotanów generowanych podczas procesu anammox. Według Wett (2006) supresję NOB osiągnęto poprzez utrzymywanie DO na niskim poziomie stężenia około 0,3 mgO₂/l (zapewne przyczyniało się do tego również wysokie stężenie wolnego amoniaku w systemie, ponieważ stężenie N-NH₄ w ściekach oczyszczonych wynosiło około 179 ± 51,7 mgN/l, Wett, 2007). W trakcie eksploatacji stosowano strategię przerywanego napowietrzania bioreaktora. Podczas około sześciogodzinnej fazy reakcji (w ośmiogodzinnym cyklu pracy reaktora SBR) napowietrzanie było zatrzymywane automatycznie w odniesieniu do wartości parametru kontrolnego – pH. Od 2009 roku bioreaktor PN/A w oczyszczalni ścieków Strass dodatkowo wyposażono w hydrocyklon, który dzięki zróżnicowaniu czasu zatrzymania biomasy granulowanej (odprowadzanej wylotem części stożkowej cyklonu – odpływem dolnym) oraz osadu czynnego (odprowadzanego górnym przewodem wylotowym) umożliwił stopniowe wzbogacenie układu w bakterie AnAOB. Ich zmierzona aktywność w odpływie dolnym z hydrocyklonu była 44-krotnie wyższa niż w odpływie górnym. Odpowiedni dobór wieku osadu – przez kontrolę ilości osadu odprowadzanego przewodem wylotowym cyklonu – ułatwił zrównoważenie ilości biomasy AOB i AnAOB w odniesieniu do ich aktywności w zakresie przemian związków azotu. Oszacowany przez Wett i in. (2010) czas zatrzymania biomasy AnAOB, w bioreaktorze z separatorem cyklonowym, był około sześciu razy większy w porównaniu do AOB (odpowiednio 53 i 9 doby). Dzięki tej metodzie zatrzymania i zwiększenia ilości bakterii anammox w reaktorze możliwe jest pozyskiwanie nadmiarowej biomasy AnAOB do rozruchów nowych systemów deamonifikacji oraz skompensowanie utraty aktywności AnAOB związanej z prowadzeniem procesu w niskich temperaturach (20°C).

Eksploatowane w pełnej skali technicznej bioreaktory SBR-Demon® wykorzystywane są do usuwania azotu z cieczy osadowych o stężeniach N-NH₄ od 500 do powyżej 1000 mgN/l, pracując pod obciążeniem od 0,11 do 0,65 kgN/m³d i przy hydraulicznym czasie zatrzymania ścieków (HRT) od 26 do 114 godzin. Stężenie biomasy w bioreaktorach wynosi od 1,0 do 4,5 kgs.m./m³, a obciążenie biomasy ładunkiem zanieczyszczeń (F/M) od 0,035 do 0,155 kgN/kgs.m./d (Lackner i in., 2014).

Inny rodzaj układu hybrydowego do prowadzenia wysokoefektywnego procesu usuwania azotu z cieczy osadowych, oparty na bioreaktorze typu IFAS, został przedstawiony przez Veuillet i in. (2014). Systemy tego typu łączą bioreaktory bazujące na technologii błon biologicznych, we wspomnianym przypadku MBBR, oraz komory osadu czynnego. Osad czynny oddzielany jest od ścieków w osadniku wtórnym i częściowo zawracany do bioreaktora. W opisywanym przypadku w przepływowych bioreaktorach w skali laboratoryjnej oraz pełnej skali technicznej wprowadzono recyrkulację wewnętrzną osadu, którego źródłem były drobne kłaczkii oderwanej błony biologicznej na skutek działania hydraulicznych sił ścinających w reaktorze. Jak wiemy, w przypadku zarówno błon biologicznych, jak i granulowanego osadu czynnego w zewnętrznych, ścinanych hydraulicznie warstwach, stężenie tlenu jest wyższe od zera. Przez to zewnętrzne warstwy błony biologicznej wzbogacone są w biomasę AOB oraz, jeżeli występuje, także w NOB i H (Wanner i in., 2006). Z tego powodu odpływ cząstek zawiesiny ścinanych z powierzchni błony biologicznej lub granul skutkuje zmniejszeniem ilości biomasy AOB, a w konsekwencji spadkiem wydajności procesu nitrytacji – limitującego kinetykę deamonifikacji.

Veuillet i in. (2014), a następnie Malovanny i in. (2015a) w swoich pracach eksperymentalnych wykazali, iż dominującą frakcją biomasy w bioreaktorach MBBR w formie rozproszonej (osadu) stanowi biomasę AOB. Podczas badań prowadzonych w skali laboratoryjnej, od momentu, w którym stężenie osadu w bioreaktorze wzrosło do około 1,0 gs.m./l, a następnie do 4–5 gs.m./l, objętościowa wydajność usuwania azotu podniosła się do poziomu około 2,69 kgN/m³d (8 gN/m²d), czyli była około czterokrotnie wyższa niż w pracującym równolegle bioreaktorze MBBR. Co więcej, uzyskano bardzo wysoką efektywność (*E*) usuwania N-NH₄, która wzrosła z poziomu około 81% do 97%, co skutkowało obniżeniem stężenia N-NH₄ na wylocie z bioreaktora z około 150 mgN/l do 30 mgN/l. Obniżeniu wydajności deamonifikacji związanej z niższym o rząd wielkości stężeniem azotu amonowego w reaktorze skutecznie przeciwdziałało przez zwiększenie ilości biomasy AOB zatrzymywanej w układzie w formie osadu czynnego (zwiększenie stężenia osadu czynnego w reaktorze) (Veuillet i in., 2014). Wiek osadu (SRT) wynosił od 3 do 5 dni. Do skutecznej eliminacji bakterii NOB z systemu przyczyniła się strategia napowietrzania z utrzymywaniem stężenia DO na niskim poziomie około 0,1–0,2 mgO₂/l, na co wcześniej zwracał uwagę Wett (2006) w odniesieniu do systemu IGAS. Wyniki badań prowadzonych w skali laboratoryjnej potwierdziły doświadczenia z eksploatacji bioreaktora IFAS w pełnej skali technicznej. W jednym z czterech eksploatowanych bioreaktorów deamonifikacji typu MBBR o pojemności 50 m³ (Sjölunda, Malmo, Szwecja) zainstalowano osadnik wtórny. Pozwoliło to na zatrzymanie cząstek zawiesiny w układzie i wzrost ich stężenia z poziomu 0,02–0,2 mgs.m./l do 2–4 gs.m./l i pracę w trybie hybrydowym (IFAS). Stężenie tlenu rozpuszczonego w układzie utrzymywano na niższym poziomie (0,2–0,6 mgO₂/l) niż w przypadku bioreaktora MBBR (0,5–1,5 mgO₂/l). Temperatura pracy układu wynosiła około 30°C. Przy

obciążeniu bioreaktora ładunkiem azotu (VNLR) od 1,0 do 2,4 kgN/m³d, średnia efektywności usuwania całkowitego azotu nieorganicznego (TIN) wynosiła 85%, co odpowiada wydajności usuwania TIN około 2,0 kg/m³d (około dwukrotnie wyższa niż w systemach MBBR – rozdział 4.2) (Veuillet i in., 2014). Zaobserwowano akumulację N-NO₂ na poziomie 2–4 mgN/l, co jeżeli jest kontrolowane stanowi zjawisko pożądane i pozwalające na uzyskanie wysokiej aktywności bakterii AnAOB (Trojanowicz i in., 2021). Prowadzenie procesu deamonifikacji strumieni ścieków o wysokim stężeniu azotu w sekwencyjnym reaktorze porcjowym IFAS (IFAS SBR) zaproponowali również Zhao i in. (2020).

Raportowane problemy pojawiające się w trakcie prowadzenia procesu PN/A w bioreaktorze IFAS wywołane były zbyt wysokim stężeniem zawieszin ogólnych i polimeru w dopływie do bioreaktora, co pociągało konieczność odprowadzenia poza układ większej ilości osadu (skróceniem wieku osadu), a w efekcie obniżyło aktywność biomasy AOB. Zaobserwowano również w takich przypadkach wzrost stężenia azotanów w odpływie z reaktora, co może wskazywać na inhibujący efekt materii organicznej na biomasę AnAOB (Lackner i in., 2014). Również dopływ tak zwanych czarnych cieczy osadowych, prawdopodobnie z wysokim stężeniem siarczków był powodem zatrucia bioreaktora oraz obniżenia wydajności i efektywności usuwania azotu. Innymi przyczynami zaburzeń procesu były, tak jak w przypadku innych typów układów deamonifikacji awarie systemów sterowania i wzrost stężenia tlenu w reaktorze poza przyjęty zakres, zmiany odczynu pH prowadzące do supresji aktywności AOB (pH < 6,8) oraz AnAOB (pH > 8,0) (Lackner i in., 2014). Veuillet i in. (2014) zaobserwował spadek wydajności bioreaktora IFAS jako skutek zmniejszenia dopływu ścieków do reaktora oraz pienienia, które wpływało negatywnie na pracę osadnika wtórnego i prawidłową kontrolę stężenia osadu czynnego w układzie. Ponadto dopływ do reaktora ścieków o wysokim zasoleniu spowodował rozpad kłaczków osadu czynnego, spadek jego stężenia do poziomu około 0,8 gs.m/l i redukcję wydajności usuwania azotu. Po obydwu incydentach układ IFAS bardzo szybko powracał do wcześniej rejestrowanego poziomu sprawności (Veuillet i in., 2014).

W trakcie rozruchu bioreaktora w Strass (Wett, 2007) spadek temperatury z około 30°C do 22–25°C doprowadził do deterioracji kłaczków osadu czynnego i usunięcia tej formy biomasy z reaktora. Innym problemem przy rozruchu była elastyczność systemu napowietrzania bioreaktora. Niewystarczająca ilość tlenu dozowanego wraz z powietrzem do układu powoduje akumulację wodorowęglanów (zasadowości), która przez swoje buforujące działanie uniemożliwia sterowanie procesem w oparciu o mierzone zmiany wartości pH. Z kolei zbyt duża porcja powietrza wprowadzana do reaktora powodowała wyłączanie dmuchaw. Wzrost wartości indeksu objętościowego osadu (SVI) był obserwowany również w okresie prowadzenia procesu w warunkach ponadprzeciętnego obciążenia biomasy ładunkiem zanieczyszczeń prowadzącym do akumulacji azotanów do około 10 mgNO₂/l. Rezultatem było

wymywanie osadu czynnego poza bioreaktor (Wett, 2007). Obserwowano również problemy z sedymentacją osadu czynnego w bioreaktorach SBR na skutek wzrostu bakterii nitkowatych, prowadzących do puchnięcia osadu, szczególnie przy konieczności wydłużania wieku osadu w reaktorze w trakcie rozruchu (Wett, 2007; Lackner, 2014). Lackner i in. (2014) wskazuje również, że w przypadku separacji biomasy w hydrocyklonach odkładanie kamienia na cząstkach zawiesiny i w konsekwencji wzrost jej ciężaru właściwego, może powodować trudności w usuwaniu nadmiaru biomasy przyrastającej w formie osadu czynnego i osiągnięciu wzbogacenia reaktora w bakterie AnAOB. Podobny efekt miało wytworzenie w bioreaktorze IGAS dużych i gęstych kłaczków osadu czynnego, na skutek działania wysokich sił ścinających w cyklonach, co prowadziło do trudności utrzymania biomasy rozproszonej w stanie zawieszonym (Lackner i in., 2014). Wystąpił również incydent związany z niekontrolowanym wzrostem napowietrzania bioreaktora skutkując wzrostem stężenia azotynów do $30 \text{ mgNO}_2/\text{l}$, prowadzący do załamania procesu PN/A, po którym powrót do zakładanej efektywności zajął kilka tygodni (Wett, 2007).

Monitoring i sterowanie procesem PN/A w hybrydowych reaktorach IGAS/IFAS do oczyszczania cieczy osadowych

Bioreaktory IGAS Demon® wyposażone są w sondy pomiarowe online temperatury (T), pH, tlenu rozpuszczonego (DO), jak również azotu amonowego (N-NH_4), azotu azotanowego (N-NO_2). Część ze zrealizowanych w pełnej skali układów technologicznych PN/A wyposażono również w urządzenia do pomiarów online przewodności (C), potencjału redoks (ORP) oraz azotu azotynowego (N-NO_2) (Wett i in., 2007; Wett, 2007; Wett i in., 2010; Lackner i in., 2014). Pomiar części parametrów (C , ORP) stanowią dodatkowe zabezpieczenie systemu PN/A przed awariami – w szczególności zbyt wysoką wydajnością napowietrzania, które może doprowadzić do zatrucia biomasy AnAOB (tlenem oraz wolnym kwasem azotawym).

Sterowanie procesem odbywa się w oparciu o pomiar zmiany wartości pH w czasie, względem którego steruje się procesem napowietrzania – zarówno jego długością, jak i stężeniem DO w bioreaktorze. Z reguły wartości graniczne pH utrzymuje się w zakresie od 6,9 do 7,1, natomiast DO w fazie napowietrzania poniżej $0,3 \text{ mgO}_2/\text{l}$ (Lackner i in., 2014). Czas napowietrzania bioreaktora w przerywanym cyklu wynosi od 8 do 12 minut, po którym następuje faza anoksyliczna wynosząca od 2 do 20 minut (Lackner i in., 2014).

Układ sterowania ma na celu eliminację inhibicji biomasy AnAOB i AOB amoniakiem, azotynami oraz supresji aktywności wymienionych autotrofów niedoborem węgla nieorganicznego (zasadowości, ALK) (Wett, 2007). Kontrola procesu odbywa się z wykorzystaniem trzech parametrów: czasu napowietrzania podczas sześciogodzinnej fazy reakcji (t) (w ośmiogodzinnym cyklu pracy reaktora SBR); wartości pH, będącego funkcją stężenia N-NH_4 i N-NO_2 oraz ALK, na podstawie którego uruchamiane i wyłączane jest napowietrzanie systemu; nastawy wartości DO (poniżej

0,3 mgO₂/l) w celu zapobiegania akumulacji N-NO₂ w reaktorze oraz ułatwiającej supresję wzrostu bakterii NOB (Wett, 2007). Napowietrzanie bioreaktora uruchamiane i zatrzymywane jest przy bardzo niewielkim zakresie zmian pH w reaktorze ($\pm 0,01$) względem ustalonej wartości tego parametru. W warunkach tlenowych, zachodzący proces nitrytacji zużywa zasadowość i obniża wartość odczynu pH w reaktorze. Po osiągnięciu zadanej wartości granicznej tego wskaźnika układ sterowania zatrzymuje napowietrzanie bioreaktora. W fazie anoksydacyjnej azotyny zużywane są przez bakterie anammox oraz odzyskiwana jest pewna ilość zasadowości. Wraz z ciągłym dopływem do bioreaktora ścieków o wysokim stężeniu N-NH₄ powoduje to stopniowy wzrost pH, aż do osiągnięcia ustalonej górnej wartości, po czym ponownie uruchomione zostaje napowietrzanie (Wett, 2007).

Rozruch układów PN/A opartych na bioreaktorach IGAS/IFAS do oczyszczania cieczy osadowych

Proces rozruchu pierwszego bioreaktora Demon®SBR w Strass trwał około 2,5 roku, co było związane z brakiem odpowiedniej ilości biomasy anammox do inokulacji i koniecznością jej produkcji na drodze stopniowego powiększania skali układu PN/A od laboratoryjnej przez pilotową aż do pełnej technicznej. W trakcie rozruchu wystąpiły problemy z sedymentacją osadu (objętościowy indeks osadu wzrósł do 170 ml/gś.m.) związane z przeciążeniem układu ładunkiem zanieczyszczeń, wydłużonym czasem zatrzymania biomasy (SRT) oraz okresową akumulacją azotynów (Wett, 2007). Nieogrzewany bioreaktor zaszczerpiono niewielką ilością biomasy w okresie letnim, aby zwiększyć temperaturę ścieków w fazie rozruchu. Utrzymywana była ona w zakresie od 22 do 30°C i była uzależniona od temperatury i ilości cieczy osadowych dopływających do systemu (Wett, 2006). Spadkiem temperatury w okresie jesienno-zimowym tłumaczono utratę biomasy w reaktorze i będący tego efektem spadek wydajności i efektywności procesu PN/A (Wett, 2006). Początkowe, niewielkie obciążenie reaktora ładunkiem azotu amonowego (około 3% wartości projektowanej) powodowało również problemy z dostarczaniem odpowiedniej ilości tlenu z powietrza do bioreaktora (zbyt wysoka wydajność dmuchaw w stosunku do zredukowanego ładunku azotu) oraz zaburzenia systemu automatycznego sterowania procesem. Pojawiały się również problemy z odpływem osadu czynnego poprzez dekanter wraz z oczyszczonymi ściekami oraz pienieniem ścieków w reaktorze (Wett, 2006).

Kolejny tego typu system deamonifikacji (Glarnerland, Szwajcaria) został uruchomiony w ciągu zaledwie około dwóch miesięcy. Tak znaczna redukcja czasu była związana z dostępnością biomasy anammox/AOB, którą zaszczerpiono nowy bioreaktor. Bioreaktor inokulowano około 500 kgs.m. osadu czynnego przewiezonego cysterną z oczyszczalni ścieków Strass (Austria). Wprowadzona do układu biomasa pozwalała na usunięcie około 60 kgN/d (jedna trzecia ładunku projektowanego). Z tego powodu proces rozruchu rozpoczęto znacznie bliżej wartości nominalnych

parametrów technologicznych procesu niż w przypadku rozruchu pierwszego bioreaktora. Następnie stopniowo zwiększano dopływ cieczy osadowych do reaktora, kontrolując proces zgodnie z wcześniej opisaną metodą, dzięki temu osiągnięto nominalne obciążenia na poziomie około 200–250 kgN/d (0,5–0,63 kgN/m³d) już po 55 dniach. Uzyskana efektywność usuwania azotu wyniosła około 90%, co odpowiada objętościowej wydajności usuwania azotu około 0,45 kgN/m³d i stężeniu całkowitego azotu nieorganicznego w ściekach oczyszczonych około 100 mgN/l (Wett i in., 2007).

Rozruch bioreaktora IFAS w oczyszczalni ścieków w Malmo (Szwecja) sprawował się do zainstalowania w bioreaktorze typu MBBR do deamonifikacji „cieczy osadowych”, zintegrowanego z nim osadnika wtórnego do separacji i zatrzymania kontrolowanej ilości zawiesiny w systemie. Temperatura ścieków w trakcie przejścia w hybrydowy tryb pracy bioreaktora wynosiła 30 ± 3°C. Zredukowano również stężenie tlenu rozpuszczonego do poziomu 0,2–0,6 mgO₂/l w celu supresji bakterii NOB. W krótkim czasie około 20 dni uzyskano zakładany efekt podwojenia wydajności systemu deamonifikacji w porównaniu z bioreaktorem MBBR (2,2 kgN/m³d) przy zachowaniu wysokiej efektywności procesu PN/A (około 80%) (Veuillet i in., 2014). To samo rozwiązanie technologiczne zastosowano z powodzeniem do oczyszczania cieczy osadowych pochodzących z odwadniania osadów ściekowych, poddanych beztlenowej stabilizacji poprzedzonej procesem termicznej hydrolizy (THP, Cambi), w pełnej skali technicznej w trzech lokalizacjach: Vaxjo (Szwecja); FiveFords-Wrexham (UK) oraz Tuluza (Francja). Uzyskano stabilną pracę jednostopniowych, przepływowych bioreaktorów PN/A po rozcieńczeniu cieczy osadowych o wysokich stężeniach azotu amonowego (1400–2000 mgN/l) w stosunku od 0,2:1 do 1,5:1 (v/v). Projektowy ładunek azotu w tych instalacjach wynosił od 430 kgN/d do 1800 kgN/d (20% rozcieńczenie). Uzyskano również wysoką efektywność procesu (Lamaire i Christensson, 2021).

4.5.2. Deamonifikacja głównego strumienia ścieków w bioreaktorach hybrydowych IGAS/IFAS

System hybrydowy Demon® został jako pierwszy celowo adaptowany do deamonifikacji głównego strumienia ścieków w oczyszczalni ścieków Strass już w 2011 roku (Wett i in., 2013). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że była to próba zakończona powodzeniem. Przekształceniu w układy autotroficznej deamonifikacji poddano bioreaktory do prowadzenia klasycznego procesu nityfikacja/denitryfikacja (N/DN) oraz symultanicznej nityfikacji/denitryfikacji (SND), zasilane strumieniem ścieków oczyszczonych mechanicznie oraz w wysoko obciążonym bioreaktorze z osadem czynnym (HRAS). Transformacja polegała na wzbogaceniu bioreaktorów głównego ciągu technologicznego biomasą anammox pochodzącą z układu deamonifikacji cieczy osadowych (wylot dolny z separatorów cyklonowych), jak

również na jej zatrzymaniu w układzie dzięki zastosowaniu baterii hydrocyklonów. Dodatkowo bioreaktory klasycznej nitryfikacji/denitryfikacji zasilano biomasą AOB (wylot górny z hydrocyklonów). Aby umożliwić przyrost i zatrzymanie biomasy AnAOB w bioreaktorze, stosowano odpowiednią strategię napowietrzania i baterię separatorów cyklonowych. Taki tryb napowietrzania miał na celu również zahamować aktywność biomasy NOB w systemie.

Jak scharakteryzowano wcześniej (patrz rozdział 3.2.2), proces deamonifikacji jest limitowany dostępnością N-NO₂ dla biomasy anammox, wynikającą z aktywności bakterii AOB i możliwości supresji bakterii NOB. Aktywność badaczy skupiła się na eliminacji NOB z systemu poprzez taką zmianę warunków, aby ich szybkość wzrostu była niższa od biomasy AOB, w wyniku czego strumień N-NO₂ był zużywany przez biomasę anammox (patrz rozdział 3.2.2). Parametrem kontrolnym było stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze oraz czas napowietrzania w różnych strefach reaktora typu Carousel. Stwierdzono przy tym, że inaczej niż wcześniej zakładano, represja NOB występuje w warunkach wyższych wartości DO – około 1,5 mgO₂/l (wynik wyższej wartości stałej nasycenia tlenem oraz maksymalnej szybkości wzrostu biomasy AOB w porównaniu do NOB). Zahamowanie wzrostu NOB miało swoje odzwierciedlenie we wzroście stężenia azotynów w bioreaktorze. Dzięki temu udało się utrzymać stężenie azotu nieorganicznego w ściekach oczyszczonych na poziomie poniżej 10 mgN/l (Wett i in., 2013). Aczkolwiek rolę tutaj musiała również odgrywać denitryfikacja – zarówno z poziomu azotynów, jak i azotanów z uwagi na względnie wysoką wartość stosunku ChZT/N w ściekach dopływających do bioreaktora. Oszacowano, że około 75% azotu amonowego zostało usunięte przez utlenienie do poziomu azotynów, a następnie denitrytację i anammox (Wett i in., 2015). Pomimo pozytywnych wyników opisanego powyżej wdrożenia deamonifikacji głównego strumienia ścieków w pełnej skali technicznej, nowe rozwiązanie wciąż jest w początkowej fazie rozwoju i wymaga kolejnych testów w pełnej skali technicznej, identyfikacji i eliminacji problemów oraz udowodnienia możliwości utrzymania stabilnej, wydajnej i efektywnej pracy w długim okresie, szczególnie w warunkach niskich temperatur (poniżej 20°C).

Trudności z powtórzeniem rozwiązania ze Strass, Austria (Wett i in., 2013; Wett i in., 2015) potwierdziły doświadczenia z oczyszczalni ścieków Ejby Møle (Marselisborg – Aarhus, Dania) (Kamp i in., 2019; Nielsen i in., 2020). Podobnie jak w Strass przez około trzy lata bioreaktory N/DN były wzbogacane biomasą AOB oraz AnAOB pochodzącą z bioreaktorów Demon® do deamonifikacji cieczy osadowych. W celu zatrzymania biomasy AnAOB w bioreaktorze stosowano selekcję cząstek osadu czynnego względem ich gęstości w hydrocyklonach zainstalowanych w linii recyrkulacji zewnętrznej bioreaktorów głównego ciągu technologicznego (Kamp i in., 2019; Nielsen, 2020). Temperatura ścieków nie przekraczała w tym okresie 20°C, ze spadkami poniżej 10°C (Nielsen, 2020). W trakcie prowadzonych badań wykazano, że udział procesu anammox w całkowitej ilości usuwanego azotu

wynosił zaledwie 1%. Ponadto azot amonowy był utleniany do formy azotanowej, nie stwierdzono nitrytacji i wzrostu stężenia azotynów w układzie (Kamp i in., 2020). Kolejny raz udowodniono przy tym, że zasadniczą kwestią jest stworzenie w bioreaktorze odpowiednich warunków do eliminacji biomasy NOB, wysokiej aktywności bakterii utleniających azot amonowy (AOB) i uzyskanie stabilnej częściowej nitrytacji (PN). Kamp i in. (2020) zasugerowali również, aby formą wzrostu biomasy AnAOB była błona biologiczna w miejsce drobnych granul, charakterystycznych dla bioreaktorów SBR Demon® (Kamp i in., 2020).

Taki sposób wzbogacenia funkcjonującego bioreaktora N/DN w oczyszczalni Xi'an (Chiny) zastosował Li i in. (2019). W strefie anoksycznej jednego z przepływowych reaktorów typu Carousell wydzielono bioreaktor MBBR poprzez wprowadzenie pokrytych błoną biologiczną nośników oraz zainstalowanie ekranów uniemożliwiających ich przedostawanie się do innych stref bioreaktora. Ponieważ w bioreaktorze wciąż utrzymywano osad czynny w stężeniu od około 3,0 do 3,6 gs.m./l, stworzono tym samym system hybrydowy IFAS. Bioreaktor pracował w zmiennych warunkach temperatury od około 11°C do 25°C, przy około dziesięciogodzinnym, hydraulicznym czasie zatrzymania (w tym 2,6 godziny w strefie anoksycznej). Wiek osadu (SRT) utrzymywano w zakresie od 14 do 18 dni, a stężenie tlenu w strefie utleniania azotu od 1,5 do 3,4 mgO₂/l. Testowy system poddawano szczegółowej analizie przez około dwa lata. Z przeprowadzonego bilansu masy wynikało, że z sukcesem utrzymano w bioreaktorze biomasę anammox, której aktywność związana była z eliminacją szesnastu procent (16%) z całego ładunku azotu usuwanego w bioreaktorze. Potwierdzono również potencjał błony biologicznej do zachodzenia w niej procesu dysymilacyjnej redukcji azotanów do jonów amonowych (DNRA). Przy stosunku ChZT/N w ściekach dopływających do bioreaktora w zakresie od 1,2 do 7,9, uzyskano wzrost efektywności procesu usuwania azotu z około 53% do średniego poziomu powyżej 74%, co skutkowało obniżeniem stężenia całkowitego azotu na wylocie z około 16 mgN/l do 8 mgN/l. Potwierdzono również wzrost bakterii AnAOB i ich występowanie w błonie biologicznej na poziomie około 0,11% (w porównaniu do 0,04% w osadzie czynnym). Są to pozytywne rezultaty, tym bardziej że nie zmieniano sposobu prowadzenia procesu nitryfikacji zmierzającego do uzyskania częściowej nitrytacji (PN) w strefach tlenowych bioreaktora.

Intensywne prace badawczo-rozwojowe nad zastosowaniem bioreaktorów IFAS do deamonifikacji głównego strumienia ścieków prowadziły także inne grupy badawcze (Malovany i in., 2015a; Trojanowicz i in., 2016; Lauren i in., 2019; Christenson, 2020; Swinarski i in., 2021). Jeden z pierwszych opisów transformacji bioreaktora MBBR do deamonifikacji głównego strumienia ścieków i uzyskanych wyników jego pracy pochodzi od Malovany i in. (2015a) (patrz rozdział 3.2.2). W badanym, pilotowym bioreaktorze IFAS, pracującym pod średnim obciążeniem VNLR około 55 ± 6 gN/m³d w temperaturze 25°C uzyskano wydajność usuwania azotu na poziomie około 38,5 gN/m³d, co odpowiada efektywności usuwania TIN około 70%.

Stabilna praca tego systemu została utrzymana po zmniejszeniu temperatury ścieków w reaktorze do 16°C z utrzymaniem wydajności i efektywności na poziomie odpowiednio około 32 ± 8 gN/m³d oraz $55 \pm 12\%$ (Plaza i in., 2016).

W pilotowym, jednostopniowym, przepływowym systemie PN/A opartym na reaktorze IFAS w St Thibault, podczas pięcioletnich badań uzyskano bardzo wysoką osiemdziesięcioprocentową (80%) efektywności eliminacji azotu ogólnego, uzyskując jego wymagane prawem stężenie w ściekach oczyszczonych poniżej 10 mgN/l (w miesiącach letnich) oraz 15 mgN/l (kiedy temperatura spadała do około 15–17°C), jak również niski wskaźnik azotanów wytworzonych do azotu amonowego usuniętego (poniżej 10%). Proces prowadzono w temperaturze od 15 do 23°C. Poprzedzał go etap oczyszczania ścieków w osadniku wielostrumieniowym oraz bioreaktorze MBBR do usuwania materii organicznej z następującą po nim separacją cząstek zawiesziny na sicie bębnowym (40 μm) (Lamaire i in., 2016; Christensson, 2020). Stosunek ChZT/N w ściekach dopływających do reaktora IFAS wynosił 1,5–2. Stężenie tlenu utrzymywano w zakresie od 0,3 do 1,5 mgO₂/l w celu supresji bakterii NOB. Stężenie osadu czynnego było utrzymywane na poziomie około 1,5–2,5 gs.m./l. Objętościowe obciążenie reaktora ładunkiem azotu (VNLR) utrzymywano na wysokim poziomie około 568 gN/m³d (szacunek autora na podstawie danych Lamaire i in., 2016), co przy efektywności pracy układu na poziomie 70–85% daje wysoką wydajność deamonifikacji, wynoszącą około 398–483 gN/m³d. W warunkach niskich temperatur (17°C) obserwowano wzrost aktywności NOB w osadzie czynnym, skutkujący wyższym stężeniem N-NO₃ na wylocie. Skutecznym rozwiązaniem, umożliwiającym supresję NOB, było przerywane napowietrzanie połączone z określeniem sposobu sterowania DO w reaktorze, które hamowało aktywność NOB nawet w temperaturze 15°C. Utrzymywano przy tym resztkowe stężenie N-NH₄ w bioreaktorze na poziomie 1–5 mgN/l. Równie pozytywne wyniki uzyskano podczas badań w skali pilotowej w układzie: wysoko obciążony osad czynny (HRAS) oraz bioreaktor IFAS w LA County (USA) w zakresie temperatur od 15 do 20°C (Christensson, 2020). Niemniej Christensson (2020) podkreśla konieczność dalszych badań nad utrzymaniem stabilności procesu PN/A, w szczególności w niskich temperaturach, wskazując przy tym na realną możliwość komercjalizacji opisywanych tu układów.

Kolejne badania, które przyniosły obiecujące wyniki w odniesieniu do zastosowania procesu deamonifikacji w głównym ciągu technologicznym miejskich oczyszczalni ścieków, prowadził Swinarski i in. (2021). Badany pilotowy układ oczyszczania ścieków zainstalowano w oczyszczalni ścieków Gdańsk-Wschód (Polska). Składał się z trzech procesów jednostkowych: strącania chemicznego z sedymentacją zawieszin, deamonifikacji w reaktorze IFAS oraz doczyszczania ścieków w oczyszczalni hydrofitowej. Wstępny, chemiczny etap koagulacyjno-flotacyjny miał na celu usunięcie zawieszin i części ładunku ChZT, co w przyszłości da możliwość wzrostu produkcji biogazu po przekierowaniu wydzielonej w ten sposób materii organicznej do komór fermentacji (WKF). Hybrydowy bioreaktor IFAS o po-

jemności około $0,72 \text{ m}^3$ wypełniony był w 40% (v/v) nośnikami błony biologicznej typu AnoxKaldnes K5 ($800 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Długoterminowe badania potwierdziły możliwość uzyskania wysokiej efektywności deamonifikacji przy HRT około 24 godzin, w zakresie temperatur od $13,5^\circ\text{C}$ do 30°C , odpowiednio 77% i 96%. Przy średnim objętościowym obciążeniu bioreaktora IFAS (VNLR) około $49 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$ ($T = 30^\circ\text{C}$) i $42 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$ ($T = 13,5^\circ\text{C}$). Odpowiada to wydajności usuwania azotu (VNRR) odpowiednio $47 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$ i $32 \text{ gN}/\text{m}^3\text{d}$. Bioreaktor napowietrzano w sposób przerywany z około 20–25 minutową fazą napowietrzania w jednogodzinnym cyklu. Stężenie tlenu rozpuszczonego w trakcie napowietrzania bioreaktora utrzymywano w zakresie od 1,20 do $1,75 \text{ mgO}_2/\text{l}$.

5. WYBRANE ASPEKTY MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO PROCESÓW CZĘŚCIOWEJ NITRYTACJI I ANAMMOX W BŁONACH BIOLOGICZNYCH

5.1. Ogólna charakterystyka i zastosowanie modeli matematycznych procesu autotroficznej deamonifikacji

Zależności pomiędzy opisanymi wcześniej czynnikami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi są złożone (rozdział 3), a ich sumaryczny wpływ na efektywność i wydajność procesów deamonifikacji, prowadzonych w opisanych typach bioreaktorów (rozdział 4), jest trudny do przewidzenia. Zrozumienie ich wzajemnych relacji oraz efektu tych powiązań będzie jednak niezbędne, aby osiągnąć sukces w zastosowaniu w pełnej skali technicznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków. Wiedza ta umożliwi również efektywne prowadzenie obecnie eksploatowanych i projektowanie nowych układów PN/A do usuwania azotu z cieczy osadowych.

Model matematyczny jednostopniowego systemu częściowej nitrytacji i anammox w bioreaktorach opartych na technologii błon biologicznych jest wartościowym narzędziem, pomocnym zarówno w badaniach naukowych, jak i przy pracach optymalizacyjnych układów deamonifikacji cieczy osadowych i głównego strumienia oraz projektowaniu nowych obiektów technologicznych PN/A. W trakcie wcześniejszych badań autora (Trojanowicz i in., 2019) postawiono tezę, iż model taki powinien zawierać opis następujących procesów zachodzących w komórkach bakterii rozwijających się w reaktorach PN/A: dwustopniowej nitryfikacji, anammox, tlenowego i anoksycznego utleniania materii organicznej i hydrolizy materii organicznej (Van Hulle, 2005; Sin i in., 2008; Kealin i in., 2009). Za równie ważne uznano uwzględnienie wpływu odczynu pH oraz czynników inhibitujących procesy przemian związków azotu (Van Hulle, 2005; Veys i in., 2010; Magri i in., 2007; Park i in., 2009). W końcu, aby możliwe było symulowanie procesu deamonifikacji w reaktorze MBBR, konieczne jest połączenie modelu kinetyki przemian substratów na poziomie komórkowym z modelem błony biologicznej, zawierającym opis matematyczny transportu masy substratów i produktów do wnętrza i na zewnątrz błony biologicznej.

Istnieje kilka strategii modelowania procesów przemian azotu w komórkach bakterii rozwijających się w bioreaktorach (ang. *nitrite models*). Modele te biorą pod uwagę co najmniej jeden z następujących procesów:

- nitrytację,
- nitratację,
- heterotroficzną redukcję azotanów i/lub azotynów do azotu cząsteczkowego lub do produktów pośrednich,
- autotroficzne, beztlenowe utlenianie azotu amonowego (anammox).

Szczegółowy opis struktury modeli matematycznych procesów przemian azotu przedstawił Sin i in. (2008). Pomimo że w kolejnych latach zostały zaproponowane ich rozwinięcia i modyfikacje, to jednak wnioski zaprezentowane w cytowanym artykule można uznać za nadal aktualne (Kaelin i in., 2009; Park i in., 2009; Veys i in., 2010; Park i in., 2009; Valverde-Pérez i in., 2012; Cema i in., 2012). W kolejnych podrozdziałach przedstawiono krótką charakterystykę wybranych modeli matematycznych procesów częściowej nitrytacji i anammox w bioreaktorach, zachodzących na poziomach:

- komórkowym (procesy biochemiczne powiązane z przyrostem biomasy),
- błony biologicznej (procesy transportu substratów w głąb błony biologicznej powiązane z przemianami substratów na poziomie komórkowym),
- bioreaktora (bilans masy substratów powiązany z ich transportem przez błonę biologiczną).

5.2. Modele przemian biochemicznych procesu dwustopniowej nitryfikacji i anammox

Wspólną cechą istniejących modeli matematycznych procesów nitrytacji, nitratacji oraz anammox jest opis kinetyki przemian substratów wyprowadzony z równania Monoda (teoria Michaelis-Menten). Zgodnie z nim szybkość wzrostu bakterii (μ) jest podstawowym czynnikiem limitującym kinetykę przemian substratów w układzie (r). Może ona zostać wyrażona z uwzględnieniem wpływu jedynie stężenia substratów (S_{Si}) (5.1), jak również inhibitorów (S_{Ii}) (5.2). Wpływ temperatury (T) na prędkość wzrostu mikroorganizmów w bioreaktorze jest wyrażany w modelach matematycznych z zastosowaniem teorii Arrheniusa (5.3). Szybkość usuwania substratu (i) w reaktorze (r_i) opisywana jest jako funkcja prędkości wzrostu bakterii (μ) w powiązaniu z ilością biomasy w reaktorze (X) oraz współczynnikiem stechiometrycznym, będącym odwrotnością wartości współczynnika wydajności przemian substratu (Y_i) określonego rodzaju bakterii, biorącego udział w danym procesie (5.4, 5.5) (patrz il. 5.1B).

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot \prod \frac{S_{Si}}{K_{Si} + S_{Si}} \quad (5.1)$$

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot \prod \frac{S_{Si}}{K_{Si} + S_{Si}} \cdot \prod \frac{K_{Li}}{K_{Li} + S_{Li}} \quad (5.2)$$

$$\mu = \left(\mu_{\max,i} \cdot e^{\theta(T-T_{\text{opt}})} \right) \cdot \prod \frac{S_{Si}}{K_{Si} + S_{Si}} \cdot \prod \frac{K_{Li}}{K_{Li} + S_{Li}} \quad (5.3)$$

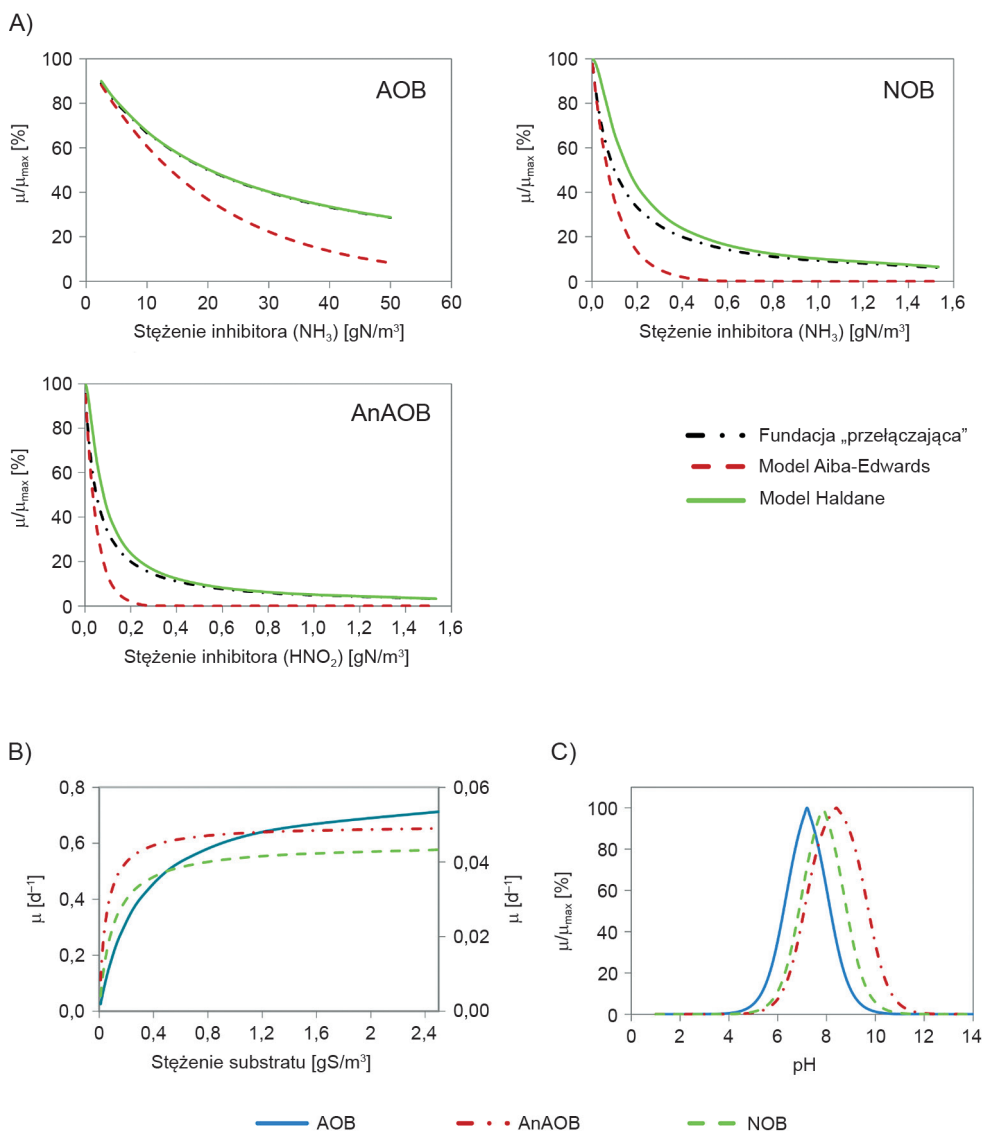
$$r_i = X_i \cdot \frac{1}{Y_i} \cdot \mu \quad (5.4)$$

$$r_i = X_i \cdot \frac{1}{Y_i} \cdot \left(\mu_{\max,i} \cdot e^{\theta(T-T_{\text{opt}})} \right) \cdot \prod \frac{S_{Si}}{K_{Si} + S_{Si}} \cdot \prod \frac{K_{Li}}{K_{Li} + S_{Li}} \quad (5.5)$$

Zwykle modele procesów przemian azotu w bioreaktorach stanowią rozwinięcie jednego z modeli osadu czynnego – ASM (ang. *activated sludge model*, ASM 1, 2 lub 3). Realizowane jest to poprzez dodanie do modelu równań wzrostu dla kolejnych grup bakterii, których aktywność brana jest pod uwagę oraz uzupełnienie wartości powiązanych z nimi parametrów kinetycznych i stechiometrycznych. Różnice pomiędzy modelami związane są zwykle z wyborem substratów limitujących oraz inhibitujących przyrost danej grupy biomasy, jak również ich matematycznym wyrażeniem (wyborem odpowiedniej funkcji opisującej inhibicję przyrostu biomasy).

W części modeli matematycznych jako substrat potrzebny do przyrostu biomasy utleniającej azot amonowy (AOB) przyjmuje się wolny amoniak (NH_3) w miejsce całkowitego azotu amonowego (TAN, ang. *total ammonia nitrogen*). Podobnie w przypadku biomasy utleniającej azot azotynowy (NOB) w miejsce całkowitego azotu azotynowego (TNO_2 , ang. *total nitrite nitrogen*) jako substrat limitujący uznaje się wolny kwas azotawy (kwas azotowy (III)) (HNO_2). Dla biomasy anammox (AnAOB) z reguły to stężenie całkowitego azotu amonowego (TAN) oraz całkowitego azotu azotynowego (TNO_2) wyraża liczbę głównych substratów wpływających na szybkość przyrostu tej grupy bakterii.

Część modeli uwzględnia inhibicję biomasy AOB, NOB oraz AnAOB wolnym amoniakiem (NH_3) i wolnym kwasem azotawym (HNO_2), podczas gdy w innych czynniki te są pomijane (patrz tabela 5.1). Również sposób matematycznego opisu ograniczający wpływ określonych czynników na procesy przemian azotu (na przykład: wolnego amoniaku, wolnego kwasu azotawego, pH, zasadowości) jest oparty na kilku modelach (Sin i in., 2008; Park i in., 2009; Veys i in., 2010; Cema i in., 2013) (patrz il. 5.1A). Może być wyrażany, między innymi, jako funkcja przełączająca:



II. 5.1. Krzywe ilustrujące: (A) inhibicję przyrostu biomasy z zastosowaniem trzech różnych funkcji: prostej funkcji „przełączającej”, modelu Haldana oraz modelu Aiba-Edwards; (B) model szybkości wzrostu Monoda, wykreślone dla grup autotroficznej biomasy biorącej udział w procesie częściowej nitrytacji/anammox; (C) model wpływu pH na szybkość przyrostu autotroficznej biomasy biorącej udział w procesie częściowej nitrytacji/anammox

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot \frac{K_{S_i}}{K_{S_i} + S_{S_i}}, \quad (5.6)$$

w innych przypadkach wykorzystuje się model inhibicji Haldana:

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot \frac{S_{S_i}}{K_{S_i} + S_{S_i} + \left(\frac{S_{S_i}^2}{K_{I_i}} \right)}, \quad (5.7)$$

lub model Aiba-Edwards:

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot e^{\left(-\frac{S_{S_i}}{K_{I_i}} \right)}. \quad (5.8)$$

Inną kwestią różnicującą modele wymienionych procesów jest podejście do opisu ograniczającego wpływ węgla nieorganicznego na kinetykę przyrostu biomasy autotroficznej. Węgiel nieorganiczny wyraża się w formie stężenia jonu wodorowęglanowego (HCO_3^-), a jednocześnie jest on miarą zasadowości (ALK). Jego limitujący wpływ jest na ogół wyrażany z użyciem równania Monoda, w ten sam sposób jak w przypadku modeli ASM:

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot \frac{S_{\text{ALK}}}{K_{\text{ALK}} + S_{\text{ALK}}}, \quad (5.9)$$

aczkolwiek niektóre modele, w tym celu używają funkcji eksponencjalnej (Wet i Rauch, 2003):

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot \frac{e^{\left(\frac{(S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3})}{a} \right)}}{e^{\left(\frac{(S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3})}{a} \right)} + 1}. \quad (5.10)$$

Ostatnia różnica pomiędzy modelami przemian azotu w bioreaktorach dotyczy wpływu pH na szybkość wzrostu biomasy AOB, NOB i AnAOB. Część modeli ignoruje ten parametr. Inne biorą pod uwagę jego pośrednie oddziaływanie na kinetykę wzrostu bakterii poprzez wpływ na stan równowagi chemicznej pomiędzy wolnymi i jonowymi formami głównych substratów oraz inhibitorów procesu w fazie wodnej (Sin i in., 2008; Hellingsa i in., 1999; Wet i Rauch, 2003). W niektórych modelach matematycznych stosowany jest gaussowski typ funkcji, która opisuje bezpośredni, inhibitujący wpływ pH na przyrost biomasy, gdy jego wartości różnią się od wartości określonej jako optymalna (patrz il. 5.1C):

$$\mu = \mu_{\max,i} \cdot \frac{K_{\text{pH}}}{K_{\text{pH}} + 10^{|\text{pH}_{\text{opt}} - \text{pH}|} - 1} \quad (5.11)$$

Różnice dotyczą również przyjmowanych wartości podstawowych parametrów kinetycznych i stechiometrycznych będących składową modeli przemian związków azotu. Źródła tych rozbieżności zostały szczegółowo scharakteryzowane w przeglądowym artykule przez Sin i in. (2008).

Tabela 5.1

Porównanie elementów struktury modeli matematycznych procesów dwustopniowej nityfikacji i anammox

Formuła matematyczna	Źródło literaturowe			
	Wett i Rauch (2003)	Van Hulle i in. (2005)	Kaelin i in. (2008)	Badania własne
Nityfikacja – pierwszy stopień (X_{AOB})				
$\mu_{\text{AOB}} \cdot X_{\text{AOB}}$	1	1	1	1
$\frac{S_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2}^{\text{AOB}} + S_{\text{O}_2}}$	1	1	1	1
$\frac{S_{\text{NH}_3}}{K_{\text{NH}_3}^{\text{AOB}} + S_{\text{NH}_3}}$	0	1	0	1
$\frac{S_{\text{TAN}}}{K_{\text{TAN}}^{\text{AOB}} + S_{\text{TAN}}}$	1	0	1	0
$\frac{S_{\text{TAN}}}{K_{\text{TAN}}^{\text{AOB}} + S_{\text{TAN}}}$	0	0	1	1
$e^{\left(\frac{(S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3})}{a}\right)} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{(S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3})}{a}\right)} + 1}$	1	0	0	0
$\frac{K_{\text{I,NH}_3}^{\text{AOB}}}{K_{\text{I,NH}_3}^{\text{AOB}} + S_{\text{NH}_3}}$	1	0	0	0
$e^{\left(\frac{-S_{\text{NH}_3}}{K_{\text{I,NH}_3}^{\text{AOB}}}\right)}$	0	0	0	1
$\frac{K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{AOB}}}{K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{AOB}} + S_{\text{HNO}_2}}$	1	0	0	0

$e^{\left(\frac{-S_{\text{HNO}_2}}{K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{AOB}}}\right)}$	0	0	0	1
Nitryfikacja – drugi stopień (X_{NOB})				
$\mu_{\text{NOB}} \cdot X_{\text{NOB}}$	1	1	1	1
$\frac{S_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2}^{\text{NOB}} + S_{\text{O}_2}}$	1	1	1	1
$\frac{S_{\text{HNO}_2}}{K_{\text{HNO}_2}^{\text{NOB}} + S_{\text{HNO}_2}}$	0	1	0	1
$\frac{S_{\text{TNO}_2}}{K_{\text{TNO}_2}^{\text{NOB}} + S_{\text{TNO}_2}}$	1	0	1	0
$\frac{K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{NOB}}}{K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{NOB}} + S_{\text{HNO}_2}}$	1	0	0	0
$e^{\left(\frac{-S_{\text{HNO}_2}}{K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{NOB}}}\right)}$	0	0	0	1
$\frac{K_{\text{I,NH}_3}^{\text{NOB}}}{K_{\text{I,NH}_3}^{\text{NOB}} + S_{\text{NH}_3}}$	1	0	0	0
$e^{\left(\frac{-S_{\text{NH}_3}}{K_{\text{I,NH}_3}^{\text{NOB}}}\right)}$	0	0	0	1
$\frac{S_{\text{ALK}}}{K_{\text{ALK}}^{\text{NOB}} + S_{\text{ALK}}}$	0	0	1	0
$e^{\left(\frac{(S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3})}{a}\right)}$ $e^{\left(\frac{(S_{\text{HCO}_3} - K_{\text{HCO}_3})}{a}\right)+1}$	1	0	0	0
Formuła matematyczna	Źródło literaturowe			
	Van Hulle i in. (2005)	Jones i in. (2007)	Veys i in. (2010)	Badania własne
Anammox (X_{AN})				
$\mu_{\text{AN}} \cdot X_{\text{AN}}$	1	1	1	1
$\frac{S_{\text{TAN}}}{K_{\text{TAN}}^{\text{AN}} + S_{\text{TAN}}}$	1	1	1	1

cd. tab. 5.1

$\frac{S_{\text{TNO}_2}}{K_{\text{TNO}_2}^{\text{AN}} + S_{\text{TNO}_2}}$	1	1	1	1
$\frac{S_{\text{ALK}}}{K_{\text{ALK}}^{\text{AN}} + S_{\text{ALK}}}$	0	0	0	1
$\frac{K_{\text{I,O}_2}^{\text{AN}}}{K_{\text{I,O}_2}^{\text{AN}} + S_{\text{O}_2}}$	1	1	1	0
$e^{\left(\frac{-S_{\text{O}_2}}{K_{\text{I,O}_2}^{\text{AN}}}\right)}$	0	0	0	1
$e^{\left(\frac{-S_{\text{NH}_3}}{K_{\text{I,NH}_3}^{\text{AN}}}\right)}$	0	0	0	1
$\frac{K_{\text{I,TNO}_2}^{\text{AN}}}{K_{\text{I,TNO}_2}^{\text{AN}} + S_{\text{TNO}_2}}$	0	1	0	0
$e^{\left(\frac{-S_{\text{HNO}_2}}{K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{AN}}}\right)}$	0	0	0	1
$\frac{K_{\text{pH,AN}}}{K_{\text{pH,AN}} + (10^{ \text{pH}_{\text{opt,AN}} - \text{pH} } - 1)}$	0	0	1	0

1 – zastosowano w modelu, 0 – brak.

5.3. Modele błon biologicznych

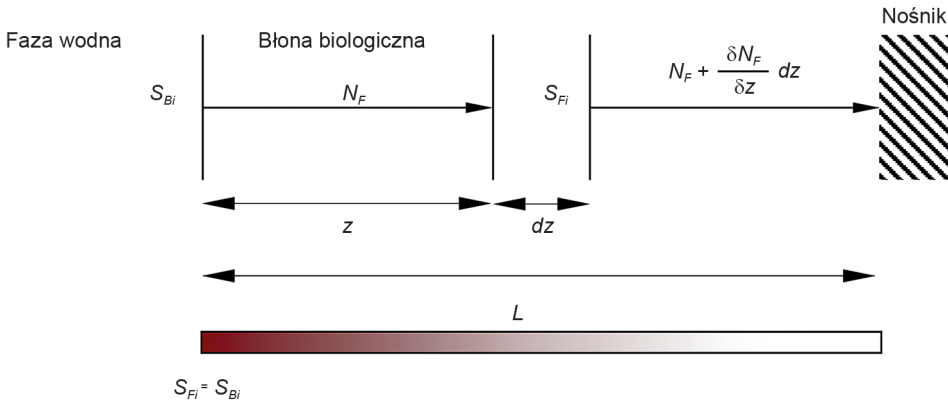
W celu opisu kinetyki procesów usuwania azotu w systemach technologicznych scharakteryzowanych w rozdziale 4, opartych na biotechnologii błon biologicznych lub granulowanego osadu czynnego, konieczne jest uwzględnienie dyfuzyjnych ograniczeń transportu masy substratów i produktów w głąb i na zewnątrz błony biologicznej/granuli. Transport masy substratów i produktów w przekroju błony biologicznej wywołany jest różnicą stężeń substratów i produktów, która jest pochodną biochemicznej aktywności biomasy, opisywanej matematycznie zgodnie z charakterystyką przedstawioną w rozdziale 5.1 (Hermanowicz i in., 2003).

Dla stanu ustalonego i nieskończenie małego wycinka błony biologicznej ustala się następująca równowaga (Harremöes, 1978):

$$N_F = N_F + \frac{\delta N_F}{\delta z} \cdot dz + r_F \cdot dz \quad (5.12)$$

gdzie:

N_F – transport substratu „i” przez przekrój poprzeczny błony biologicznej (r_A),
 r_F – objętościowa szybkość przemian substratu w błonie biologicznej,



Il. 5.2. Transport masy w homogenicznej, całkowicie przepuszczalnej dla substratu błonie biologicznej (Harremöes, 1978)

Podstawą ilościowych modeli matematycznych jest prawo zachowania masy. Zgodnie z nim, ogólny bilans masy w bioreaktorze dla dowolnego składnika „i” można zapisać jako (Wanner i in., 2006):

$$\begin{array}{l} \text{Ładunek składnika „i”} \\ \text{zakumulowany} \\ \text{w układzie} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Ładunek netto składnika „i”} \\ \text{przetransportowany do układu} = \\ (\text{Ładunek składnika „i”} \\ \text{przetransportowany do układu}) \\ - (\text{Ładunek składnika „i”} \\ \text{usunięty poza układ}) \end{array} + \begin{array}{l} \text{Ładunek netto składnika „i”} \\ \text{wytworzony w układzie} = \\ (\text{Ładunek składnika „i”} \\ \text{wytworzony} \\ \text{w układzie}) - (\text{Ładunek} \\ \text{składnika „i” zużyty w układzie}) \end{array}$$

Mikroskopowy (lokalny, różniczkowy) bilans masy określonego składnika „i” w jednowymiarowym i trójwymiarowym modelu błony biologicznej, uwzględniającym transport składnika „i” w błonie biologicznej, jedynie na drodze dyfuzji można zapisać odpowiednio jako (Wanner i in., 2006):

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_F}{\partial z} + r_F \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_F}{\partial x} - \frac{\partial N_F}{\partial y} - \frac{\partial N_F}{\partial z} + r_F \quad (5.14)$$

gdzie:

$\delta S_{ij} / \delta t$ – lokalna, jednostkowa zmiana stężenia substratu/produktu w czasie [$ML^{-3}t^{-1}$], np. [$kgSi/m^3 \cdot d$],

$(\delta N_{Fi}/\delta x)$; $(\delta N_{Fi}/\delta y)$; $(\delta N_{Fi}/\delta z)$ – lokalna, jednostkowa zmiana stężenia transportowanego substratu/produktu w czasie wzdłuż kierunku określonej osi x, y, z [$\text{ML}^{-3}\text{t}^{-1}$], np. [$\text{kgSi}/\text{m}^3\cdot\text{d}$],

$r_{Fi,j}$ – lokalna, jednostkowa zmiana stężenia substratu/produktu zużywanego w procesach biochemicznych [$\text{ML}^{-3}\text{t}^{-1}$], np. [$\text{kgSi}/\text{m}^3\cdot\text{d}$].

W błonach biologicznych obok ograniczenia lub nasycenia kinetyki (r_F) przemian substratów w komórkach bakterii (przemian biochemicznych), które związane są ze stężeniem substratów w układzie (równanie 5.4), dodatkowe ograniczenie szybkości usuwania substratów z fazy wodnej bioreaktora będzie związane z transportem masy substratów przez błonę biologiczną, który odbywa się na drodze dyfuzji molekularnej (Hermanowicz, 2003).

Zakładając dalej jednowymiarowy model błony biologicznej, kinetyka transportu substratu S_i przez jednostkową powierzchnię przekroju poprzecznego błony biologicznej (A_F) może zostać opisana równaniem zgodnym z pierwszym prawem Ficka:

$$N_F = -D \cdot \frac{\partial S_i}{\partial z} \quad (5.15)$$

gdzie:

N_F – szybkość dyfuzji substratu S_i w głąb błony biologicznej (strumień masy substratu „i” przez powierzchnię błony biologicznej) [$\text{ML}^{-2}\text{t}^{-1}$], np. [$\text{kgS}/\text{m}^2\cdot\text{d}$]. Można zauważyć, że wprowadzony powyżej parametr N_F jest równoważny gęstości strumienia substratu j_F oraz powierzchniowej szybkości usuwania substratu r_A ($N_F = r_A = j_F$).

D – stała dyfuzji [L^2t^{-1}], np. [m^2/d],

S_i – stężenie substratu „i” [ML^{-3}], np. [kgSi/m^3],

z – odległość od powierzchni błony biologicznej graniczącej z fazą wodną (B) [L], np. [m],

$\delta S_i/\delta z$ – gradient stężenia substratu S_i wzdłuż przekroju z (grubości L) błony biologicznej [$\text{ML}^{-3}\text{m}^{-1}$], np. [$\text{kgSi}/\text{m}^3\cdot\text{m}$].

Szybkość dyfuzji substratu N_F możemy wyznaczyć poprzez określenie objętościowej szybkości usuwania substratu w błonie biologicznej (r_F), korzystając z zależności:

$$r_F = \frac{\partial N_F}{\partial z} \quad (5.16)$$

gdzie:

r_F – objętościowa szybkość usuwania substratu w błonie biologicznej [$\text{ML}^{-3}\text{m}^{-1}$], np. [$\text{kgSi}/\text{m}^3\cdot\text{d}$],

$\delta N/\delta z$ – zmiana szybkości dyfuzji substratu wzdłuż przekroju z (grubości L) błony biologicznej [$\text{ML}^{-2}\text{m}^{-1}\text{t}^{-1}$], np. [$\text{kgS}/\text{m}^2\cdot\text{m}\cdot\text{d}$].

Zatem:

$$\frac{\partial N_F}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \cdot \left(-D \cdot \frac{\partial S_i}{\partial z} \right) \quad (5.17)$$

Zakładając, że wartość stałej dyfuzji D jest stała (niezależna od stężenia substratu S_i), równanie (5.17) można przedstawić w postaci:

$$\frac{\partial}{\partial z} \cdot \left(-D \cdot \frac{\partial S_i}{\partial z} \right) = -D \cdot \frac{\partial}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \cdot S_i = -D \cdot \frac{\partial^2 S_i}{\partial z^2} \quad (5.18)$$

dlatego:

$$r_F = -D \cdot \frac{\partial^2 S_i}{\partial z^2} \quad (5.19)$$

oraz możemy przedstawić następujący bilans masy:

$$r_F + D \cdot \frac{\partial^2 S_i}{\partial z^2} = 0 \quad (5.20)$$

który stanowi **jednowymiarowy model błony biologicznej dla stanu ustalonego** (przy braku zmian stężenia substratu S_i w czasie t ($\delta S/\delta t = 0$)).

Równanie (5.16), uwzględniając prawo zachowania masy, może opisywać, jak dyfuzja w błonie biologicznej powoduje lokalną zmianę stężenia substratu S_i w czasie, co jest zgodne z drugim prawem Ficka:

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_F}{\partial z} \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 S_i}{\partial z^2} \quad (5.22)$$

gdzie:

$\delta S_i/\delta t$ – zmiana stężenia substratu S_i lokalnie w czasie [$ML^{-3}t^{-1}$], np. [$kgSi/m^3 \cdot d$].

Biorąc dodatkowo pod uwagę przemiany biochemiczne zachodzące w błonie biologicznej, można przedstawić następujący bilans masy, będący modelem błony biologicznej dla warunków dynamicznych, który jest zgodny z równaniem (5.13) i (5.14), odpowiednio dla jedno- i trójwymiarowej błony biologicznej:

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 S_i}{\partial z^2} + r_F \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S_i}{\partial z^2} \right) + r_F \quad (5.24)$$

Wartość r_F wyraża kinetykę usuwania substratu w komórkach bakterii rozwijających się w błonie biologicznej, wrażeń zgodnie z opisem przedstawionym w podrozdziale 5.1.

Globalny (makroskopowy, całkowity) bilans masy dla bioreaktora opartego na wzroście biomasy w formie błony biologicznej wyrażają następujące zależności (Wanner i in., 2006):

$$\begin{array}{rcccl} \text{Zmiany masy} & & \text{Strumień masy} & & \text{Strumień masy} & & \text{Strumień masy} \\ \text{składnika „i”} & = & \text{składnika „i”} & - & \text{składnika „i”} & + & \text{składnika „i”} \\ \text{w układzie} & & \text{dopływający} & & \text{odpływający} & & \text{wytworzony} \\ & & \text{do układu} & & \text{z układu} & & \text{w układzie} \end{array}$$

Może on zostać wyprowadzony przy założeniu ciągłości ośrodka, jakim jest błona biologiczna jako wynik całkowania lokalnych bilansów masy.

$$\frac{dm_i}{dt} = F_{\text{wlot}} - F_{\text{wylot}} + F_{\text{prod.}} \quad (5.25)$$

gdzie:

- dm_i/dt – zmiana masy składnika w układzie [Mt^{-1}], np. [kg/d],
- F_{wlot} – strumień masy składnika „i” dopływający do układu [Mt^{-1}], np. [kg/d],
- F_{wylot} – strumień masy składnika „i” odpływający z układu [Mt^{-1}], np. [kg/d],
- $F_{\text{prod.}}$ – strumień masy składnika „i” wytworzony w układzie [Mt^{-1}], np. [kg/d].

Zakładając, że proces przemiany składnika „i” zachodzi zarówno w błonie biologicznej (F_F), jak i w fazie wodnej reaktora (F_B): $F_{\text{prod.}} = F_F + F_B$ [Mt^{-1}], np. [kg/d]. W przypadku procesu przemiany składnika „i” zachodzącego jedynie w błonie biologicznej: $F_{\text{prod.}} = F_F$.

$$\frac{dm_i}{dt} = F_{\text{wlot}} - F_{\text{wylot}} + F_F + F_B \quad (5.26)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{V_B} S_{Bi} dV \right) = F_{\text{wlot}} - F_{\text{wylot}} + F_F + F_B \quad (5.27)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{V_B} S_{Bi} dV \right) = \int_{A_{\text{wlot}}} N_{\text{wlot}} dA - \int_{A_{\text{wylot}}} N_{\text{wylot}} dA + \int_{A_F} N_F dA + \int_{V_B} r_B dV \quad (5.28)$$

gdzie:

- V_B – objętość bioreaktora [L^3], np. [m^3],
- S_B – stężenie składnika „i” w fazie wodnej (B) bioreaktora (dla reaktora o całkowitym wymieszaniu jest ono równe stężeniu składnika „i” w odpływie z reaktora) [ML^{-3}], np. [kg/m^3],
- A_{wlot} – pole powierzchni wlotu do reaktora [L^2], np. [m^2],
- A_{wylot} – pole powierzchni wylotu z reaktora [L^2], np. [m^2],
- N_{wlot} – strumień masy składnika „i” przez jednostkową powierzchnię wlotu [$ML^{-2}t^{-1}$], np. [kg/m^2d],
- N_{wylot} – strumień masy składnika „i” przez jednostkową powierzchnię wylotu [$ML^{-2}t^{-1}$], np. [kg/m^2d],
- N_F – strumień masy składnika „i” przez jednostkową powierzchnię błony biologicznej [$ML^{-2}t^{-1}$], np. [kg/m^2d],
- r_B – szybkość przemiany składnika „i” w fazie wodnej bioreaktora [$ML^{-3}t^{-1}$], np. [kg/m^3d].

Dla przyjętych założeń, przedstawionych poniżej:

- 1) $Q = Q_{wlot} = Q_{wylot}$ [L^3t^{-1}], np. [m^3/d],
 - 2) $V_B = \text{const}$ [L^3], np. [m^3],
 - 3) $F_{wlot} = Q_{wlot} \cdot S_{wlot,i}$ [Mt^{-1}], np. [kg/d],
 - 4) $F_{wylot} = Q_{wylot} \cdot S_{wylot,i} = Q_{wylot} \cdot S_{B,i}$ [Mt^{-1}], np. [kg/d],
 - 5) $F_B = V_B \cdot r_B$ [Mt^{-1}], np. [kg/d],
 - 6) błona biologiczna jest jednowymiarowa (1D) – co oznacza, że strumień składnika „i” przez powierzchnię błony biologicznej (N) jest stały,
- równanie (5.28) będzie można wyrazić w następującej formie, odpowiednio dla warunków dynamicznych (5.29) i stanu ustalonego (5.30):

$$V_B \frac{dS_B}{dt} = Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{B,i}) + N_F \cdot A_F + r_B \cdot V_B \quad (5.29)$$

$$0 = Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{B,i}) + N_F \cdot A_F + r_B \cdot V_B \quad (5.30)$$

Przy założeniu, że procesy przemiany składników zachodzą jedynie w błonie biologicznej, powyższe równania można przedstawić jako:

$$V_B \frac{dS_B}{dt} = Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{B,i}) + N_F \cdot A_F \quad (5.31)$$

$$0 = Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{B,i}) + N_F \cdot A_F \quad (5.32)$$

Równania od (5.29) do (5.32) stanowią **podstawowe modele matematyczne reaktorów** opartych na wzroście biomasy w formie błony biologicznej. Wydajność bioreaktora bazującego na technologii błon biologicznych zależy od jednostkowej szybkości usuwania substratów w błonie biologicznej (r_A) (szybkości transportu

substratu przez jednostkową powierzchnię błony biologicznej – N) oraz od całkowitej powierzchni błony biologicznej w reaktorze (A_F). Wydajność oraz efektywność pracy bioreaktora, w warunkach ustalonych, może zostać obliczona z następującego globalnego (makroskopowego, całkowitego = całkowitego) bilansu masy:

$$Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{Bi}) = r_A \cdot A_F \quad (5.33)$$

gdzie:

- Q – objętościowe natężenie dopływu ścieków [m^3/d],
- $S_{wlot,i}$ – stężenie substratu „i” w ściekach dopływających do bioreaktora [kgS/m^3],
- S_{Bi} – stężenie substratu „i” w fazie wodnej bioreaktora [kgS/m^3] (dla bioreaktora o pełnym wymieszaniu zbliżone do stężenia substratu „i” w ściekach oczyszczonych, odpływających z bioreaktora),
- $r_A = N$ – powierzchniowa szybkość usuwania substratu [$kgS/m^2 \cdot d$],
- A_F – powierzchnia błony biologicznej w bioreaktorze [m^2].

Kluczowe jest zatem znalezienie wartości „ $r_A = N$ ”, czyli szybkości transportu substratu S_i przez powierzchnię błony biologicznej A_F . Realizuje się to poprzez rozwiązanie równania różniczkowego (5.19).

Porównanie struktury jednowymiarowych (1-D) modeli matematycznych błon biologicznych znajduje się w tabeli 5.2.

Zgodnie z charakterystyką modeli błon biologicznych podaną przez Hermanowicz (2003) oraz Wanner i in. (2006), od końca lat pięćdziesiątych XX wieku trwały prace nad metodyką rozwiązania przedstawionych w tabeli 5.2 równań różniczkowych. Część oparta była na przyjęciu uproszczeń w równaniach bazujących na teorii Michaelis-Menten opisujących kinetykę przemian substratów na poziomie komórkowym (założenie kinetyki przemian biochemicznych zerowego i pierwszego rzędu), co dla stanu ustalonego i przy określonych warunkach brzegowych pozwoliło na analityczne rozwiązanie równań (Harris i Hansford, 1976; Wiliammson i McCarty, 1976; LaMotta, 1976; Harremöes, 1978; Rittmann i McCarty, 1980; Rittmann i McCarty, 1981). Wszystkie one umożliwiają zazwyczaj przewidywanie kinetyki przemian pojedynczego substratu w jednowymiarowej błonie biologicznej oraz na wyznaczenie profilu stężenia substratu w jej przekroju. Ich założeniem jest również homogeniczność i ciągłość błony biologicznej. Pozostałe metody rozwiązania przedstawionych równań różniczkowych oparte są na algorytmach numerycznych.

Kolejna generacja modeli błon biologicznych była wynikiem prac badawczych prowadzonych w latach osiemdziesiątych XX wieku (Kissel i in., 1984; Wanner, Gujer, 1984 i 1986; Rittmann, Manem 1992). Uwzględniono w nich aktywność różnych grup mikroorganizmów i ich niejednorodne rozmieszczenie w błonie biologicznej. Błona biologiczna, wciąż o jednowymiarowej geometrii, ma w nich jednak heterogeniczną strukturę. Biorą one również pod uwagę udział konwekcji i adwekcji w transporcie substratów.

Porównanie struktury jednowymiarowych (1) modeli błon biologicznych rozwiązywanych numerycznie (N) i analitycznie (A) dla stanu ustalonego (SS) oraz warunków dynamicznych (D)

Przedział układu deamonifikacji	Rodzaj modelu matematycznego		
	A1-SS	N1-SS	N1-D
Model bioreaktora	$0 = Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{B,i}) + N \cdot A_F$	$0 = Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{B,i}) + N \cdot A_F$	$V_B \frac{dS_B}{dt} = Q \cdot (S_{wlot,i} - S_{B,i}) + N \cdot A_F$
Model błony biologicznej	$r_F + D \cdot \frac{\delta^2 S_i}{\partial z^2} = 0$ $N = -D \cdot \frac{\partial S_i}{\partial z}$	$r_F + D \cdot \frac{\delta^2 S_i}{\partial z^2} = 0$ $N = -D \cdot \frac{\partial S_i}{\partial z}$	$\frac{\delta S_i}{\partial t} = D \cdot \frac{\delta^2 S_i}{\partial z^2} + r_F$ $N = -D \cdot \frac{\partial S_i}{\partial z}$
Model przemian biochemicznych na poziomie komórkowym	$r_i = X_i \cdot \frac{1}{Y_i} \cdot \mu$ $\mu = \mu_{max,i}$ lub $\mu = \mu_{max,i} \cdot \frac{S_{Si}}{K_{Si}}$	$r_i = X_i \cdot \frac{1}{Y_i} \cdot \mu$ $\mu = (\mu_{max,i} \cdot e^{\theta(T-T_{opt})}) \cdot \prod \frac{S_{Si}}{K_{Si} + S_{Si}} \cdot \prod \frac{K_{li}}{K_{li} + S_{li}}$	$r_i = X_i \cdot \frac{1}{Y_i} \cdot \mu$ $\mu = (\mu_{max,i} \cdot e^{\theta(T-T_{opt})}) \cdot \prod \frac{S_{Si}}{K_{Si} + S_{Si}} \cdot \prod \frac{K_{li}}{K_{li} + S_{li}}$

Dwu- i trójwymiarowe modele matematyczne błon biologicznych szczegółowo przewidują przestrzenny rozkład substratów i produktów. Uwzględniają również ekologię mikroorganizmów, co pozwala wyznaczać dystrybucję wielu grup biomasy w obrębie błony biologicznej. Modele te rozwinięto w latach dziewięćdziesiątych XX wieku oraz dwutysięcznych (Wimpenny, Colasanti, 1997; Hermanowicz 1998; Picioreanu i in., 1998a, 1998b, 2001, 2004; Noguera i in., 1999; Xavier i in., 2005).

W tabeli 5.3 przedstawiono podstawowe różnice pomiędzy matematycznymi modelami błon biologicznych, od najprostszych jednowymiarowych i rozwiązywanych analitycznie (A1), opisujących stany ustalone w reaktorze, przez rozwiązywane numerycznie jednowymiarowe modele matematyczne (N1), które umożliwiają symulacje dynamiczne procesów w nich zachodzących, aż po modele błon biologicznych opisujących dwu- i trójwymiarową strukturę błon biologicznych (N2, N3). Modele typu N1, N2 i N3 uwzględniają również wpływ hydrodynamiki na transport i wykorzystanie substratów przez bakterie.

Tabela 5.3

Charakterystyka modeli matematycznych błon biologicznych w odniesieniu do uwzględnionych cech opisywanego układu oraz możliwej do zastosowania metodyki ich rozwiązania (na podstawie Wanner i in., 2006)

Cecha	A	N1	N2/N3
Opis dynamiczny układu	–	+	+
Heterogeniczna struktura błony biologicznej	–	o	+
Więcej niż jeden substrat	o	+	+
Więcej niż jeden rodzaj mikroorganizmów	o	+	+
Opis zewnętrznych ograniczeń w transporcie masy	o	+	+
Uwzględnienie hydrodynamiki reaktora	–	–	+

Gdzie: (–) oznacza, że dana cecha nie może być symulowana przez model, (+) oznacza, że dana cecha może być symulowana przez model, (o) – oznacza, że istnieje opcja symulacji danej cechy przez model, ale z ograniczeniami.

5.4. Programy komputerowe do symulacji procesów zachodzących w błonach biologicznych

Warunkiem zastosowania numerycznych modeli błon biologicznych w praktyce, na przykład do symulacji pracy bioreaktorów opartych na technologii złożeń biologicznych, jest wykorzystanie odpowiedniego oprogramowania komputerowego stosującego właściwe algorytmy do numerycznego rozwiązania równań algebraicznych i różniczkowych. Bungartz i Mehl (2003) podkreślają konieczność doskonalenia metod numerycznych równoległe z opracowaniem nowych aplikacji komputerowych i rozwojem nowych modeli błon biologicznych, aby ich potencjał mógł być odpowiednio wykorzystany. Definiują również pięć powiązanych ze sobą komponentów, których zastosowanie umożliwia prowadzenie numerycznych badań błon biologicznych. Są nimi:

- model matematyczny błony biologicznej,
- przygotowanie funkcji matematycznych (składowych modelu matematycznego) do przetwarzania w komputerach: dyskretyzacja funkcji ciągłych – redukcja do skończonej liczby funkcji i niewiadomych. Wynikiem dyskretyzacji jest uzyskanie układu równań liniowych lub zlinearyzowanych, które muszą zostać rozwiązane (dzięki zastosowaniu odpowiednich algorytmów numerycznych do iteracyjnego rozwiązania układu równań) w celu aproksymacji funkcji algebraicznych i różniczkowych danego modelu matematycznego błony biologicznej,
- opracowanie projektu i specyfikacji kodu programu komputerowego do symulacji błon biologicznych z zastosowaniem jej modelu matematycznego (wybór odpowiedniego typu komputera, języka programowania, struktury

danych, projektu programu komputerowego w celu maksymalizacji efektywności wykorzystania mocy obliczeniowej maszyny),

- zaprojektowanie interfejsu użytkownika w celu umożliwienia prostego i efektywnego wprowadzenia danych wejściowych do symulacji (wartości parametrów modelu, danych dotyczących objętości bioreaktora, powierzchni błony biologicznej, jej cech strukturalnych, objętościowego natężenia przepływu, stężeń substratów i inhibitorów w dopływie do układu, wartości początkowych parametrów stanu układu) oraz obróbki i interpretacji danych wyjściowych,
- wizualizacja uzyskiwanych wyników w celu łatwiejszego ich zrozumienia i interpretacji oraz porównania z danymi pochodzącymi z pomiarów,
- walidacja/weryfikacja modelu matematycznego. Ze względu na ograniczenia metodyczne związana jest z porównaniem chwilowej wartości określonego parametru (zmiennej) stanu układu z wartością pomiarową lub porównanie rozwiązania modelu całkowanego po czasie z wartością wyznaczoną z pomiarów (na przykład obliczenie powierzchniowej wydajności przemian określonego substratu $\text{kgSm}^{-2}\text{d}^{-1}$ i porównanie jej z wartością uzyskaną z pomiarów).

5.4.1. Program komputerowy Aquasim

Jednym z najbardziej popularnych programów komputerowych do symulacji błon biologicznych jest Aquasim (Reichert, 1994; Reichert, 1995). Możliwa jest w nim symulacja numeryczna z zastosowaniem jednowymiarowego modelu błony biologicznej (Wanner, Reichert, 1996) dla stanów równowagi i warunków dynamicznych. Pozwala on na określenie zmian stężenia substratów i produktów w czasie, wyznaczania gradientów stężeń substratów, produktów i określonych grup mikroorganizmów w przekroju błony biologicznej oraz zmian grubości błony biologicznej. Powszechnie uznaje się, że w zadawalający sposób umożliwia znalezienie odpowiedzi na pytania dotyczące efektywności, wydajności i stabilnej pracy bioreaktorów opartych na biotechnologii błon biologicznych (Bungartz, Mehl, 2003). Program umożliwia zdefiniowanie dowolnej liczby zmiennych stanu oraz na dużą dowolność w definiowaniu równań matematycznych procesów przemian. Pozwala zarówno na symulację zmian wybranych parametrów w czasie, jak i badania czułości modelu względem wybranych parametrów oraz ich automatyczną estymację. Umożliwia również na oszacowanie niepewności uzyskiwanych wyników.

Numerycznie rozwiązywany, jednowymiarowy, wielosubstratowy i biorący pod uwagę wzrost wielu grup mikroorganizmów model błony biologicznej w Aquasim udostępniony jest użytkownikowi za pośrednictwem przyjaznego interfejsu jako tak zwany przedział (ang. *compartment*). Przedział może być łączony z innymi obiektami poprzez łączniki (ang. *links*). Przedział błony biologicznej składa się z błony biologicznej (ang. *biofilm*) oraz fazy wodnej wypełniającej objętość reaktora

(ang. *bulk liquid*). Użytkownik może zdefiniować dowolną liczbę zmiennych stanu i procesów przemian, które będą aktywne podczas symulacji w określonym przedziale, co decyduje o jego bardzo dużej elastyczności. Obliczone wyniki mogą zostać przedstawione w formie wykresów, jak również być eksportowane jako zbiór danych w postaci pliku tekstowego do dalszej obróbki w innych popularnych programach komputerowych (Reichert, 1994a, b; Reichert, 1995). Wszystko to sprawia, że jest on dobrym narzędziem do rozwoju i walidacji nowych wersji struktury modelu matematycznego błony biologicznej, ale również może być wykorzystany w pracach badawczych oraz projektowaniu złóż biologicznych.

Cechy modelu matematycznego błony biologicznej Wanner i Reichert (1996) zaimplementowanego w programie komputerowym Aquasim (Wanner i in, 2006):

- w modelu wyróżniono trzy typy zmiennych: cząstki stałe tworzące błonę biologiczną (bakterie, zawiesiny organiczne i nieorganiczne), związane z podłożem (1); cząstki stałe oraz substancje rozpuszczone (substancje organiczne i nieorganiczne będące substratami oraz produktami przemian, kationy wodorowe), odpowiednio zawieszony i rozpuszczony w fazie wodnej błony biologicznej oraz bioreaktora;
- model pozwala na obliczenie: (1) gradientu stężenia składników rozpuszczonych oraz cząstek stałych w błonie biologicznej; (2) ładunek cząstek zawiesiny zakumulowany i odprowadzony z układu; (3) szybkości usuwania substratów oraz stężenie substratów i produktów przemian w ściekach oczyszczonych; (4) grubość błony biologicznej. Obliczenia mogą dotyczyć stanu ustalonego i warunków dynamicznych;
- procesy uwzględnione w modelu obejmują: przemiany chemiczne i biochemiczne; adwekcję i dyfuzję cząstek stałych w błonie biologicznej, fazie wodnej wypełniającej kanały tworzone w porowatej strukturze błony biologicznej oraz warstwie granicznej pomiędzy błoną biologiczną i fazą wodną bioreaktora; odrywanie i osiadanie cząstek stałych na błonie biologicznej; całkowite wymieszanie cząstek stałych oraz substancji rozpuszczonych w fazie wodnej;
- dane wymagane w modelu dla wszystkich rodzajów zmiennych (składników): wartości współczynników dyfuzji w fazie wodnej i błonie biologicznej; funkcje matematyczne definiujące szybkość procesów przemian; wartości parametrów kinetycznych; wartości współczynników stechiometrycznych;
- dane geometryczne i hydrauliczne wymagane w modelu: całkowita powierzchnia błony biologicznej w układzie; objętość fazy wodnej bioreaktora; grubość warstwy granicznej pomiędzy błoną biologiczną a fazą wodną.

Do rozpoczęcia symulacji w Aquasim potrzebne jest określenie:

- stężeń wszystkich substancji na wlocie do układu oraz w fazie wodnej reaktora;

- początkowego, przestrzennego rozmieszczenia zawiesin w błonie biologicznej,
- początkowej grubości błony biologicznej.

Szczegółowy opis równań matematycznych jednowymiarowego, numerycznego modelu błony biologicznej zaimplementowanego w Aquasim znajduje się w publikacji Wanner i Reichert (1996). Szczegóły dotyczące algorytmów numerycznych wykorzystanych w programie Aquasim zostały podane w pracy Reichert (1994b).

5.5. Modelowanie przestrzeni odpowiedzi (ang. *response surface modeling, RSM*)

5.5.1. Definicja RSM

Modelowanie przestrzeni odpowiedzi umożliwia wyprowadzenie empirycznych, matematycznych modeli określonych układów: fizycznych, chemicznych, biochemicznych (modeli przestrzeni odpowiedzi) z użyciem metod statystycznych. Wykorzystuje się do tego dane eksperymentalne uzyskane podczas przeprowadzonej serii testów empirycznych, zaplanowanych z wykorzystaniem metod statystycznych planowania eksperymentów (ang. *design of experiments, DoE*). Umożliwia to analizę określonego układu przy ograniczonej liczbie koniecznych do przeprowadzenia i powtórzenia doświadczeń (testów). Modele te przedstawiają zależności pomiędzy wybranymi czynnikami (zmiennymi niezależnymi) oraz odpowiedziami (zmiennymi zależnymi). Przyjęte podczas planowania doświadczenia zakresy wartości analizowanych czynników tworzą przestrzeń ich zmienności powiązaną z obserwowanymi, a następnie modelowanymi (przewidywanymi) wartościami odpowiedzi (wartości zmiennej zależnej w funkcji zmienności czynników – przestrzeń odpowiedzi). Metodyka ta umożliwia identyfikację interakcji pomiędzy zmiennymi niezależnymi modelu oraz wpływ tych interakcji na wartość zmiennej od nich zależnej. Dzięki zastosowaniu RSM możliwe jest również określenie wartości czynników (zmiennych niezależnych), przy których wartość odpowiedzi (zmiennej zależnej) będzie mieściła się w zdefiniowanym zakresie wartości (optymalizacja przestrzeni odpowiedzi, optymalizacja wartości czynników) (Nair i in., 2014, StatSoft, 2011). Rozpatrując układy technologiczne biologicznego oczyszczania ścieków (układ fizyczno-chemiczno-biochemiczny), przykładem czynników (zmiennych niezależnych) mogą być parametry takie, jak: pH, temperatura (T), dopływ ścieków (Q) lub hydrauliczny czas zatrzymania (HRT), stężenie tlenu rozpuszczonego w reaktorze (DO), stężenie zanieczyszczeń w dopływie (S_{si}), wiek biomasy (SRT) i inne. Przykładem odpowiedzi (zmiennych zależnych) mogą być: wydajność procesu usuwania zanieczyszczeń ze ścieków (c), efektywność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków (E), stężenie biomasy określonego typu w reaktorze (X_l) i inne.

5.5.2. Rodzaje metod statystycznych wykorzystywanych w RSM

Metodyka modelowania przestrzeni odpowiedzi (RSM) polega na zastosowaniu kilku metod statystycznych w celu wyprowadzenia empirycznego modelu matematycznego określonego układu (modelu przestrzeni odpowiedzi, RSM), następnie jego walidację i zastosowanie do określonego celu. Jest ona szczególnie użyteczna do analizy złożonych układów fizyczno-chemiczno-biochemicznych, których stan jest uzależniony od wielu czynników mogących wykazywać współdziałania (interakcje) wzmacniające (multiplikujące) ich wpływ na stan układu i których wypadkowy wpływ na stan układu jest trudny do przewidzenia. Typy metod statystycznych stosowanych do RSM obejmują:

- metody statystycznego planowania eksperymentów (DoE),
- metodę regresji wielokrotnej w celu wyprowadzenia modelu matematycznego RSM,
- metody statystyczne oceny modelu RSM (istotności czynników, istotności interakcji pomiędzy czynnikami, ogólnej poprawności modelu – poprawności estymacji zmiennych zależnych),
- metody statystyczne optymalizacyjne (Nair i in., 2014, Harańczyk, 2009; StatSoft, 2011).

Metody statystycznego planowania eksperymentów (DoE) stosowane w RSM

Do najczęściej stosowanych metod planowania eksperymentów wykorzystywanych do RSM należą różne rodzaje trójwartościowych planów frakcyjnych ze względu na to, że umożliwiają analizę czynników, które przybierają więcej niż dwie wartości. Umożliwia to estymację efektów (wpływu wartości czynników na wartość odpowiedzi) liniowych, kwadratowych (nieliniowych) oraz analizy optymalizacyjne. Przykłady metod planowania eksperymentów (DoE) stosowanych do modelowania przestrzeni odpowiedzi (RSM) (Nair i in., 2014; StatSoft, 2011):

- pełny, trójwartościowy plan frakcyjny (wymagana liczba eksperymentów: 3^n , n – liczba analizowanych czynników),
- metoda Box-Behnken (BBD) (wymagana liczba eksperymentów: $2n(n-1) + c_p$, c_p – liczba powtórzeń w punkcie centralnym),
- metoda centralnego planu kompozycyjnego (Box-Wilson) (CCD) (wymagana liczba eksperymentów: $2^n + 2n + c_p$).

Wynika z tego, że użycie metody Box-Behnken oraz centralnego planu kompozycyjnego (CCD) umożliwia redukcję liczby koniecznych do przeprowadzenia eksperymentów, aby wyprowadzić model RSM, a zatem umożliwia zwiększenie efektywności ekonomicznej prac badawczych. Obydwie metody (BBD i CCD) ułatwiają ekonomiczne planowanie prac eksperymentalnych z względnie dużą liczbą

czynników (zmiennych niezależnych). Z tego powodu są one najczęściej wykorzystywane w modelowaniu przestrzeni odpowiedzi (RSM). W metodzie Box-Benken pomija się eksperymenty przy jednoczesnych skrajnych wartościach (-1 lub $+1$) wszystkich czynników, dlatego może być użyteczna, gdy testy w tych regionach są niemożliwe ze względów ekonomicznych lub praktycznych. Z tego powodu metoda ta jest popularna w badaniach przemysłowych (Nair i in., 2014).

W każdej z wymienionych metod DoE wartości analizowanych czynników (zmiennych niezależnych) przyjmują trzy wartości (poziomy): minimalny (-1), maksymalny ($+1$) oraz środkowy (0). Wartości czynników, wykorzystywane przy statystycznym wyprowadzeniu modelu RSM (metodą regresji), są zatem znormalizowane (kodowe) i wynoszą: -1 , 0 , $+1$. Oczywiście rzeczywiste wartości czynników różnią się od nich, ponadto mogą mieć różne rzędy wielkości. Dlatego kodowanie wartości zmiennych niezależnych (czynników) zapewnia równoważną analizę wpływu ich zmienności na wartość odpowiedzi (zmienną zależną) (Nair i in., 2014). Wybór zakresu wartości czynnika wpływa na dokładność opisu układu przez wyprowadzony model RSM, dlatego potrzebna jest wstępna wiedza dotycząca badanego układu, aby doświadczenie zostało zaplanowane poprawnie i przyniosło zamierzony wynik – pozwoliło na wyprowadzenie poprawnie opisującego dany układ modelu matematycznego (Nair i in., 2014).

Ogólne równanie modelu matematycznego RSM

Modele RSM mają z reguły postać wielomianu drugiego stopnia n -zmiennych o ogólnej postaci (Nair i in., 2014):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \varepsilon \quad (5.34)$$

gdzie:

- Y_i – wartość zmiennej zależnej,
- X_i – wartość zmiennej niezależnej ($i = 1, \dots, n$),
- b_0 – wyraz wolny (stała),
- b_i – wartość współczynników opisujących efekty liniowe ($i = 1, \dots, n$),
- b_{ii} – wartość współczynników określających efekty kwadratowe ($i = 1, \dots, n$),
- b_{ij} – wartość współczynników związanych z wystąpieniem interakcji ($i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, n$),
- ε – wartość reszt związana ze niepewnością wyników eksperymentu.

Wartości współczynników b powyższego równania estymuje się z wykorzystaniem metody regresji wielokrotnej.

Statystyki stosowane do walidacji modelu RSM

Kolejnym etapem rozwoju modelu RSM jest sprawdzenie, czy poprawnie estymuje wartości odpowiedzi (zmienną zależną) w funkcji zmian czynników (zmiennych

niezależnych), czyli walidacja modelu RSM. Wykorzystuje się do tego analizy statystyczne:

- zbadanie normalności rozkładu reszt (różnic pomiędzy wartością pomiarową i estymowaną z modelu). Normalność reszt jest warunkiem stosowania dalszej analizy statystycznej, w tym ANOVA do oceny modelu RSM,
- zbadanie jakości dopasowania modelu do danych eksperymentalnych, statystyki: R^2 , $\text{Adj-}R^2$, Q^2 , analiza ogólnej zgodności dopasowania modelu RSM, istotność p statystyki F dla regresji (dla modelu RSM), brak istotności p parametru LOF dla regresji (braku dopasowania) (patrz tabela 8.4),
- zbadanie istotności współczynników b modelu RSM,
- ocena wykresu przewidywanych względem obserwowanych (zmierzonych) wartości zmiennej zależnej (odpowiedzi) (Nair i in., 2014; StatSoft, 2011).

W przypadku braku istotności współczynników b modelu dla danego efektu (liniowego, kwadratowego, interakcyjnego) eliminuje się go z modelu i powtarza walidację modelu, oceniając ponownie wyżej wymienione parametry (Nair i in., 2014; StatSoft, 2011).

Graficzne przedstawienie modelu RSM

W celu graficznego przedstawienia modelu RSM, pomocnego do zrozumienia charakteru zmian odpowiedzi układu przy różnych wartościach analizowanych czynników, wykreśla się zazwyczaj trójwymiarowe (przestrzenne) wykresy dobrze ilustrujące wyznaczoną przestrzeń odpowiedzi lub w dwuwymiarowe wykresy warstwiczne (Nair i in., 2014; StatSoft, 2011).

Optymalizacja z wykorzystaniem RSM

Korzystając z wyprowadzonego modelu przestrzeni odpowiedzi (RSM), stosując metody optymalizacyjne, możliwe jest określenie wartości wielu czynników, przy których spełnione zostają kryteria dotyczące wartości zmiennej zależnej (pożądana wartość lub przedział pożądanego wartości). Dzięki temu możliwe jest określenie warunków pożądanego stanu analizowanego układu. Najczęściej do tego celu stosuje się metodę opracowaną przez Derringer i Suich (1980), której podstawą jest wyprowadzenie i analiza tak zwanej funkcji użyteczności (ang. *desirability function*) (Harańczyk, 2009; Nair i in., 2014)).

5.5.3. Programy komputerowe stosowane do RSM

Metodykę modelowania przestrzeni odpowiedzi stosuje się w praktyce z wykorzystaniem programów komputerowych, takich jak Statistica (StatSoft®) czy Modde® (Sartorius) (Harańczyk, 2009; Trojanowicz i Plaza, 2021). Narzędzia obliczeniowe tam udostępnione umożliwiają kompleksową realizację procedury RSM od plano-

wania eksperymentu, przez estymację współczynników równania kwadratowego RSM na podstawie wprowadzonych danych z badań empirycznych, statystyczną analizę walidacyjną, graficzne przedstawienie wyników modelowania, jak również optymalizację wartości czynników.

Część trzecia

BADANIA WŁASNE

6. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU CZĘŚCIOWEJ NITRYTACJI/ANAMMOX (PN/A) W HYBRYDOWYM BIOREAKTORZE IFAS

6.1. Cel i metodyka opracowania modelu procesu PN/A dla głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS

Struktura modelu procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) w hybrydowym bioreaktorze IFAS, wykorzystanego w prezentowanych badaniach, była spójna z rozszerzeniem modelu procesu PN/A zaproponowanym przez Trojanowicz i in. (2019) dla bioreaktorów typu złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem (ang. *moving bed biofilm reactor* – MBBR). Podstawą przywołanego rozwinięcia modelu był model matematyczny procesu PN/A opracowany przez Van Hulle (2005), wyprowadzony z modelu osadu czynnego ASM1 (ang. *activated sludge model* – ASM1).

Równania matematyczne opisujące kinetykę przemian substratów przez biomasę na poziomie komórkowym wraz z odpowiednimi współczynnikami stechiometrycznymi i innymi parametrami modelu, wiążącymi rozpatrywane procesy ze stężeniami substratów i produktów przemian biochemicznych, stężeniami biomasy autotroficznej i heterotroficznej oraz zawiesin inertnych w bioreaktorze, objęły dwie formy wzrostu biomasy w bioreaktorze: błonę biologiczną oraz osad czynny. Następnie wszystkie składowe modelu zostały wprowadzone do programu komputerowego Aquasim 2.1f (EAWAG, Szwajcaria) (Reichert, 1994; Reichert, 1995). Na bazie zaimplementowanej w programie komputerowym struktury modelu PN/A, z wykorzystaniem modelu błony biologicznej (Wanner i Reichert, 1996) oraz innych narzędzi dostępnych w programie komputerowym Aquasim (rozdział 5.2), zbudowano model matematyczny bioreaktora hybrydowego IFAS. Model ten następnie skalibrowano i zwalidowano z użyciem danych doświadczalnych, pochodzących z pilotowego bioreaktora IFAS do autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków. Po etapie walidacji modelu został on wykorzystany do numerycznych badań optymalizacyjnych wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A głównego strumienia ścieków, w reaktorze IFAS, z zastosowaniem statystycznych metod planowania badań (ang. *design of experiments* – DoE) oraz modelowania przestrzeni odpowiedzi (ang. *response surface modeling* – RSM).

6.2. Selekcja parametrów modelu PN/A głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS

Wybór parametrów modelu procesu PN/A dotyczył przede wszystkim substratów i inhibitorów procesu częściowej nitrytacji i anammox. Uwzględniono przy tym nie tylko ich rodzaj, ale również formę występowania w roztworach wodnych w określonych warunkach fizyczno-chemicznych. Po selekcji substratów i inhibitorów zdefiniowano zakres właściwych im parametrów kinetycznych oraz stechiometrycznych w odniesieniu do rodzajów procesów przemian substratów w produkty i przyrostu biomasy oraz sposobu matematycznego wyrażenia ich kinetyki w analizowanym systemie.

Substratem wykorzystywanym przez bakterie AOB był azot w formie wolnego amoniaku (S_{NH_3}) zamiast jonów amonowych czy też całkowitego azotu amonowego (ang. *total ammonium nitrogen* – TAN). Podobnie do obliczenia szybkości wzrostu bakterii utleniających azot azotynowy (NOB) wykorzystywano wartości stężenia azotu w formie wolnego kwasu azotawego (S_{HNO_2}) w miejsce azotu azotynowego. Jednakże w przypadku bakterii anammox (AnAOB) to całkowity azot amonowy oraz całkowity azot azotynowy przyjęto jako podstawę, względem której obliczano kinetykę przyrostu biomasy i przemian substratów w procesie anammox. Stechiometria przemian biochemicznych była wyrażona w odniesieniu do odpowiednich dla danego procesu stężeń substratów: całkowitego azotu amonowego (S_{TAN}), całkowitego azotu azotynowego (S_{TNO_2}), azotu azotanowego (S_{NO_3}), azotu cząsteczkowego/gazowego (S_{N_2}) i zasadowości (S_{ALK}). Tlen (S_{O_2}) był akceptorem elektronów przy wzroście bakterii AOB i NOB. Zasadowość w modelu była miarą stężenia nieorganicznych związków węgla, jednego z podstawowych substratów potrzebnych do przyrostu biomasy autotroficznej i była wyrażana w molach HCO_3^- na metr sześcienny. Uwzględniono jej ograniczający wpływ na szybkość przyrostu biomasy AOB i AnAOB. Inhibitorami przyrostu zarówno biomasy AOB, jak i NOB był również wolny amoniak (S_{NH_3}) i wolny kwas azotawy (S_{HNO_2}). W przypadku bakterii anammox podstawowymi inhibitorami wzrostu był tlen (S_{O_2}) oraz wolny kwas azotawy (S_{HNO_2}).

Stężenia azotu w formie wolnego amoniaku i wolnego kwasu azotawego w bioreaktorze obliczane były jako funkcja temperatury (T), odczynu pH oraz odpowiednio stężenia całkowitego azotu amonowego i całkowitego azotu azotynowego (S_{TAN} , S_{TNO_2}). Obliczano je zgodnie z modelem Anthonisen i in. (1976) (w odniesieniu do stanów równowagi chemicznej wymienionych form azotu w roztworach wodnych) (rozdział 3.1.1). Z tego względu zarówno temperatura (T), jak i odczyn pH stały się ważnymi parametrami modelu wpływającymi na stężenia substratów i inhibitorów procesów częściowej nitrytacji i anammox. Należy przy tym zaznaczyć, że wartość pH nie była szacowana, ale stanowiła parametr wejściowy, użyty do symulacji badanego układu o wartości znanej *a priori*.

Wzrost i obumieranie biomasy heterotroficznej (H) był modelowany w odniesieniu do stężenia łatwo rozkładalnego biologicznie substratu organicznego (S_s) i tlenu (S_{O_2}). W modelu uwzględniono również proces przemiany trudno rozkładalnej biologicznie materii organicznej (X_s), na drodze hydrolizy, do jej łatwo rozkładalnej frakcji S_s . Wolno rozkładalny substrat organiczny oraz frakcja inerta materii organicznej (X_1) były pochodnymi procesu obumierania (oddychania endogenne) biomasy.

Założono, że szybkość przyrostu biomasy heterotroficznej w warunkach anoksyicznych jest niższa niż w warunkach tlenowych. Z tego powodu do równań matematycznych opisujących dwustopniową denitryfikację dodano współczynnik redukcyjny (η).

Obumieranie (oddychanie endogenne) biomasy wyrażono z użyciem parametrów kinetycznych i równań matematycznych spójnych z modelem ASM1 (ang. *activated sludge model 1*).

Wartość współczynników kinetycznych (maksymalna, właściwa szybkość wzrostu i stała obumierania) była funkcją temperatury (T). Zależność tę wyrażono równaniami zgodnymi z teorią wpływu temperatury na szybkość reakcji chemicznych Arrheniusa (rozdział 3.2.2).

Ponieważ w modelu bioreaktora IFAS wykorzystano model błony biologicznej, konieczne było uwzględnienie stałych dyfuzji dla substratów i inhibitorów. Niezbędne było również określenie początkowej ilości poszczególnych grup biomasy w błonie biologicznej i osadzie czynnym poprzez określenie wartości współczynników frakcji poszczególnych grup bakterii w biomacie.

6.3. Struktura modelu PN/A głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS

Bazując na wcześniejszych doświadczeniach w modelowaniu matematycznym procesu autotroficznej deamonifikacji cieczy osadowych oraz ścieków głównego strumienia (Trojanowicz i in., 2019) założono, że model procesu PN/A w hybrydowym reaktorze biologicznym typu IFAS powinien uwzględniać następujące procesy:

- dwustopniową nitryfikację, składającą się z procesów nitrytacji i nitratacji,
- proces anammox,
- proces utleniania rozpuszczonej materii organicznej w warunkach tlenowych i anoksyicznych przez biomasę heterotroficzną,
- hydrolizę trudno rozkładalnej materii organicznej (w formie zawiesin).

Równania kinetyczne wzrostu poszczególnych grup biomasy oparte były na modelu Monoda.

Ponadto opisane modele procesów zachodzących na poziomie komórkowym musiały zostać powiązane z modelami osadu czynnego i błony biologicznej (opisują-

cymi m.in. wpływ ograniczeń w transporcie masy substratów i produktów w błonie biologicznej na szybkość przemian substratów), a także z modelem hydraulicznym bioreaktora i osadnika wtórnego.

Tabela 6.1

Równania kinetyczne modelu procesu częściowej nitryfikacji/anammox (PN/A) w hybrydowym bioreaktorze IFAS*

Proces		Równanie kinetyczne	Ref.
Nitryfikacja – pierwszy etap: nitryfikacja (X_{AOB})			
1	Wzrost r_{AOB}	$\mu_{\max AOB} \cdot X_{AOB} \cdot \frac{S_{NH_3}}{K_{NH_3}^{AOB} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK}^{AOB} + S_{ALK}} \cdot e^{\left(\frac{-S_{NH_3}}{K_{I,NH_3}^{AOB}}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-S_{HNO_2}}{K_{I,HNO_2}^{AOB}}\right)}$	Model własny
2	Resp.e. $r_{D,AOB}$	$b_{AOB} \cdot X_{AOB}$	
Nitryfikacja – drugi etap: nitratacja (X_{NOB})			
3	Wzrost r_{NOB}	$\mu_{\max NOB} \cdot X_{NOB} \cdot \frac{S_{HNO_2}}{K_{HNO_2}^{NOB} + S_{HNO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{NOB} + S_{O_2}} \cdot e^{\left(\frac{-S_{HNO_2}}{K_{I,HNO_2}^{NOB}}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-S_{NH_3}}{K_{I,NH_3}^{NOB}}\right)}$	Model własny
4	Resp.e. $r_{D,NOB}$	$b_{NOB} \cdot X_{NOB}$	
Anammox (X_{AN})			
5	Wzrost r_{AN}	$\mu_{\max AN} \cdot X_{AN} \cdot \frac{S_{TNO_2}}{K_{TNO_2}^{AN} + S_{TNO_2}} \cdot \frac{S_{TAN}}{K_{TAN}^{AN} + S_{TAN}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK}^{AN} + S_{ALK}} \cdot e^{\left(\frac{-S_{O_2}}{K_{I,O_2}^{AN}}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-S_{NH_3}}{K_{I,NH_3}^{AN}}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-S_{HNO_2}}{K_{I,HNO_2}^{AN}}\right)}$	Model własny
6	Resp.e. $r_{D,AN}$	$b_{AN} \cdot X_{AN}$	
Wzrost biomasy heterotroficznej (X_H)			
7	Wzrost r_H	$\mu_{\max H} \cdot X_H \cdot \frac{S_S}{K_S^H + S_S} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^H + S_{O_2}}$	[1]
8	Resp.e. $r_{D,H}$	$b_H \cdot X_H$	

Denitryfikacja – wzrost heterotrofów (X_H) z udziałem azotu azotynowego (S_{TNO_2})			
9	Wzrost r_{DN,NO_2}	$\eta_{TNO_2} \cdot \mu_{maxH} \cdot X_H \cdot \frac{S_{TNO_2}}{K_{TNO_2}^H + S_{TNO_2}} \cdot \frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{TNO_2}}{S_{TNO_2} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_S}{K_S^H + S_S}$	[1]
Denitryfikacja – wzrost heterotrofów (X_H) z udziałem azotu azotanowego (S_{TNO_3})			
10	Wzrost r_{DN,NO_3}	$\eta_{NO_3} \cdot \mu_{maxH} \cdot X_H \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3}^H + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{O_2}^H}{K_{O_2}^H + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_3} + S_{TNO_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S^H + S_S}$	[1]
Hydroliza			
11	r_{XH}	$z_{XS} \cdot z_{SO} \cdot X_H \cdot k_H \cdot \frac{S_{XS}}{K_{XS}^H + S_{XS}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^H + S_{O_2}}$	[1]
Napowietrzanie			
12	AER	$(S_{Ob} - S_O) \cdot K_1 a$	[1]
Usuwanie osadu czynnego z systemu			
13	SREM	$\frac{1}{SRT}$	Model własny

[1] Van Hulle i in. (2005)

$z_i^i = z_{XS} = z_{SO} = 1/(1 + e^{-200 \cdot Si+4}) + 10^{-12}$ – funkcja „przełączająca” zaadaptowana z modelu de Kreuk i in. (2007), która „wylacza” proces hydrolizy, w przypadku ujemnych wartości stężenia jednego z substratów Si (tlenu rozpuszczonego (S_O) lub materii organicznej w formie zawiesiny (X_S))

* Równania kinetyczne wykorzystano zarówno do opisu procesów związanych z biomasą rozwijającą się w formie błony biologicznej, jak i osadu czynnego. Każdy rodzaj biomasy miał swój niezależny zestaw równań w celu oddzielenia procesów zachodzących w różnych formach biomasy od siebie. W praktyce sprowadziło się to do nadania innych symboli zmiennych stanu wyrażających różne grupy biomasy (X_i) dla osadu czynnego i błony biologicznej oraz powiązaniu z modelami hydraulicznymi innych „przedziałów” bioreaktora.

Do cech wyróżniających zastosowany model matematyczny procesu PN/A można zaliczyć:

- uwzględnienie inhibicji wolnym amoniakiem (S_{NH_3}) i wolnym kwasem azotowym (S_{HNO_2}) zarówno biomasy utleniającej azot amonowy (AOB), jak i azot azotynowy (NOB),
- uwzględnienie inhibicji przyrostu biomasy anammox (AnAOB) przez rozpuszczony tlen (S_{O_2}), wolny amoniak (S_{NH_3}) oraz wolny kwas azotawy (S_{HNO_2}),
- wpływ na kinetykę wzrostu biomasy AOB i AnAOB stężenia węgla nieorganicznego (wyrażanego jako zasadowość w jednostkach stężenia molowego jonów wodorowęglanowych),

- wzięcie pod uwagę efektu, jaki ma odczyn pH i temperatura (T) na szybkość wzrostu biomasy AOB, NOB i AnAOB. W przypadku temperatury jest to zarówno wpływ bezpośredni na wartości maksymalnej, właściwej szybkości wzrostu, jak i pośredni poprzez interakcję z odczynem pH. W przypadku odczynu pH wpływ tego czynnika na szybkość przyrostu biomasy autotroficznej był pośredni, ponieważ wspólnie z temperaturą wpływa on na stężenia głównych substratów, a zarazem głównych inhibitorów procesu częściowej nitracji i anammox, którymi są wolny amoniak (S_{NH_3}) i wolny kwas azotowy (S_{HNO_2}),
- wyrażenie inhibicji w formie eksponencjalnej – z użyciem modelu Aiba-Edwards (1970), co było uzasadnione wynikami badań przedstawionymi wcześniej przez Cema i in. (2013) (rozdział 5.1).

Kompletna struktura modelu, zawierająca wszystkie równania kinetyczne oraz stechiometrię analizowanych procesów została przedstawiona powyżej w tabeli 6.1 oraz 6.2.

6.4. Implementacja modelu PN/A w programie komputerowym Aquasim

Wszystkie opisane powyżej procesy wyrażone w formie odpowiednich równań matematycznych (tabela 6.1 i 6.2) zostały powiązane z modelem bioreaktora pracującego w technologii złoża biologicznego oraz modelami błony biologicznej i osadu czynnego w programie komputerowym Aquasim 2.1f. Symulacja złóż biologicznych jest realizowana w programie Aquasim z użyciem zaawansowanego, jednowymiarowego, rozwiązywanego numerycznie modelu błony biologicznej, opracowanego przez Wanner i Reichert (1996). Jego szczegółowy opis znajduje się w opublikowanych artykułach i raportach naukowych (Wanner i Reichert, 1995; Wanner i in., 2006). Reaktor biologiczny był modelowany jako system z pełnym wymieszaniem, stałą objętością (spójna z objętością pilotowego bioreaktora IFAS będącego obiektem badań). Powierzchnia błony biologicznej była równa całkowitej powierzchni właściwej nośników błony biologicznej w pilotowym bioreaktorze IFAS (40 m²). Napowietrzanie było zdefiniowane jako dynamiczny proces zgodnie z formułą przedstawioną w tabeli 6.1. Parametry wejściowe użyte do symulacji: wartości objętościowego natężenia przepływu ścieków dopływających do bioreaktora; stężenie azotu amonowego; azotynowego; azotanowego; wodorowęglanów; wartość odczynu pH oraz temperatury w ściekach dopływających do bioreaktora pochodziły z pomiarów prowadzonych online w bioreaktorze oraz w laboratorium. Było one wprowadzane do programu komputerowego Aquasim w formie plików danych jako tak zwane „*real list variables*”. Założono stały przyrost błony biologicznej, a jej grubość uzależniona była od szybkości procesów wzrostu i respiracji endogennej mikro-

organizmów błony biologicznej. Grubość warstwy granicznej woda/błona biologiczna wynosiła $1 \cdot 10^{-4}$ m. Opór transportu masy w warstwie granicznej zdefiniowano jako: LL/Di , gdzie Di jest stałą dyfuzji danego rozpuszczonego w fazie wodnej substratu i . Wartości parametrów i czynników modelu wykorzystanych do jego kalibracji przedstawiono w tabelach 7.2 i 7.3.

Dzięki wykorzystaniu w programie Aquasim właściwości modelu złoża biologicznego „*Particulate Variables*” istniała możliwość zdefiniowania obok frakcji biomasy rozwijającej się w formie błony biologicznej, również poszczególnych grup biomasy autotroficznej i heterotroficznej rozwijającej się w fazie wodnej bioreaktora (ang. *bulk liquid*). Następnie w opcjach programu Aquasim „*Initial Conditions*” określono początkowe stężenia poszczególnych frakcji biomasy w błonie biologicznej (ang. *biofilm matrix*) oraz rozproszonej w fazie wodnej (ang. *bulk volume*) w formie osadu czynnego. W wyniku tego istniała możliwość aktywacji procesów odnoszących się do błony biologicznej i osadu czynnego (tabela 6.1) w tym samym systemie. Dzięki temu prostemu zabiegowi zrekonfigurowano model bioreaktora typu MBBR (Trojanowicz i in., 2019) do modelu bioreaktora hybrydowego IFAS.

Osadnik wtórny symulowano w programie Aquasim z wykorzystaniem modelu zbiornika o pełnym wymieszaniu „*Mixed Reactor Compartment*”, o stałej objętości. W osadniku wtórnym dezaktywowano procesy wzrostu i obumierania biomasy, a zatem również procesy przemian substratów reakcji biochemicznych w produkty. W celu modelowania przepływu strumieni masy produktów przemian biochemicznych (azotu amonowego, azotynowego, azotanowego, materii organicznej, wodorowęglanów) oraz osadu czynnego (z podziałem na frakcje biomasy: autotroficznej, heterotroficznej, zawiesiny inertnej), pomiędzy reaktorem biologicznym a osadnikiem wtórnym, użyto opcji łącznik adwekcyjny (ang. *advective link*). Aby symulować zawracany ładunek wymienionych wcześniej substancji rozpuszczonych z osadnika wtórnego do bioreaktora, używano opcji rozwidlenie (ang. *bifurcation*) oraz formuły: „ $Q_{rec} \cdot Si$ ”, gdzie „ Q_{rec} ” jest objętościowym natężeniem przepływu ścieków recyrkulowanych z osadnika wtórnego do bioreaktora, a „ Si ” stężeniem substancji rozpuszczonej „ i ” w recyrkulacji (obliczonym przez model matematyczny procesu PN/A). Ponieważ stopień recyrkulacji zewnętrznej wynosił 100%, wartość „ Q_{rec} ” zdefiniowano jako: „ $1 \cdot Qin$ ”, gdzie „ Qin ” oznacza objętościowe natężenie ścieków dopływających do bioreaktora. Ładunek frakcji „ i ” biomasy „ Xi ” zawracany z osadnika wtórnego do bioreaktora określono jako: „ $Q \cdot Xi$ ”, gdzie Q jest symbolem reprezentującym zmienną programu Aquasim: „*Discharge*” (odnoszący się do wypadkowego objętościowego natężenia przepływu przez reaktor biologiczny lub łącznik adwekcyjny). Oznaczało to, że przyjmowano całkowity powrót masy osadu czynnego z osadnika wtórnego do bioreaktora, natomiast jego usuwany z systemu ładunek definiowano jako dynamiczny proces „*SREM*” zachodzący w bioreaktorze z szybkością „ $1/WO$ ”, gdzie „ WO ” był założoną wartością wieku osadu czynnego.

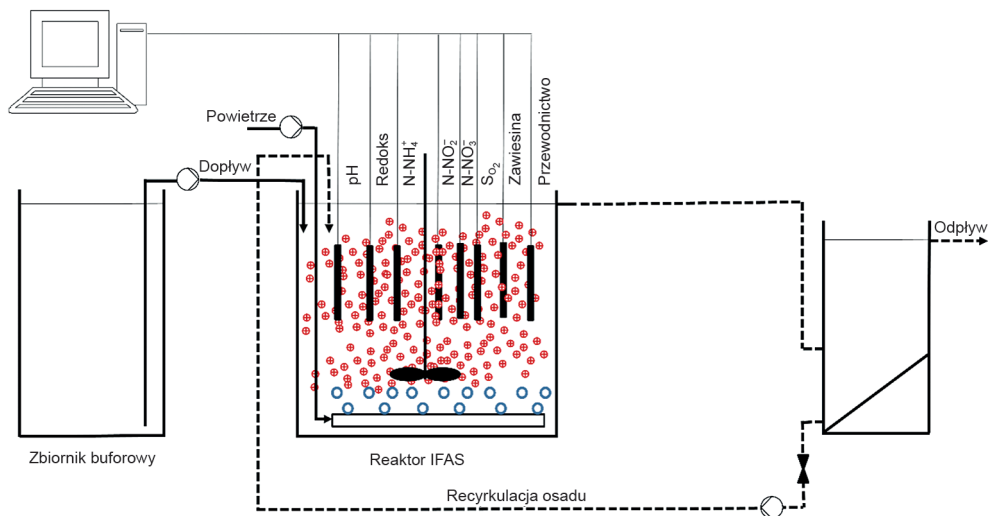
7. KALIBRACJA I WALIDACJA MODELU MATEMATYCZNEGO PROCESU PN/A Z WYKORZYSTANIEM DANYCH EMPIRYCZNYCH

7.1. Metodyka badań

7.1.1. Charakterystyka obiektu badań

Obiektem badań był pilotowy system do autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków z bioreaktorem hybrydowym typu „zintegrowane złożo biologiczne z ruchomym wypełnieniem – osad czynny” (IFAS – ang. *Integrated Fixed Film Activated Sludge*).

Badania empiryczne, których wyniki wykorzystano do kalibracji i walidacji modelu matematycznego procesu częściowej nitrytacji i anammox (PN/A) zostały wykonane w stacji badawczej “Hammarby Sjöstadswerk – facility” – Sztokholm, Szwecja. Przepływowy bioreaktor o pełnym wymieszaniu będący obiektem badań stanowił prostopadłościenny zbiornik, wykonany z tworzywa sztucznego o pojemności 0,2 m³, wyposażony w drobnopęcherzykowy system napowietrzania oraz mieszadło mechaniczne o osi pionowej (Nord, 63L/4, P = 0,18 kW). Komorę reaktora wypełniono do około 40% objętości nośnikami błony biologicznej o powierzchni właściwej 500 m²/m³ (Kaldness rings 500, AnoxKTM3). W bioreaktorze zainstalowano sondy pomiarowe online do pomiaru wartości: stężenia tlenu rozpuszczonego (O2X, Cerlic, Sweden), odczynu pH (pHX, Cerlic, Sweden) oraz potencjału redoks (ReX, Cerlic, Sweden) sprzężone z uniwersalnymi przetwornikami i sterownikami (BB2 controlbox, Cerlic, Sweden) typu PID (ang. *proportional integral derivative controller*); temperatury i przewodności elektrolitycznej (Dr Lange, Analon Cond 10), stężenia zawiesiny; stężenia azotu amonowego i azotanowego (AmmoLyt 700 IQ and NitraLyt 700 IQ, zakres pomiarowy od 0,1 do 100,0 mgN/l i precyzji 0,1 mgN/l, WTW, Germany), połączone z przetwornikami i sterownikami PID (DIQ/S 182, WTW-Xylem, Germany). Zadana wartość temperatury w bioreaktorze była utrzymywana z użyciem grzałki elektrycznej oraz chłodnicy prętowej sprzężonych z przetwornikami PID. Stężeniem tlenu rozpuszczonego sterowano za pośrednictwem sterownika PID oraz elektrozaworu proporcjonalnego zainstalowanego na przewodach dostarczanego do reaktora sprężonego powietrza. Dane pomiarowe z zainstalowanych czujników były rejestrowane i przechowywane w systemie akwizycji danych (Cactus, Uniview 9.01) (patrz il. 7.1).



Il. 7.1. Schemat bioreaktora hybrydowego IFAS w stacji badawczej Hammarby Sjöstadsværk

Dopływ do bioreaktora stanowiły ścieki miejskie (z oczyszczalni ścieków Henriksdal – Sztokholm, Szwecja), wstępnie oczyszczone mechanicznie (kraty, piaskowniki i osadniki wstępne), których część strumienia (około 24 m³/d) przekierowano i dalej oczyszczano biologicznie, w zakresie beztlenowego usuwania materii organicznej w bioreaktorze typu UASB (ang. *upflow anaerobic sludge blanket*) o objętości 6,2 m³. Z wydzielonej części strumienia ścieków oczyszczonych w bioreaktorze UASB usuwano zawiesiny w procesie filtracji z użyciem filtrów o średnicy porów 20 μm i gromadzono w stalowym zbiorniku buforowym o pojemności 2 m³, wyposażonym w mieszadło mechaniczne. Z niego ścieki były przetłaczane do pilotowego bioreaktora IFAS z użyciem pompy perystaltycznej (530 process pump, Watson-Marlow, UK). Biomasa w formie zawiesiny wymywanej z systemu hybrydowego (osad czynny oraz oderwane fragmenty błony biologicznej) była oddzielana od oczyszczonych ścieków w cylindrycznym osadniku wtórnym o pojemności 0,2 m³ i częściowo recykulowana do komory bioreaktora IFAS.

7.1.2. Analizy fizyczne i chemiczne

Nieorganiczne formy azotu: azot amonowy (N-NH₄), azot azotynowy (N-NO₂), azot azotanowy (N-NO₃) oraz azot ogólny (TN), chemiczne zapotrzebowania na tlen (ChZT) i zasadowość ścieków (ALK) oznaczano za pomocą metod spektrofotometrycznych (testy kuwetowe Dr Lange/Xylem; LCK – 302, 303, 338, 339, 340, 342, 362, 614) z użyciem spektrofotometru Xion 500 (Hach Lange). Próby badanych ścieków przeznaczone do analiz fizyczno-chemicznych stanowiły próby chwilowe, pobierane z przewodu wlotowego oraz z komory bioreaktora IFAS. Pobrane

próbki filtrowano przez filtry o średnicy porów 0,45 μm . Stężenie zawiesin ogólnych oraz organicznych oznaczano zgodnie ze standardowymi metodami (APHA, 1998) po przesączeniu przez papierowe filtry o średnicy porów 1,6 μm (Whatman, grade 40).

7.1.3. Testy porcjowe aktywności mikroorganizmów błony biologicznej i osadu czynnego

Aktywność bakterii anammox (ang. *specific anammox activity*, SAA) była oznaczana z użyciem zmodyfikowanej metody rozwiniętej przez Dapena-Mora i in. (2007) oraz Fernandez i in. (2010). W celu oznaczenia aktywności bakterii heterotroficznych, utleniających azot amonowy (ang. *ammonia oxidizing bacteria*, AOB) oraz bakterii utleniających azotyny (ang. *nitrite oxidizing bacteria*, NOB) używany był respirometryczny test prędkości poboru tlenu (ang. *oxygen uptake rate*, OUR) według metody opracowanej przez Surmacz-Górską i in. (1996) oraz Gut i in. (2005), przystosowanej do oznaczania aktywności bakterii rozwijających się w formie błony biologicznej. Jako medium wzrostowe w teście używano zdekantowanych ścieków surowych dopływających do bioreaktora IFAS z dodatkiem roztworu octanu sodu oraz chlorku amonowego w ilości potrzebnej do uzyskania końcowego stężenia octanu sodu oraz azotu amonowego w reaktorze na poziomie odpowiednio około 100 $\text{mgN-NH}_4/\text{l}$ i 169 $\text{mgCH}_3\text{COONa}/\text{l}$.

7.1.4. Metody oceny jakości dopasowania modelu procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS do układu rzeczywistego zastosowane w procesie walidacji

W pierwszym etapie ocenę jakości dopasowania modelu przeprowadzono metodą graficzną. Jej celem była wizualna ocena, czy przedstawione na wykresie wartości analizowanych zmiennych pochodzące z symulacji pokrywają się z wartościami pomiarowymi oraz czy dla wykonanych symulacji dynamicznych odwzorowane są poprawnie przebiegi zmienności analizowanych parametrów w funkcji czasu.

W drugim etapie wartości analizowanych parametrów (zmiennych stanu) zarejestrowanych podczas badań eksperymentalnych i symulacji porównano metodami obliczeniowymi. Jako miarę podobieństwa trendów zmian wartości zmiennych w funkcji czasu wykorzystano współczynnik korelacji Spearmana (R) ze względu na brak normalności rozkładów analizowanych zbiorów danych, co zostało wykazane testem W (Shapiro-Wilka) ($p < 0,05$). Istotność korelacji zweryfikowano dla poziomu istotności 0,05. Wyjątkiem była analiza korelacja dla azotu azotynowego (N-NO_2), dla której rozkład wyników był normalny (niestotny test Shapiro-Wilka, $p < 0,05$) i z tego powodu obliczono współczynnik korelacji Pearsona (R).

W kolejnym kroku sprawdzono jakość dopasowania wyników symulacji do danych eksperymentalnych z uwzględnieniem odległości wartości przewidywanych od wartości rzeczywistych. Wykorzystano do tego celu wskaźnik RMSE „błąd średni kwadratowy” (ang. *root mean squared error*), zdefiniowany jako (Liwarska-Bizukojć, 2014):

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{obs}} - y_i)^2} \quad (7.1)$$

gdzie:

- $y_{i,\text{obs}}$ – wartość pomiarowa (rzeczywista) zmiennej stanu na wyjściu w punkcie i ,
- y_i – przewidywana przez model wartość zmiennej stanu na wyjściu w punkcie i ,
- n – liczba punktów pomiarowych dla zmiennej y .

7.1.5. Kalibracja modelu matematycznego procesu częściowej nitracji/anammox (PN/A) głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS

Wartości parametrów kinetycznych i stechiometrycznych

Większość wartości parametrów kinetycznych, współczynników stechiometrycznych oraz stałych dyfuzji zastosowana do skalibrowania modelu pochodziła z literatury i jest zgodna z wartościami tych samych parametrów używanych do kalibracji modeli osadu czynnego ASM (ang. *activated sludge model*) oraz błon biologicznych (Kaelin i in., 2009; Wanner i in., 2006). Źródłem wartości części parametrów, w szczególności dotyczących maksymalnej szybkości wzrostu oraz stałych inhibicji bakterii utleniających azot (AOB, NOB) oraz bakterii anammox (AnAOB) są niedawno opublikowane naukowe artykuły z tego zakresu (Kimura i in., 2011; Kaelin i in., 2009; Cema i in., 2013; Tora i in., 2010; Guisasola i in., 2007; Hug i in., 2013; Regmi i in., 2014; Wu i in., 2016). Wartość maksymalnej szybkości wzrostu bakterii anammox (μ_{maxAN}) została oszacowana we wcześniejszych badaniach autora (Trojanowicz i in., 2019). Wartości wszystkich przytoczonych tu parametrów, współczynników stechiometrycznych i innych zostały zebrane i przedstawione w tabelach 7.1 i 7.2. Większość z nich była wcześniej zastosowana i pozytywnie zweryfikowana w trakcie kalibracji i walidacji modelu matematycznego procesu częściowej nitracji/anammox w bioreaktorze przepływowym typu złoża biologicznego z ruchomym wypełnieniem MBBR (ang. *moving bed biofilm reactor*) (Trojanowicz i in., 2019). Jedynie wartość stałej nasycenia wolnym amoniakiem dla AOB ($K_{\text{NH}_3,\text{AOB}}$) po wstępnej weryfikacji procesu kalibracyjnego przyjęto za Wu i in. (2016) jako równą 0,02 mgN-NH₃/l, a po kolejnej ocenie poprawności dopasowania wyników modelowania do danych pomiarowych ustalono ostatecznie na poziomie 0,01 mgN-NH₃/l.

Parametry błony biologicznej

Wartości początkowe frakcji bakterii autotroficznych i heterotroficznych w osadzie czynnym ($f_{i,AS}$) zostały oszacowane na potrzeby kalibracji i walidacji modelu na podstawie danych pochodzących z testów aktywności bakterii rozwijających się w bioreaktorze hybrydowym IFAS (Trojanowicz i in., 2022) z użyciem równań 7.2 i 7.3. W trakcie kalibracji wartości te podniesiono o rząd wielkości, przy których uzyskiwano lepsze dopasowania wyników symulacji do wartości eksperymentalnych.

$$f_{i,AS} = r_{N,iA} \cdot \frac{Y_{iA}}{\mu_{\max,iA}} [-] \quad (7.2)$$

$$f_{H,AS} = r_{O_2,H} \cdot \frac{Y_H}{\mu_{\max,H}} [-] \quad (7.3)$$

gdzie:

- $f_{i,AS}$ – frakcja grupy „i” biomasy autotroficznej w osadzie czynnym ($i = AOB, NOB, AnAOB$) [-],
- $r_{N,iA}$ – średnia wartość właściwej prędkości poboru azotu ze ścieków przez grupę „i” biomasy autotroficznej, oznaczona w teście aktywności (OUR) [$gN \cdot g_{s.m.o.}^{-1} \cdot d^{-1}$],
- Y_{iA} – wartość współczynnika wydajności przemian substratu dla grupy „i” biomasy autotroficznej [$gO_2(ChZT-iA)/gN$],
- $\mu_{\max,iA}$ – wartość maksymalnej właściwej szybkości wzrostu grupy „i” biomasy autotroficznej [d^{-1}],
- $f_{H,AS}$ – frakcja grupy „i” biomasy heterotroficznej w osadzie czynnym [-],
- $r_{O_2,H}$ – średnia wartość właściwej prędkości poboru tlenu ze ścieków przez grupę „i” biomasy heterotroficznej, oznaczona w teście aktywności (OUR) [$gO_2 \cdot g_{s.m.o.}^{-1} \cdot d^{-1}$],
- Y_H – wartość współczynnika wydajności przemian substratu dla biomasy heterotroficznej [$gO_2(ChZT-H)/gO_2$],
- $\mu_{\max,H}$ – wartość maksymalnej właściwej szybkości wzrostu biomasy heterotroficznej [d^{-1}].

Wartości początkowe frakcji bakterii autotroficznych i heterotroficznych w błonie biologicznej ($f_{i,BF}$) zostały oszacowane na potrzeby niniejszej kalibracji na podstawie danych pochodzących z analizy względnej ilości wybranych grup bakterii autotroficznych i heterotroficznych, rozwijających się w bioreaktorze autotroficznej deamonifikacji typu MBBR, wykonanych techniką ilościowej reakcji łańcuchowej polimerazy qPCR (ang. *qualitative polymerase chain reaction*) (Persson i in., 2017). Bioreaktor ten zlokalizowany został w tym samym ciągu technologicznym co bioreaktor hybrydowy IFAS, będący obiektem prezentowanych badań.

Początkową grubość błony biologicznej „LF” przyjęto za równą 0,001 m (Cema i in., 2011; Trojanowicz i in., 2019). Wartość stężenia zawiesiny organicznej „rho” (wyrażona w jednostkach ChZT) w błonie biologicznej ustalono na poziomie 40 000 gO₂(ChZT)/m³, która jest spójna z wartościami prezentowanymi w literaturze (Van Hulle i in., 2005; Wanner i in., 2006).

Dla wszystkich testów walidacyjnych wartość stężenia osadu czynnego w bioreaktorze IFAS (X_{AS}) była zgodna z wartościami rejestrowanymi z użyciem sond pomiarowych online zainstalowanych w pilotowym systemie IFAS.

7.1.6. Walidacja modelu matematycznego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS

Model został zweryfikowany na podstawie wyników sześciu dynamicznych symulacji prowadzonych w programie komputerowym Aquasim i porównania wartości wybranych parametrów stanu procesu PN/A przewidywanych przez model z wartościami rzeczywistymi. W pierwszym etapie wykorzystano dane pochodzące z dwóch okresów pracy reaktora oznaczonych jako „IFAS-SBR1” i „IFAS-SBR2”, w których system IFAS uruchomiono w trybie sekwencyjnego reaktora porcjowego. W tym etapie weryfikacji modelu zmieniono wartość stałej nasycenia dla wolnego amoniaku do biomasy AOB ($K_{NH_3}^{AOB}$) z 0,3 do 0,02 (il. 7.2), w celu poprawy dopasowania wartości parametrów wyjściowych z symulacji do wartości pomiarowych tych samych zmiennych wyjściowych. Z tego powodu etap ten należy traktować jako część kalibracji modelu. W kolejnych testach walidacyjnych prowadzono symulacje dynamiczne procesu deamonifikacji głównego strumienia ścieków w bioreaktorze IFAS, pracującym w trybie reaktora przepływowego „IFAS-CFR1-4”, z przerywanym napowietrzaniem (przy różnych wartościach stężenia tlenu rozpuszczonego oraz długościach faz napowietrzania i braku napowietrzania). Wyjściowe wartości symulowanych zmiennych stanu porównano z wartościami obserwowanymi stężenia azotu amonowego i azotanowego, które zmierzono z użyciem sond online (częstotliwość pomiarów: 2 minuty) oraz oznaczono metodą spektrofotometryczną. Zbiory danych wartości parametrów pracy bioreaktora IFAS wykorzystane w trakcie kalibracji modelu były niezależne od danych użytych do jego weryfikacji. Szczegółowy opis każdego z etapów walidacji przedstawiono poniżej.

Dynamiczna walidacja modelu w trybie pracy reaktora porcjowego IFAS-SBR

W pierwszej fazie walidacji wykorzystano dane zarejestrowane przez sondy online podczas pracy pilotowego systemu IFAS przy braku dopływu ścieków do bioreaktora i przy stosunkowo wysokim, początkowym stężeniu azotu amonowego w bioreaktorze wynoszącym około 23 gN/m³ i 28 gN/m³, odpowiednio dla IFAS-SBR1 i IFAS-SBR2. Zastosowano przerywany sposób napowietrzania bioreaktora, z wy-

stępującymi po sobie fazami napowietrzania i braku napowietrzania o długości odpowiednio 10 i 20 minut. Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze w fazie napowietrzania ustalono na poziomie $1,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. W celu przeprowadzenia symulacji dynamicznej procesu PN/A do programu komputerowego Aquasim zaimportowano (w formie pliku tekstowego dzielonego znakami tabulacji, opcja: „*real list variables*”) rzeczywiste wartości następujących parametrów wejściowych: stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze, temperatury oraz stężenia osadu czynnego (po przeliczeniu z jednostek suchej masy zawiesiny wyrażonej w gramach na jednostki ChZT). Wartości zmiennych wyjściowych z symulacji (stężenia azotu amonowego oraz azotanowego) zostały porównane z wartościami zarejestrowanymi w dwuminutowych interwałach przez sondy online zainstalowane w pilotowym bioreaktorze IFAS. Symulacja „IFAS-SBR1” obejmowała około 11 godzin pracy bioreaktora (344 kroki symulacji o długości 0,0014 doby każdy). W przypadku symulacji „IFAS-SBR2” czas pracy bioreaktora objęty analizą wynosił około 19 godzin (571 kroków symulacji o długości 0,0014 doby każdy). W tabeli 7.1 przedstawiono średnie wartości każdego z parametrów wykorzystanego w trakcie walidacji wraz ze współczynnikami zmienności (wartościami odchylenia standardowego) w okresie pracy bioreaktora poddanym analizie.

Dynamiczna walidacja modelu w trybie pracy reaktora przepływowego IFAS-CFR

Drugi etap walidacji związany był z pracą bioreaktora autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków IFAS, pracującego przy ciągłym dopływie ścieków (tryb pracy reaktora przepływowego) i przy stężeniach początkowych azotu amonowego w bioreaktorze, odpowiednio $4,19 \text{ gN}/\text{m}^3$; $5,98 \text{ gN}/\text{m}^3$; $3,89 \text{ gN}/\text{m}^3$; $13,0 \text{ gN}/\text{m}^3$ dla testów oznaczonych jako IFAS-CFR1-4. Bioreaktor był napowietrzany w przerywany sposób z naprzemiennymi fazami napowietrzania i anoksydacyjnymi o długości odpowiednio: 5 i 10 minut (IFAS-CFR-1); 20 i 40 minut (IFAS-CFR-2 i -4) oraz 10 i 20 minut (IFAS-CFR-3). Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze w fazie napowietrzania wynosiło odpowiednio: $1,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (IFAS-CFR-1 i -3); $1,3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (IFAS-CFR-2 i -4). Podobnie jak w pierwszej fazie weryfikacji modelu, symulację dynamiczną procesu PN/A prowadzono z użyciem zaimportowanych do programu komputerowego Aquasim wartości pomiarowych następujących parametrów wejściowych: objętościowego natężenia ścieków na wlocie do bioreaktora, stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze, temperatury oraz stężenia osadu czynnego (po przeliczeniu z jednostek suchej masy zawiesiny wyrażonej w gramach na jednostki ChZT). Wartości zmiennych stanu na wyjściu, przewidywane w trakcie symulacji (stężenia azotu amonowego oraz azotanowego) porównano z wartościami zarejestrowanymi w dwuminutowych interwałach przez sondy online zainstalowane w pilotowym bioreaktorze IFAS. Symulacje IFAS-CFR-1, -2 i -3 obejmowały odpowiednio: 1,7 doby; 3,0 doby i 5,8 doby

pracy bioreaktora (odpowiednio 1243; 2071; 4143 kroki symulacji, każdy o długości 0,0014 doby). W przypadku symulacji IFAS-CFR-4 jej długość obejmowała 31 dni rzeczywistej pracy pilotowego bioreaktora IFAS (19571 kroków symulacji o długości 0,0014 doby). W tabeli 7.1 przedstawiono średnie wartości każdego z parametrów użytego w trakcie walidacji modelu wraz ze współczynnikami zmienności (wartościami odchylenia standardowego) w okresie pracy bioreaktora podanym analizie.

Tabela 7.1

Wartości parametrów wejściowych modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorze hybrydowym IFAS wykorzystane w trakcie walidacji

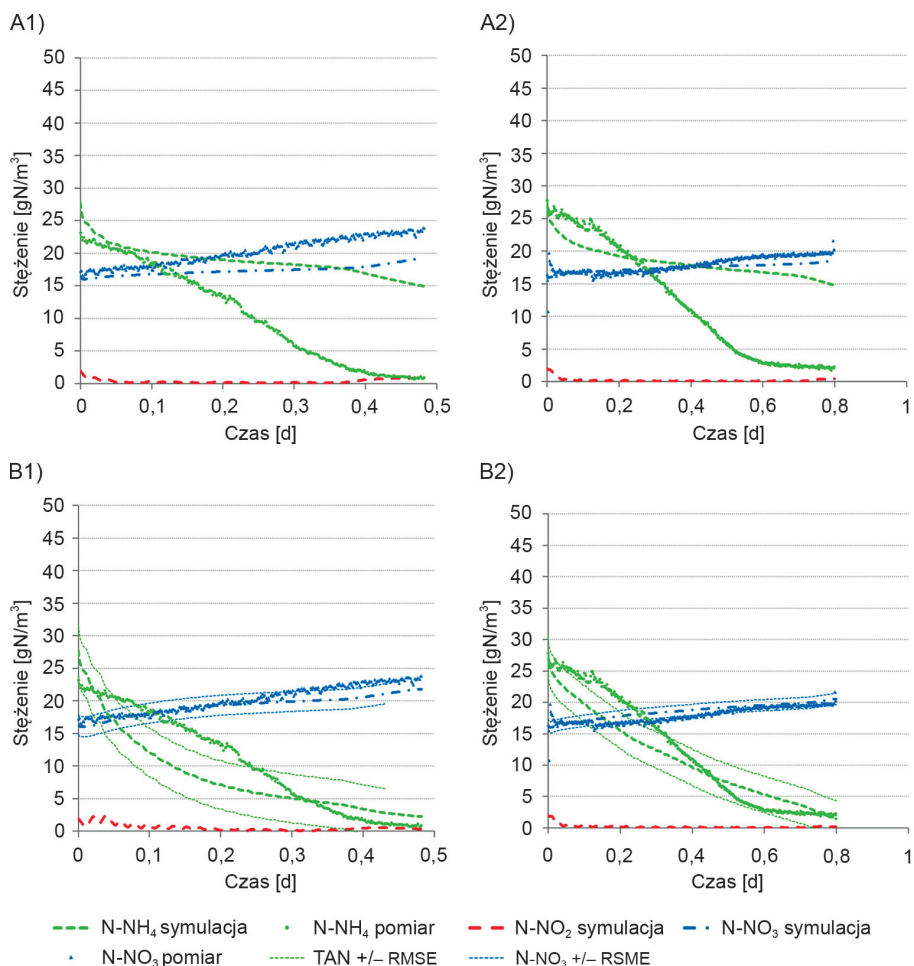
Lp.	Symbol	Q [m ³ /d]	S_{O_2} [gO ₂ /m ³]	T [°C]	pH [-]	X_{AS} [gO ₂ (ChZT)/m ³]	ALK [molHCO ₃ /m ³]	N-NH ₄ ^{wlot} [gN/m ³]	ChZT [gO ₂ /m ³]
1	IFAS-SBR1	0,0000	1,5	20,2 (0,4)	6,9 (-)	1601,6 (175,7)	2,7 (-)	n.d.	n.d.
2	IFAS-SBR2	0,0000	1,5	20,0 (0,0)	6,9 (-)	862,2 (124,1)	2,7 (-)	n.d.	n.d.
3	IFAS-CFR1	0,2016 (0,0000)	1,5	20,0 (0,0)	6,9 (-)	1205,5 (149,2)	6,8 (-)	44,9 (1,4)	55,0 (-)
4	IFAS-CFR2	0,2016 (0,0000)	1,3	21,5 (1,8)	6,9 (-)	1120,5 (245,5)	7,0 (-)	38,7 (6,3)	55,0 (-)
5	IFAS-CFR3	0,1782 (0,0129)	1,5	20,0 (0,0)	6,9 (-)	1431,7 (325,0)	8,0 (-)	47,3 (3,9)	55,0 (-)
6	IFAS-CFR4	0,2808 (0,0294)	1,3	21,2 (1,4)	6,7 (0,2)	1302,3 (502,6)	8,0 (-)	39,5 (7,3)	55,0 (-)

7.2. Wyniki i dyskusja

7.2.1. Wyniki kalibracji modelu matematycznego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) w bioreaktorze IFAS w trybie reaktora porcjowego SBR (IFAS-SBR)

Wyniki symulacji dla dwóch okresów pracy pilotowego bioreaktora IFAS, w których pracował w warunkach braku dopływu ścieków i z początkowym, stosunkowo wysokim stężeniem azotu amonowego w bioreaktorze (IFAS-SBR1 i 2) przedstawiono na il. 7.2. Wszystkie parametry modelu matematycznego (kinetyczne, stechiometryczne i inne) były zgodne z wartościami podanymi w tabeli 7.2 i 7.3. Początkowo wartość stałej nasycenia wolnym amoniakiem dla AOB ($K_{NH_3, AOB}$) przyjęto jako równą 0,3 mgN-NH₃/l, co było zgodne z wcześniejszymi wynikami badań autora (Trojanowicz i in., 2019). Po porównaniu wartości stężeń azotu amonowego (N-NH₄) i azotanowego (N-NO₃) w bioreaktorze przewidywanych przez model z danymi pomiarowymi stwierdzono brak wystarczającej zgodności dla azotu

amonowego. Przebieg zmian stężenia azotu amonowego w funkcji czasu wskazywał na niższą obliczeniową szybkość przemian azotu amonowego przez bakterie AOB w stosunku do wartości rzeczywistych. W związku z tym wartość stałej nasycenia wolnym amoniakiem dla AOB ($K_{\text{NH}_3, \text{AOB}}$) ustalono na poziomie 0,02 mgN-NH₃/l, zgodnie z wartością podaną przez Wu i in. (2016). Następnie powtórzono symulację dynamiczną procesu PN/A i ponownie porównano wyniki symulacji z wartościami stężeń azotu amonowego i azotanowego zarejestrowanymi przez sondy pomiarowe online. Po weryfikacji modelu metodą graficzną i stwierdzeniu wyraźnej poprawy podobieństwa trendów oraz stopnia dopasowania wartości zmiennych stanu przewidzianych przez model do wartości eksperymentalnych obliczono wartości błędu modelu (RMSE) oraz współczynnika korelacji Spearmana (R). Wartości błędu



II. 7.2. Wyniki kalibracji i wstępnej weryfikacji modelu: A1-2) wyniki uzyskane dla $K_{\text{NH}_3, \text{AOB}} = 0,30 \text{ mgN-NH}_3/\text{l}$; B1-2) wyniki uzyskane dla $K_{\text{NH}_3, \text{AOB}} = 0,02 \text{ mgN-NH}_3/\text{l}$

modelu (RMSE) wynosiły 3,7 gN/m³ i 1,5 gN/m³ (IFAS-SBR1) oraz 2,9 gN/m³ i 0,9 gN/m³ (IFAS-SBR2) odpowiednio dla N-NH₄ i N-NO₃. Korelacja pomiędzy analizowanymi zmiennymi stanu była bardzo wysoka ($R = 0,999$ i $0,990$ „IFAS-SBR1” oraz $R = 0,997$ i $0,923$ „IFAS-SBR2” dla N-NH₄ i N-NO₃) oraz istotna ($p < 0,05$ „IFAS-SBR1 i 2”).

Po przeprowadzeniu eksperymentów walidacyjnych IFAS-CFR1-3 stwierdzono, że średnie różnice pomiędzy wartościami przewidywanymi przez model i pomiarowymi dla N-NH₄ i N-NO₃ wynoszą odpowiednio: około +1,4 gN-NH₄/m³ i -1,0 gN-NO₃/m³. Wskazywało to na istnienie systematycznego zawyżenia wartości symulowanych stężenia azotu amonowego oraz niedoszacowania wartości stężenia azotu azotanowego. Dlatego ponownie obniżono wartość stałej nasycenia wolnym amoniakiem dla AOB ($K_{\text{NH}_3, \text{AOB}}$) do poziomu 0,01 mgN-NH₃/l i wykorzystano ją do powtórzenia wszystkich eksperymentów walidacyjnych „IFAS-CFR1-4”.

Graficzne przedstawienie wyników kalibracji i pierwszej części weryfikacji modelu przedstawiono na il. 7.2. W tabeli 7.4 zebrano obliczone wartości błędów modelu (RSME) oraz współczynników korelacji (R).

Tabela 7.2

Wartości parametrów kinetycznych użytych do kalibracji modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorze hybrydowym IFAS

Symbol	Definicja	Wartość	Jednostka	Ref.
Biomasa autotroficzna: X_{AOB}				
μ_{maxAOB}	Maks. właściwa szybkość wzrostu dla X_{AOB}	$0,8 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[1]
b_{AOB}	Stała szybkości respiracji endogennej dla X_{AOB}	$0,05 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[1]
$K_{\text{NH}_3}^{\text{AOB}}$	Stała nasycenia dla wolnego amoniaku	0,01	[gN·m ⁻³]	[N1]
$K_{\text{O}_2}^{\text{AOB}}$	Stała nasycenie dla tlenu	0,6	[gO ₂ ·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{ALK}}^{\text{AOB}}$	Stała nasycenia dla zasadowości	3	[moleHCO ₃ ⁻ ·m ⁻³]	[2]
$K_{\text{I, NH}_3}^{\text{AOB}}$	Stała inhibicji dla wolnego amoniaku	20	[gN·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{I, HNO}_2}^{\text{AOB}}$	Stała inhibicji dla wolnego kwasu azotawego	1,64	[gN·m ⁻³]	[3]
θ	Współczynnik temperaturowy	0,094	[K ⁻¹]	[1]
Biomasa autotroficzna: X_{NOB}				
μ_{maxNOB}	Maks. właściwa szybkość wzrostu dla X_{NOB}	$0,6 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[4]

b_{NOB}	Stała szybkości respiracji endogennej dla X_{NOB}	$0,033 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[1]
$K_{\text{HNO}_2}^{\text{NOB}}$	Stała nasycenia dla wolnego kwasu azotawego	$8,723 \cdot 10^{-4}$	[gN·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{O}_2}^{\text{NOB}}$	Stała nasycenie dla tlenu	0,1	[gO ₂ ·m ⁻³]	[N2]
$K_{\text{I,NH}_3}^{\text{NOB}}$	Stała inhibicji dla wolnego amoniaku	0,1	[gN·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{NOB}}$	Stała inhibicji dla wolnego kwasu azotawego	0,2	[gN·m ⁻³]	[1]
θ	Współczynnik temperaturowy	0,061	[K ⁻¹]	[1]
Biomasa autotroficzna: X_{AN}				
μ_{maxAN}	Maks. właściwa szybkość wzrostu dla X_{AN}	$0,05 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[N2]
b_{AN}	Stała szybkości respiracji endogennej dla X_{AN}	$0,0025 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[1]
$K_{\text{TNO}_2}^{\text{AN}}$	Stała nasycenia dla azotu azotynowego	0,05	[gN·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{TAN}}^{\text{AN}}$	Stała nasycenia dla azotu amonowego	0,07	[gN·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{ALK}}^{\text{AN}}$	Stała nasycenia dla zasadowości	0,1	[moleHCO ₃ ⁻ ·m ⁻³]	[5]
$K_{\text{I,O}_2}^{\text{AN}}$	Stała inhibicji dla tlenu	0,01	[gO ₂ ·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{I,NH}_3}^{\text{AN}}$	Stała inhibicji dla wolnego amoniaku	20	[gN·m ⁻³]	[6]
$K_{\text{I,HNO}_2}^{\text{AN}}$	Stała inhibicji dla wolnego kwasu azotawego	0,05	[gN·m ⁻³]	[6]
θ	Współczynnik temperaturowy	0,096	[K ⁻¹]	[1]
*Biomasa heterotroficzna: (X_{H})				
μ_{maxH}	Maks. właściwa szybkość wzrostu dla X_{H}	$6 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[1]
b_{H}	Stała szybkości respiracji endogennej dla X_{AN}	$0,62 \cdot e^{\theta \cdot (T-20)}$	[d ⁻¹]	[1]
K_{S}^{H}	Stała nasycenia dla łatwobiodegradowalnego substratu organicznego	20	[gChZT·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{O}_2}^{\text{H}}$	Stała nasycenia dla tlenu	0,2	[gO ₂ ·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{TNO}_2}^{\text{H}}$	Stała nasycenia dla azotu azotynowego	1	[gN·m ⁻³]	[1]
$K_{\text{NO}_3}^{\text{H}}$	Stała nasycenia dla azotu azotanowego	1	[gN·m ⁻³]	[1]

cd. tab. 7.2

η_{TNO_2}	Współczynnik korekcyjny dla denitrytacji	0,6	n.d.	[1]
η_{NO_3}	Współczynnik korekcyjny dla denitratacji	0,6	n.d.	[1]
θ	Współczynnik temperaturowy	0,069	[K ⁻¹]	[1]
Hydroliza				
k_H	Maks. właściwa szybkość hydrolizy	3	n.d.	[1]
K_{XS}^H	Stała nasycenia dla wolnobiodegradowalnego substratu organicznego	0,03	[gChZT·m ⁻³]	[1]

[N1] dostosowano w trakcie kalibracji na podstawie wartości podanej przez Wu i in. (2016); [N2] Trojanowicz i in. (2019); [1] Van Hulle i in. (2005); [2] Guisasaola i in. (2007); [3] Hug i in. (2013); [4] Kaelin i in. (2009); [5] Kimura i in. (2011); [6] Cema i in. (2016).

Tabela 7.3

Wartości współczynników stechiometrycznych i innych parametrów modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorze hybrydowym IFAS

Współczynniki stechiometryczne				
Symbol	Definicja	Wartość	Jednostka	Ref.
Współczynniki składu dla biomasy ($X_{\text{AOB}}, X_{\text{NOB}}, X_{\text{AN}}, X_H$)				
i_{nbm}	Udział azotu w biomacie (X_i)	0,0583	[gN·gChZT ⁻¹]	[1]
i_{nix}	Udział azotu w zawieszinie inertej (X_i)	0,02	[gN·gChZT ⁻¹]	[1]
f_p	Produkcja inertów X_i podczas respiracji endogennej biomasy (X_i)	0,1	[gChZT·gChZT ⁻¹]	[1]
Współczynniki wydajności przemian substratu dla biomasy autotroficznej ($X_{\text{AOB}}, X_{\text{NOB}}, X_{\text{AN}}$)				
Y_{AOB}	Współczynnik wydajności przemian azotu dla X_{AOB}	0,2	[gChZT·gN ⁻¹]	[4]
Y_{NOB}	Współczynnik wydajności przemian azotu dla X_{NOB}	0,041	[gChZT·gN ⁻¹]	[1]
Y_{AN}	Współczynnik wydajności przemian azotu dla X_{AN}	0,15	[gChZT·gN ⁻¹]	[6]
Współczynniki wydajności przemian substratu dla biomasy heterotroficznej (X_H)				
Y_H	Współczynnik wydajności przemian substratu dla X_H w warunkach tlenowych	0,63	[gChZT·gChZT ⁻¹]	[35]
Y_{HNO_2}	Współczynnik wydajności przemian substratu dla X_H w warunkach anoksydacyjnych (dla azotynów)	0,54	[gChZT·gChZT ⁻¹]	[1]
Y_{HNO_3}	Współczynnik wydajności przemian substratu dla X_H w warunkach anoksydacyjnych (dla azotanów)	0,54	[gChZT·gChZT ⁻¹]	[1]

Inne parametry modelu				
Stałe dyfuzji rozpuszczalnych substratów w błonie biologicznej i fazie wodnej				
D_s	Stała dyfuzji dla substratu organicznego	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{O_2}	Stała dyfuzji dla tlenu rozpuszczonego	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{NH_3}	Stała dyfuzji dla wolnego amoniaku	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{NH_4}	Stała dyfuzji dla jonu amonowego	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{HNO_2}	Stała dyfuzji dla wolnego kwasu azotowego	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{NO_2}	Stała dyfuzji dla azotynów	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{NO_3}	Stała dyfuzji dla azotanów	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{N_2}	Stała dyfuzji dla azotu cząsteczkowego	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
D_{ALK}	Stała dyfuzji dla wodorowęglanów	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}]$	[1]
Parametry błony biologicznej				
ρ	Gęstość błony biologicznej	40 000	$[\text{gChZT} \cdot \text{m}^{-3}]$	t.s.
LF	Grubość błony biologicznej	$1 \cdot 10^{-3}$	[m]	t.s.
LL	Grubość warstwy granicznej woda/błona biologiczna	$1,5 \cdot 10^{-4}$	[m]	t.s.
A_b	Powierzchnia błony biologicznej w bioreaktorze	40	$[\text{m}^2]$	t.s.
$f_{\text{AOB,BF}}$	Frakcja biomasy X_{AOB} w błonie biologicznej	0,00273	n.d.	[N3]
$f_{\text{NOB,BF}}$	Frakcja biomasy X_{NOB} w błonie biologicznej	0,00073	n.d.	[N3]
$f_{\text{AN,BF}}$	Frakcja biomasy X_{AN} w błonie biologicznej	0,548	n.d.	[N3]
$f_{\text{H,BF}}$	Frakcja biomasy X_{H} w błonie biologicznej	0,0009	n.d.	[N3]
Parametry osadu czynnego				
X_{AS}	Początkowe stężenie osadu czynnego w bioreaktorze	zmienna*	$[\text{gChZT} \cdot \text{m}^{-3}]$	t.s.
$f_{\text{AOB,AS}}$	Frakcja biomasy X_{AOB} w osadzie czynnym	0,152	n.d.	t.s.
$f_{\text{NOB,AS}}$	Frakcja biomasy X_{NOB} w osadzie czynnym	0,01	n.d.	t.s.
$f_{\text{AN,AS}}$	Frakcja biomasy X_{AN} w osadzie czynnym	0,0062	n.d.	t.s.
$f_{\text{H,AS}}$	Frakcja biomasy X_{H} w osadzie czynnym	0,3	n.d.	t.s.
Inne parametry bioreaktora IFAS				
$K_{\text{I}a}$	Współczynnik przenikania tlenu dla wody	8000	$[\text{d}^{-1}]$	t.s.

cd. tab. 7.3

Stężenie wolnych form azotu amonowego i azotynowego w bioreaktorze				
S_{NH_3}	Stężenie wolnego amoniaku	$S_{\text{NH}_3} = \frac{S_{\text{TAN}}}{1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a^{\text{NH}}}}$	[gN·m ⁻³]	[1]
S_{HNO_2}	Stężenie wolnego kwasu azotawego	$S_{\text{HNO}_2} = \frac{S_{\text{TNO}_2}}{1 + \frac{K_a^{\text{NO}}}{10^{-\text{pH}}}}$	[gN·m ⁻³]	[1]
$K_{a\text{NH}_4}$	Stała dysocjacji dla NH ₄	$K_a^{\text{NH}} = e^{\frac{-6344}{T+273}}$	n.a.	[1]
$K_{a\text{HNO}_2}$	Stała dysocjacji dla HNO ₂	$K_a^{\text{NO}} = e^{\frac{-2300}{T+273}}$	n.a.	[1]

* do kalibracji i walidacji przyjmowano pomiarowe wartości X_{AS} , do analizy RSM przyjmowano wartości zgodne z planem badań.

7.2.2. Wyniki walidacji modelu w trybie pracy reaktora przepływowego IFAS-CFR

Na ilustracjach od 7.3 do 7.5 porównano wartości stężeń azotu amonowego i azotanowego pochodzące z symulacji z wartościami pomiarowymi. W tym etapie walidacji prowadzono symulacje dynamiczne procesu PN/A w bioreaktorze IFAS, w trybie reaktora przepływowego, przy ciągłym dopływie ścieków do bioreaktora. Symulowane okresy pracy bioreaktora wynosiły: około 2 dni (il. 7.3 i 7.4); 6 dni (il. 7.5) oraz 32 dni (il. 7.6). W każdym z powyższych okresów uwzględniono rzeczywistą dynamikę zmian stężenia azotu amonowego, ChZT i zasadowości w dopływie do bioreaktora oraz stężenia tlenu rozpuszczonego, osadu czynnego, temperatury i odczynu (pH) w bioreaktorze (tabela 7.1). W przypadku etapów walidacji „IFAS-CFR1”, „IFAS-CFR2” oraz „IFAS-CFR3” stan procesu charakteryzował się wyższą stabilnością (mniejsze zakresy zmienności objętościowego natężenia dopływu ścieków do bioreaktora, stężenia osadu czynnego w bioreaktorze i brak zmian długości faz napowietrzania i braku napowietrzania). W etapie „IFAS-CFR4” symulowano okres pracy bioreaktora wynoszący 32 dni, uwzględniając dynamikę zmian mierzonych parametrów w dwuminutowych interwałach czasowych. W analizowanym etapie zarówno dopływ ścieków, stężenie azotu amonowego w ściekach surowych, jak również długości faz napowietrzania i anoksydacyjnej oraz stężenia osadu czynnego w bioreaktorze zmieniały się w szerszym zakresie (tabela 7.1, il. 7.6).

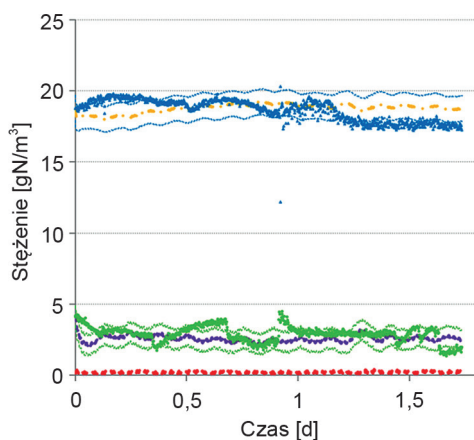
Uzyskane wyniki z każdego etapu walidacji analizowano metodą graficzną poprzez porównanie wartości symulowanych i pomiarowych N-NH₄ oraz N-NO₃ (z sond elektrochemicznych online) (il. 7.3–7.6 A1). Następnie obliczano wartości

średnie, jednogodzinne wymienionych parametrów, porównywano z wartościami średnimi, jednogodzinnymi symulowanymi (il. 7.3–7,6 A2–B3). Na tej podstawie obliczano wartości błędu modelu wyrażone jako współczynnik RMSE (tabela 7.4). Poprawność dopasowania modelu weryfikowano również obliczoną wartością współczynnika korelacji, w szczególności przez sprawdzenie jej istotności. Wartość współczynnika korelacji (R) wyznaczano dla wszystkich zarejestrowanych online, a następnie uśrednionych w jednogodzinnych przedziałach czasowych par wartości symulowanych i pomiarowych $N-NH_4$ i $N-NO_3$ (tabela 7.4). Jedynie w przypadku ostatniego etapu walidacji („IFAS-CFR4”) porównywano średnie dobowe wartości zmiennych stanu na wyjściu.

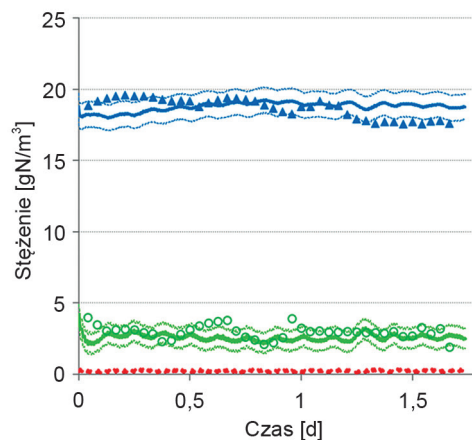
Na ilustracjach 7.3 i 7.4 przedstawiono wyniki prezentujące weryfikację modelu w etapach „IFAS-CFR1” oraz „IFAS-CFR2”. Każdy z nich obejmował okres pracy bioreaktora wynoszący około 2 dni. W etapie „IFAS-CFR1” obliczona średnia wartość efektywność usuwania azotu amonowego ($N-NH_4$) oraz całkowitego azotu nieorganicznego (TIN) wynosiła odpowiednio 94,3% (SD = 0,6; przedział ufności $\pm 0,03$ dla $\alpha = 0,05$) i 52,0% (SD = 0,6; przedział ufności $\pm 0,03$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości symulowanych oraz 93,5% (SD = 1,2; przedział ufności $\pm 0,08$ dla $\alpha = 0,05$) i 52,0% (SD = 2,4; przedział ufności $\pm 0,15$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości pomiarowych. Również dopasowanie wartości symulowanych do wartości rzeczywistych było wystarczające, aby uznać przewidywania modelu matematycznego PN/A za wiarygodne. Wartości błędu modelu (RMSE) znajdowały się na niskim poziomie i wynosiły $0,7 \text{ gN/m}^3$ i $0,9 \text{ gN/m}^3$, odpowiednio dla $N-NH_4$ i $N-NO_3$. Średnie wartości stężenia azotu amonowego i azotanowego pomiarowe oraz pochodzące z symulacji również były zbliżone, a ich bezwzględna różnica nie przekraczała 0,4 dla $N-NH_4$ i 0,8 dla $N-NO_3$ (patrz tabela 7.5 i 7.6). Wykazano również istotność korelacji pomiędzy stężeniami symulowanymi i zarejestrowanymi z użyciem mierników zarówno dla $N-NH_4$, jak i $N-NO_3$ ($p < 0,05$), co świadczy o podobieństwie trendów zmian wartości analizowanych zmiennych stanu w funkcji czasu.

W przypadku etapu „IFAS-CFR2” można zauważyć większy rozrzut i dynamikę zmian wartości stężenia $N-NH_4$ i $N-NO_3$ zarejestrowanych przez sondy pomiarowe, jak również wystąpienie okresu charakteryzującego się większym poziomem szumów pomiaru $N-NO_3$ (il. 7.4, czas od 1,5 do 2,0 dni). Mimo to model dobrze odzwierciedlał stan procesu. Obliczona średnia wartość efektywności usuwania azotu amonowego ($N-NH_4$) oraz całkowitego azotu nieorganicznego (TIN) wynosiła odpowiednio 96,0% (SD = 2,3; przedział ufności $\pm 0,1$ dla $\alpha = 0,05$) i 42,6% (SD = 4,1; przedział ufności $\pm 0,2$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości symulowanych oraz 96,9% (SD = 3,9; przedział ufności $\pm 0,2$ dla $\alpha = 0,05$) i 40,6% (SD = 9,6; przedział ufności $\pm 0,6$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości pomiarowych. Błąd modelu (RMSE) wynosił odpowiednio: $1,1 \text{ gN/m}^3$ oraz $2,5 \text{ gN/m}^3$ dla $N-NH_4$ i $N-NO_3$. Średnie wartości stężenia azotu amonowego i azotanowego zarejestrowane przez sondy online oraz obliczone na podstawie wyników z symulacji również były zbliżone, a ich bezwzględna

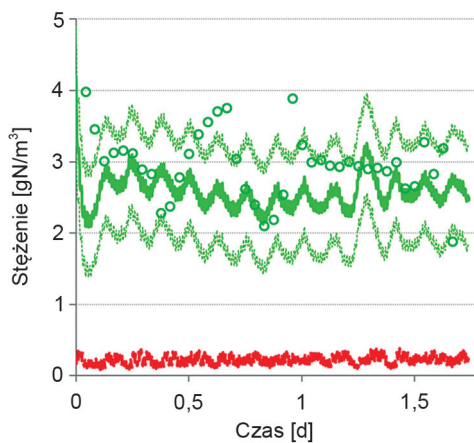
A1)



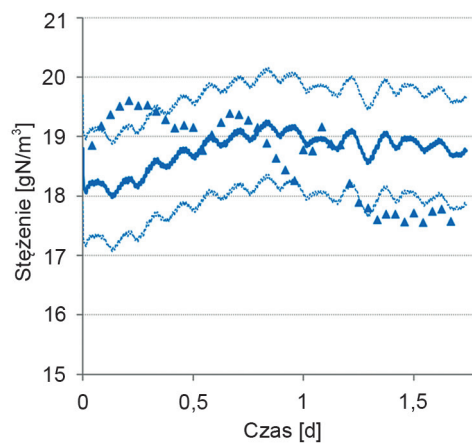
A2)



B1)



B2)



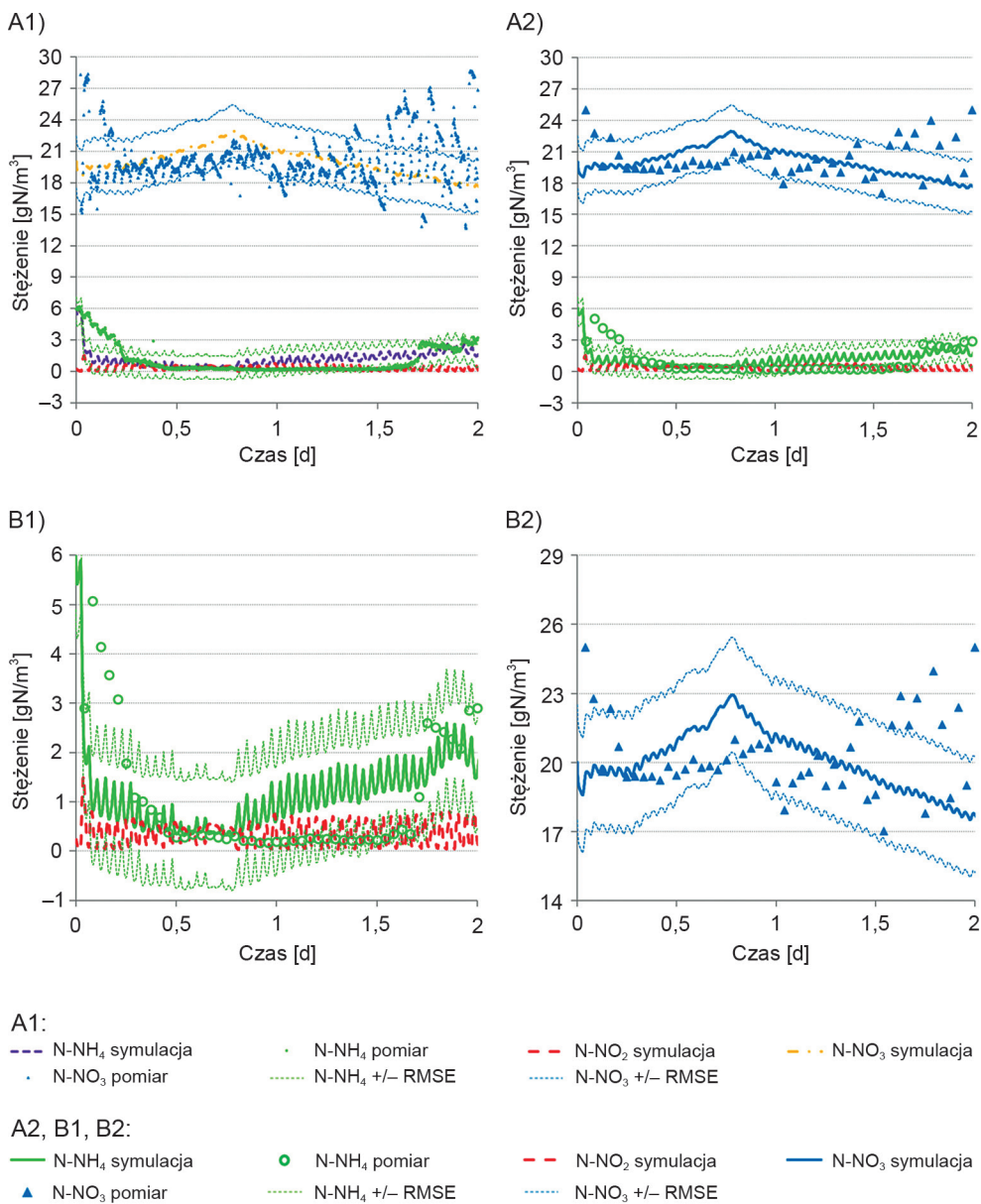
A1:

- - - N-NH₄ symulacja • N-NH₄ pomiar - - - N-NO₂ symulacja - - - N-NO₃ symulacja
 • N-NO₃ pomiar ••••• N-NH₄ +/- RMSE ••••• N-NO₃ +/- RMSE

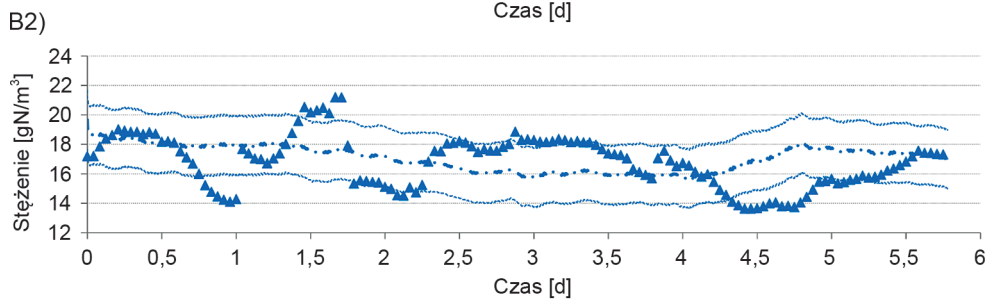
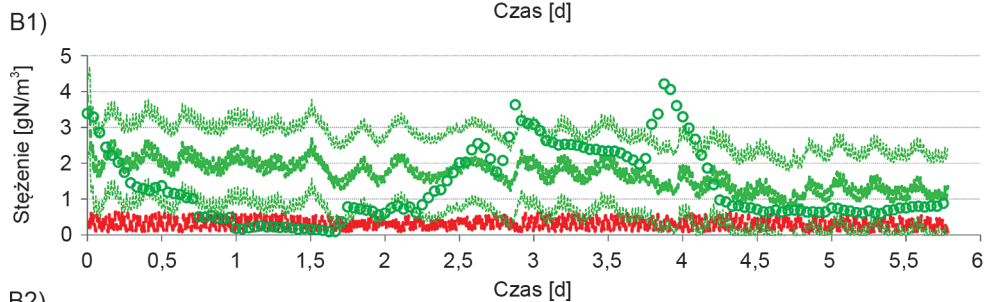
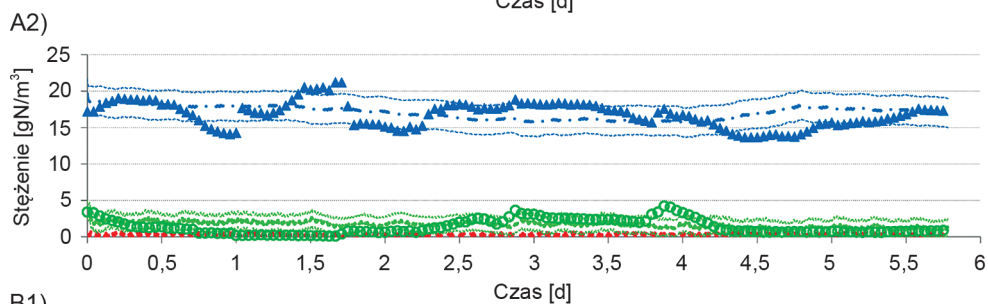
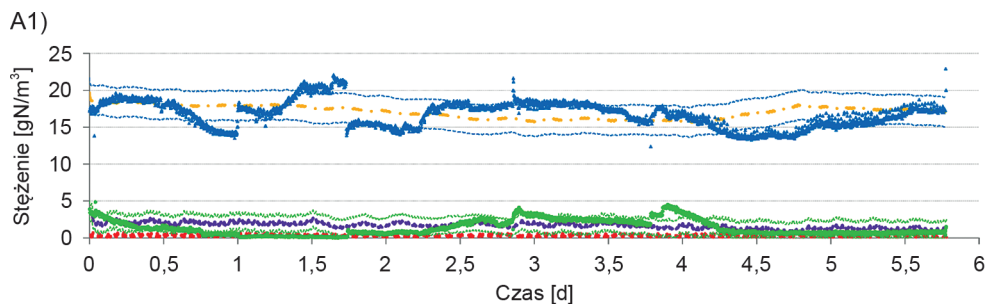
A2, B1, B2:

— N-NH₄ symulacja ○ N-NH₄ pomiar - - - N-NO₂ symulacja — N-NO₃ symulacja
 ▲ N-NO₃ pomiar ••••• N-NH₄ +/- RMSE ••••• N-NO₃ +/- RMSE

II. 7.3. Wyniki walidacji modelu: IFAS-CFR1



II. 7.4. Wyniki walidacji modelu: IFAS-CFR2



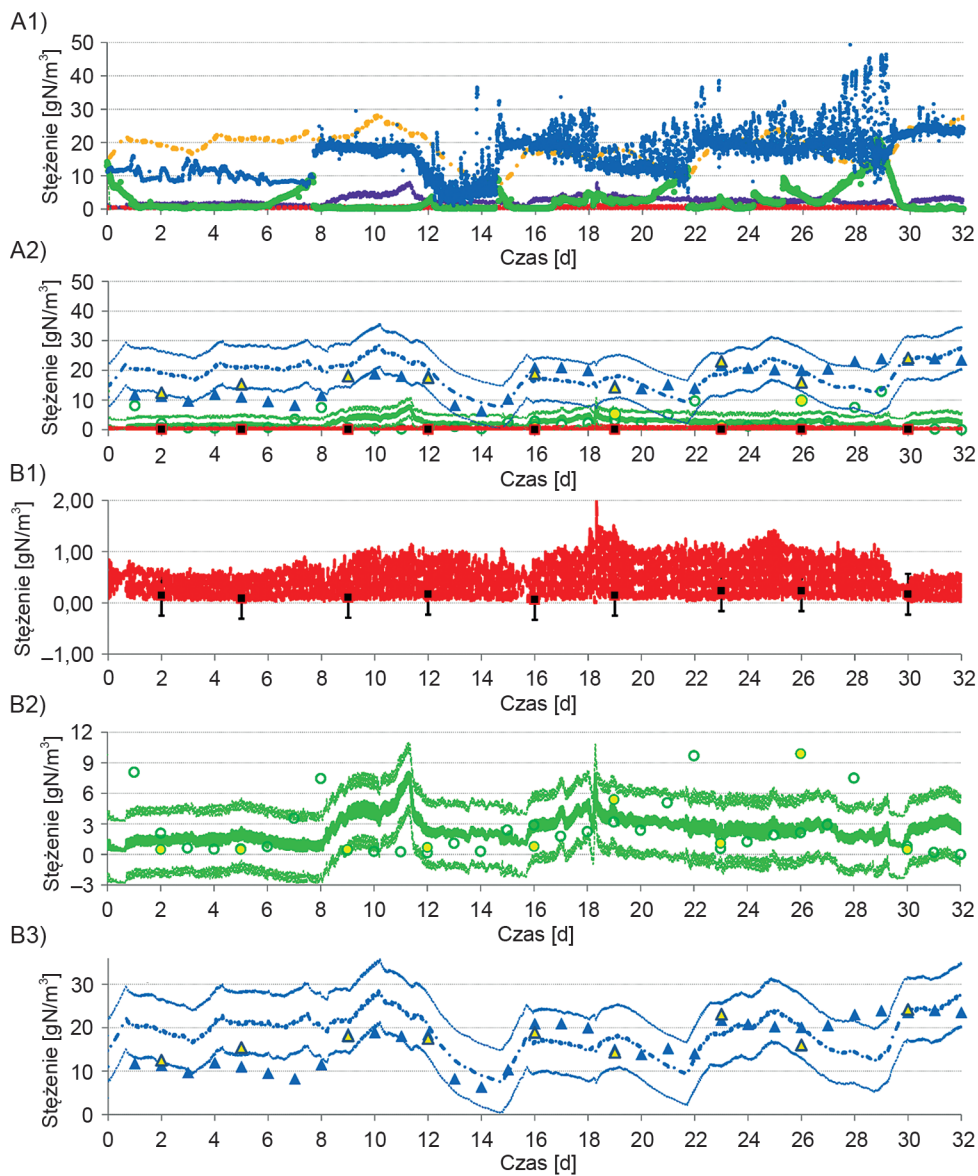
A1:

--- N-NH ₄ symulacja	• N-NH ₄ pomiar	--- N-NO ₂ symulacja	--- N-NO ₃ symulacja
• N-NO ₃ pomiar	... N-NH ₄ +/- RMSE	... N-NO ₂ +/- RMSE	

A2, B1, B2:

— N-NH ₄ symulacja	○ N-NH ₄ pomiar	--- N-NO ₂ symulacja	— N-NO ₃ symulacja
▲ N-NO ₃ pomiar	... N-NH ₄ +/- RMSE	... N-NO ₂ +/- RMSE	

II. 7.5. Wyniki walidacji modelu: IFAS-CFR3



A1:

--- N-NH₄ symulacja
 ● N-NH₄ pomiar
 --- N-NO₂ symulacja
 ● N-NO₃ symulacja
 ● N-NO₃ pomiar

A2, B1, B2, B3:

--- N-NH₄ symulacja
 ○ N-NH₄ online
 ● N-NH₄ lab
 --- N-NH₄ +/- RMSE
--- N-NO₂ symulacja
 ■ N-NO₂ lab
--- N-NO₂ +/- RMSE
-.- N-NO₃ symulacja
▲ N-NO₃ online
▲ N-NO₃ lab
-.- N-NO₃ +/- RMSE

II. 7.6. Wyniki walidacji modelu: IFAS-CFR4

różnica nie przekraczała 0,6 dla N-NH₄ i 1,1 dla N-NO₃ (patrz tabela 7.5 i 7.6). Nieco wyższa wartość błędu modelu była spowodowana większym rozrzutem wyników pomiaru pod koniec analizowanego okresu pracy bioreaktora IFAS. Analiza korelacji potwierdziła również podobieństwo trendów zmian stężenia N-NH₄ ($R = 0,354$, $p < 0,05$). Istotność korelacji dla N-NO₃ nie została potwierdzona ($p > 0,05$). W tym przypadku mogło to być wynikiem braku precyzji pomiarów online stężenia N-NO₃ w bioreaktorze przez około 12 godzin.

Równie pozytywne wyniki walidacji modelu uzyskano, analizując dłuższy czas pracy bioreaktora IFAS wynoszący około 6 dni („IFAS-CFR3”, il. 7.4). Dla tego etapu obliczona średnia wartość efektywności usuwania azotu amonowego (N-NH₄) oraz całkowitego azotu nieorganicznego (TIN) wynosiła odpowiednio 96,5% (SD = 0,9; przedział ufności $\pm 0,1$ dla $\alpha = 0,05$) i 59,8% (SD = 2,1; przedział ufności $\pm 0,1$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości symulowanych oraz 97,1% (SD = 2,2; przedział ufności $\pm 0,1$ dla $\alpha = 0,05$) i 61,6% (SD = 4,8; przedział ufności $\pm 0,2$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości pomiarowych. Wartości RMSE wynosiły odpowiednio: 1,1 gN/m³ oraz 2,0 gN/m³ dla N-NH₄ i N-NO₃. Średnie, dobowe wartości stężenia azotu amonowego i azotanowego pochodzące z pomiarów oraz z symulacji były również bliskie i z reguły zakresy ich przedziałów ufności pokrywały się (patrz tabela 7.5 i 7.6). Prawidłowość dopasowania wyników pochodzących z modelu matematycznego do danych pomiarowych potwierdziły również istotne korelacje zarówno dla N-NH₄ jak i N-NO₃ ($p < 0,05$).

W ostatnim etapie walidacji wykonano symulację pełnego miesiąca pracy bioreaktora IFAS, na podstawie danych pomiarowych zarejestrowanych przez sondy online w dwuminutowych interwałach czasowych. Dodatkowo poprawność przewidywanych przez model wartości stężenia N-NH₄ i N-NO₃ oraz N-NO₂ na wyjściu porównywano z wartościami tych parametrów oznaczonymi techniką spektrofotometryczną w laboratorium (dwa razy w tygodniu). W analizowanym okresie praca bioreaktora IFAS stabilizowała się po fazie rozruchu. Występowały okresowo problemy z recyrkulacją osadu czynnego z osadnika wtórnego, co skutkowało wahaniami stężenia biomasy w bioreaktorze. Ilość biomasy w formie osadu czynnego była jednak rejestrowana przez sondy pomiarowe jako stężenie zawiesiny ogólnej, dlatego mogła zostać uwzględniona jako jeden z parametrów wejściowych do przeprowadzonej symulacji dynamicznej procesu PN/A. Podnosi to dodatkowo wartość walidacji, gdyż pozwala na sprawdzenie, czy dynamika zmian podstawowych parametrów technologicznych procesu PN/A, nawet bliska stanom awaryjnym, jest prawidłowo odzwierciedlona w przewidywanych wartościach analizowanych zmiennych stanu na wyjściu. Wyniki z tego etapu walidacji zestawiono w tabeli 7.7 i przedstawiono na il. 7.6. Obliczona średnia wartość efektywności usuwania azotu amonowego (N-NH₄) oraz całkowitego azotu nieorganicznego (TIN) wynosiła odpowiednio 94,0% (SD = 3,1; przedział ufności $\pm 0,04$ dla $\alpha = 0,05$) i 46,3% (SD = 12,2; przedział ufności $\pm 0,2$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości symulowanych oraz

93,5% (SD = 8,7; przedział ufności $\pm 0,3$ dla $\alpha = 0,05$) i 49,2% (SD = 20,4; przedział ufności $\pm 0,3$ dla $\alpha = 0,05$) dla wartości zmierzonych sondami online. Błąd modelu (RMSE) wynosił: 2,9 gN/m³, 0,3 gN/m³ oraz 7,2 gN/m³, odpowiednio dla N-NH₄, N-NO₂ i N-NO₃, był więc wyższy niż prezentowane wcześniej wartości. Było to wynikiem większego poziomu rozrzutu (szumów) wartości mierzonych przez sondy online. Jednak co najważniejsze średnie wartości stężenia azotu amonowego, azotynowego i azotanowego zarejestrowane przez sondy online, jak również oznaczone w laboratorium oraz obliczone na podstawie wyników z symulacji były zbliżone i mieściły się w większości przypadków w zakresach przedziałów ufności, a ich bezwzględna różnica nie przekraczała 0,6 dla N-NH₄, 0,35 dla N-NO₂ oraz 0,8 dla N-NO₃ (patrz tabela 7.7). Jeżeli chodzi o porównanie wartości średnich dla azotu azotynowego, pomimo że zakresy ich przedziałów ufności nie pokrywają się, to błąd bezwzględny pomiędzy wartościami symulowanymi i pomiarowymi mieścił się w zakresie dokładności analizy spektrofotometrycznej oznaczania azotynów, która wynosi $\pm 0,4$ gN-NO₂/m³ („Quality certificate, technical data for validation of ‘LCK – 342’ cuvette tests, Hach-Lange, Germany”). Bardzo ważny jest również fakt, że podobieństwo trendów zmian stężenia trzech form azotu nieorganicznego w funkcji czasu dla wartości symulowanych oraz pomiarowych zostało potwierdzone analizą korelacji: N-NH₄ ($R = 0,44$, $p < 0,05$), N-NO₂ ($R = 0,8$, $p < 0,05$) i N-NO₃ ($R = 0,74$, $p < 0,05$). Nie wykazano również statystycznie istotnej różnicy pomiędzy wartościami stężenia N-NH₄ i N-NO₃ uzyskanymi z pomiarów online oraz oznaczanych w laboratorium (tabela 7.7), co jest istotne z punktu widzenia oceny możliwości walidacji modelu z użyciem danych pomiarowych rejestrowanych przez sondy pomiarowe, zawierające jonoselektywne czujniki elektrochemiczne zainstalowane w bioreaktorze IFAS.

Tabela 7.4

Wyniki analizy błędu modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorze IFAS oraz odwzorowania trendów zmiennych stanu na wyjściu w funkcji czasu

Etap	RMSE [gN/m ³]			N-NH ₄		N-NO ₂		N-NO ₃	
	N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	R	p	R	p	R	p
IFAS-CFR1	0,7	n.d.*	0,9	0,1	< 0,05	n.d.	n.d.	0,1	< 0,05
IFAS-CFR2	1,1	n.d.	2,5	0,354	< 0,05	n.d.	n.d.	-0,041	> 0,05
IFAS-CFR3	1,1	n.d.	2,0	0,1	< 0,05	n.d.	n.d.	0,1	< 0,05
IFAS-CFR4	2,9	0,3	7,2	0,4	< 0,05	0,76	< 0,05	0,7	< 0,05
Średnia	1,5	n.d.	3,2						
SD	1,0	n.d.	2,8						
Przedział ufności (±)	1,6	n.d.	4,4						

* „n.d.” – „nie dotyczy”.

Tabela 7.5

Wyniki walidacji dynamicznej modelu: porównanie wartości średnich dobowych, odchylenia standardowego oraz granic przedziału ufności dla stężenia azotu amonowego obliczonych na podstawie wyników symulacji i danych pomiarowych

Etap	N-NH ₄ [gN/m ³]						
	Symulacja			Pomiar			Błąd bezwzględny
	Średnia	SD	Przedział ufności	Średnia	SD	Przedział ufności	
IFAS-CFR1.1	2,6	0,4	0,2	3,0	0,5	0,2	0,4
IFAS-CFR 1.2	2,6	0,2	0,1	2,9	0,3	0,2	0,3
IFAS-CFR 2.1	1,2	0,9	0,4	0,9	1,5	0,6	0,3
IFAS-CFR 2.2	1,0	0,5	0,2	1,6	1,1	0,4	0,6
IFAS-CFR 3.1	2,1	0,2	0,1	1,4	0,9	0,4	0,7
IFAS-CFR 3.2	1,9	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	1,6
IFAS-CFR 3.3	1,8	0,2	0,1	1,8	0,9	0,4	0,0
IFAS-CFR 3.4	1,7	0,2	0,1	2,7	0,6	0,3	1,0
IFAS-CFR 3.5	1,2	0,2	0,1	1,1	0,8	0,3	0,1
IFAS-CFR 3.6	1,2	0,2	0,1	0,7	0,1	0,04	0,5

Tabela 7.6

Wyniki walidacji dynamicznej modelu: porównanie wartości średnich dobowych, odchylenia standardowego oraz granic przedziału ufności dla stężenia azotu azotanowego obliczonych na podstawie wyników symulacji i danych pomiarowych

Etap	N-NO ₃ [gN/m ³]						
	Symulacja			Pomiar			Błąd bezwzględny
	Średnia	SD	Przedział ufności	Średnia	SD	Przedział ufności	
IFAS-CFR1.1	18,7	0,4	0,2	19,1	0,4	0,1	0,4
IFAS-CFR 1.2	18,9	0,1	0,1	18,1	0,6	0,3	0,8
IFAS-CFR 2.1	20,8	1,1	0,4	20,3	1,3	0,6	0,5
IFAS-CFR 2.2	19,2	1,1	0,4	20,3	2,1	0,9	1,1
IFAS-CFR 3.1	18,2	0,3	0,1	17,2	1,7	0,7	1,0
IFAS-CFR 3.2	17,7	0,3	0,1	17,8	2,1	0,9	0,1
IFAS-CFR 3.3	16,4	0,4	0,2	17,1	1,4	0,6	0,7
IFAS-CFR 3.4	16,0	0,1	0,05	17,4	0,8	0,4	1,4
IFAS-CFR 3.5	17,0	0,7	0,3	14,7	1,0	0,4	2,3
IFAS-CFR 3.6	17,3	0,3	0,1	16,4	0,8	0,4	0,9

Tabela 7.7

Wyniki walidacji dynamicznej modelu: porównanie wartości średnich dobowych, odchylenia standardowego oraz granic przedziału ufności dla stężenia azotu amonowego, azotynowego i azotanowego obliczonych na podstawie wyników symulacji i danych pomiarowych w etapie „IFAS-CFR4”

Zmienna stanu	Symulacja			Pomiar (online)			Błąd bezwzględny
	Średnia	SD	Przedział ufności	Średnia	SD	Przedział ufności	
N-NH ₄	2,7	2,1	0,8	2,7	3,9	1,4	0,0
N-NO ₂	0,4	0,1	0,04	b.d.*	b.d.	b.d.	b.d.
N-NO ₃	18,1	4,4	1,60	17,3	7,1	2,6	0,8
Zmienna stanu	Symulacja			Pomiar (laboratorium)			Błąd bezwzględny
	Średnia	SD	Przedział ufności	Średnia	SD	Przedział ufności	
N-NH ₄	2,7	2,1	0,8	2,1	3,1	2,2	0,6
N-NO ₂	0,4	0,1	0,04	0,15	0,06	0,04	0,35
N-NO ₃	18,1	4,4	1,6	18,4	4,1	2,9	0,3

* „b.d.” – brak danych

Na podstawie przedstawionych w niniejszym rozdziale wyników można wnioskować, że kalibracja i walidacja modelu procesu częściowej nitryfikacji/anammox (PN/A) w hybrydowym bioreaktorze IFAS powiodła się. Model pozwala na przewidywanie zarówno stężenia form azotu nieorganicznego (N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃) w strumieniu ścieków oczyszczonych w bioreaktorze IFAS, jak i prognozowanie długookresowych trendów zmian wymienionych zmiennych. W związku z tym może zostać zastosowany do badań dotyczących efektywności i wydajności procesu PN/A w warunkach dopływu „głównego strumienia ścieków” do bioreaktora IFAS, w funkcji zmian szeregu parametrów technologicznych, w zakresach wartości typowych dla pracy układu technologicznego, będącego obiektem badań.

Przykład praktycznego zastosowania symulacji numerycznych z użyciem zwalidowanego modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorze IFAS przedstawiono w rozdziale 8.

8. OKREŚLENIE ODPOWIEDNICH WARTOŚCI WYBRANYCH PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH PROCESU PN/A W BIOREAKTORZE HYBRYDOWYM IFAS Z ZASTOSOWANIEM MODELOWANIA PRZESTRZENI ODPOWIEDZI I SYMULACJI NUMERYCZNEJ

8.1. Metodyka badań

8.1.1. Wybór analizowanych parametrów technologicznych procesu PN/A w bioreaktorze IFAS

Do analizy wybrano trzy parametry technologiczne bioreaktora IFAS (zmiennie niezależne, X_i): objętościowe natężenie przepływu (Q , $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$), wiek osadu czynnego w bioreaktorze IFAS (SRT, d) oraz początkowe stężenie osadu czynnego w bioreaktorze hybrydowym IFAS (X_{AS} , gO_2/m^3). Zmiennymi zależnymi (Y_i) poddanymi analizie były efektywność (E , %) oraz wydajność (c , $\text{gN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$) procesu usuwania azotu ze ścieków. Zakresy wartości zmiennych niezależnych przedstawiono w tabeli 8.1. Wybór zakresów został oparty na wcześniejszych doświadczeniach autora z przebiegu i wyników badań empirycznych procesu PN/A (Trela i in., 2014; Trojanowicz i in., 2016; Plaza i in., 2016; Swinarski i in., 2021), przeprowadzonych analizach teoretycznych (Trojanowicz i in., 2021), jak również doświadczeniach innych zespołów badawczych, prezentowanych w dostępnej literaturze (Malovanyy i in., 2015a; Miao i in., 2018; Pedruso i in., 2018a; Lauren i in., 2019). Minimalny wiek osadu czynnego w bioreaktorze wynosił 11 dni i jest to wartość, przy której w bioreaktorach osadu czynnego możliwe jest zatrzymanie autotrofów (przewidywane czasy podwojenia τ biomasy AOB i NOB, w bioreaktorze IFAS do deamonifikacji głównego strumienia ścieków, wynoszą odpowiednio: około 9 i 11 dni w $T = 20^\circ\text{C}$ oraz około 18 i 40 dni w $T = 15^\circ\text{C}$), jednocześnie można spodziewać się presji środowiskowej na biomasę NOB w kierunku jej wymywania z systemu (co jest korzystne dla procesu częściowej nitrytacji/anammox) (Trojanowicz i in., 2021). Górna wartość tego parametru wynosiła 50 dni i została wcześniej oszacowana dla osadu czynnego rozwijającego się w pilotowym bioreaktorze IFAS będącym obiektem badań. Przy tak wysokiej wartości wieku osadu czynnego można spodziewać się zatrzymania w bioreaktorze zarówno biomasy AOB, jak i NOB.

Początkowe stężenie osadu czynnego w bioreaktorze IFAS mieściło się w zakresie od $1000 \text{ gO}_2(\text{ChZT})/\text{m}^3$ (wartość utrzymywana w ciągu długookresowych badań dotyczących procesu autotroficznej deamonifikacji ścieków głównego strumienia, prowadzonych z zastosowaniem opisanego w rozdziale 7.1 pilotowego reaktora IFAS) do $3000 \text{ gO}_2(\text{ChZT})/\text{m}^3$ (wartość porównywalna do utrzymywanej w konwencjonalnych bioreaktorach do usuwania azotu ze ścieków miejskich). Ustalona wartość objętościowego natężenie przepływu Q wpływała zarówno na czas kontaktu ścieków z biomasą w bioreaktorze IFAS (hydrauliczny czas zatrzymania „HRT”, h), jak również na wartość obciążenia bioreaktora ładunkiem azotu (NLR, $\text{gN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, ang. *nitrogen loading rate*). Założone wysokie obciążenie bioreaktora ładunkiem azotu (przy górnej wartości zakresu Q) mogło z jednej strony wpływać pozytywnie na przyrost ilości biomasy AOB (brak ograniczeń substratowych) oraz spodziewaną wydajność procesu deamonifikacji. Z drugiej strony możliwym, negatywnym skutkiem wysokiej wartości NLR był spadek efektywności procesu usuwania azotu lub w przypadku akumulacji wolnego amoniaku lub kwasu azotawego w systemie również inhibicja bakterii anammox lub (mniej prawdopodobna) inhibicja bakterii NOB. Z kolei spodziewanym efektem przyjętego dolnego zakresu wartości Q (w konsekwencji najwyższych wartości HRT i najniższych NLR) był wzrost efektywności utleniania azotu amonowego. Jednocześnie możliwe było pogorszenie warunków w bioreaktorze do wzrostu bakterii AOB i anammox (ograniczenia substratowe) i co za tym idzie – mniejsza ilość tych grup biomasy w reaktorze, negatywny wpływ na efektywność i wydajność procesu deamonifikacji oraz trudności z supresją aktywności biomasy NOB i jej eliminacją z systemu IFAS.

Tabela 8.1

Wartości zmiennych niezależnych na trzech poziomach (−1, 0, 1)

Lp.	Czynnik (jednostka)	Zakres zmienności		
		−1	0	1
1	$X1: X_{AS} [\text{gO}_2/\text{m}^3]$	1000	2000	3000
2	$X2: \text{SRT} [\text{d}]$	11	30,5	50
3	$X3: Q [\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}]$	1,176	0,343	0,200
3'	$X3': \text{HRT} [\text{h}]$	4	14	24
3''	$X3'': \text{NLR} [\text{gN}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}]$	264,6	77,175	45,00

8.1.2. Statystyczne planowanie badań (DoE)

Badania zostały zaplanowane z wykorzystaniem centralnego planu kompozycyjnego (CCFC, ang. *central composite face centered*, Box i Wilson, 1951). Zastosowana metoda pozwala na dopasowanie do wyników zaplanowanych eksperymentów (powierzchni odpowiedzi) modeli matematycznych opisujących wpływ analizo-

wanych zmiennych zarówno w formie liniowej, jak i kwadratowej, a czasem również sześcienniej/kubicznej (modeli powierzchni odpowiedzi, RSM, ang. *response surface models*) oraz identyfikację i badanie wzajemnych interakcji pomiędzy czynnikami. Kolejną zaletą metody jest możliwość wyznaczenia odpowiednich wartości czynników (zmiennych niezależnych), przy których wartości zmiennych zależnych spełniają określone kryteria (Nair i in., 2014; Fernandez i in., 2011; Białas i in., 2009; Trojanowicz i Plaza, 2021). Statystyczne planowanie eksperymentu optymalizacyjnego, jak również dalsza analiza uzyskanych wyników (rozwój modelu RSM i wyznaczenie najlepszych wartości zmiennych niezależnych w odniesieniu do zdefiniowanych kryteriów parametrów zależnych) zostało przeprowadzone z użyciem programu komputerowego MODDE ver. 7.0.0.1 (software for Design of Experiments and Optimization, UMETRICS). Założono trzy poziomy analizowanych zmiennych niezależnych (trzech czynników: SRT, X_{AS} , Q , patrz rozdział 8.1). Rzeczywiste wartości zmiennych (X_i) zostały przekształcone do postaci kodowej (x_i) w zakresie górnej i dolnej granicy zmienności danego parametru (reprezentowane jako -1, 0, 1 odpowiednio dla dolnego, centralnego i górnego poziomu badanych zmiennych, tabela 8.2). Ponieważ analizę oparto na eksperymentach numerycznych (dynamiczne symulacje procesu PN/A), badania zostały zaplanowane bez powtórzeń z wyjątkiem trzech powtórzeń w punkcie centralnym. W sumie zaplanowano i wykonano 17 eksperymentów (symulacji numerycznych w programie komputerowym Aquasim).

Tabela 8.2

Centralny plan kompozycyjny $N = 23 + (2 \times 3) + 3 = 17$

Numer eksperymentu (N_i)	Wartości kodowe (x_i)			Wartości rzeczywiste (X_i)				
	x_1	x_2	x_3	$X1$	$X2$	$X3$	$X3'$	$X3''$
N1	-1	-1	-1	1000	11	1,176	4	264,600
N2	1	-1	-1	3000	11	1,176	4	264,600
N3	-1	1	-1	1000	50	1,176	4	264,600
N4	1	1	-1	3000	50	1,176	4	264,600
N5	-1	-1	1	1000	11	0,200	24	45,000
N6	1	-1	1	3000	11	0,200	24	45,000
N7	-1	1	1	1000	50	0,200	24	45,000
N8	1	1	1	3000	50	0,200	24	45,000
N9	-1	0	0	1000	30,5	0,343	14	77,175
N10	1	0	0	3000	30,5	0,343	14	77,175
N11	0	-1	0	2000	11	0,343	14	77,175
N12	0	1	0	2000	50	0,343	14	77,175
N13	0	0	-1	2000	30,5	1,176	4	264,600

N14	0	0	1	2000	30,5	0,200	24	45,000
N15	0	0	0	2000	30,5	0,343	14	77,175
N16	0	0	0	2000	30,5	0,343	14	77,175
N17	0	0	0	2000	30,5	0,343	14	77,175

8.1.3. Badania numeryczne

Bioreaktor IFAS został skonfigurowany w programie komputerowym Aquasim jako złoże biologiczne „*biofilm reactor compartment*” o pełnym wymieszaniu. Wartości pojemności reaktora oraz całkowitej powierzchni błony biologicznej były ustalone i spójne z wartościami tych samych parametrów konstrukcyjnych pilotowego bioreaktora IFAS (tabela 8.3). Stężenie osadu czynnego (X_{AS}) w systemie IFAS zdefiniowano jako „*particulate variables*” fazy wodnej bioreaktora „*bulk volume*”. Stężenia biomasy autotroficznej oraz heterotroficznej rozwijającej się w błonie biologicznej „*biofilm matrix*” oraz w osadzie czynnym wyrażano w postaci formuł, odpowiednio: „ $\rho * f_{L,BF}$ ” oraz „ $X_{AS} * f_{L,AS}$ ”. Założono, że grubość błony biologicznej (LF) i stężenie osadu czynnego zmienia się w funkcji czasu. Zmiany te były uzależnione od szybkości przyrostu i obumierania biomasy autotroficznej i heterotroficznej (zdefiniowanych zgodnie z przedstawionym modelem PN/A) w bioreaktorze oraz od ustalonego wieku osadu czynnego „*sludge age*”. Założono, że napowietrzanie bioreaktora będzie odbywało się w sposób przerywany, z cyklicznie zmieniającymi się warunkami napowietrzania i braku napowietrzania w interwałach odpowiednio 10 i 20 minut. Stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze ($S_{O,b}$) ustalono na poziomie 1,3 gO₂/m³. Przyjęte interwały cyklu napowietrzania oraz wartość stężenia tlenu w bioreaktorze były uznane za stwarzające właściwe warunki do uzyskania wysokich efektywności procesu PN/A i supresji aktywności biomasy NOB na podstawie analizy pracy bioreaktora pilotowego IFAS we wcześniejszych badaniach empirycznych (Trojanowicz i in., 2022). Aby utrzymać wartość stężenia tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze na założonym poziomie, dynamiczny proces napowietrzania był określony jako: „ $K_L a * (S_{O,b} - S_O)$ ”. Dane potrzebne do przeprowadzenia symulacji dynamicznej z założonym wzorem zmian stężenia tlenu w funkcji czasu przygotowano w formacie tekstu rozdzielanego znakami tabulacji i zaimportowano do programu Aquasim jako „*real list variable*”.

Osadnik wtórny skonfigurowano w programie komputerowym Aquasim jako „*mixed reactor compartment*” bez aktywnych procesów przemian biochemicznych, o stałej pojemności wynoszącej 0,2 m³. Przepływ pomiędzy bioreaktorem IFAS a osadnikiem wtórnym zdefiniowano jako łącznik adwekcyjny „*advective link*”. Pętlę recyrkulacji ścieków oraz osadu czynnego z osadnika wtórnego do bioreaktora IFAS skonfigurowano w Aquasim jako „*bifurcation*” ze zdefiniowanym ob-

jętościowym natężeniem przepływu (Q_{rec} , $m^3 \cdot d^{-1}$). Strumienie masy „loadings” substancji rozpuszczonych „I” zawracanych z osadnika wtórnego do bioreaktora wyrażono jako „ $Q_{rec} * S_I$ ”, natomiast strumienie biomasy recykulowanej, rozwijającej się w osadzie czynnym (X_I) oraz zawiesiny inertej (X_I) zdefiniowano jako: „ $Q * X_I(X_I)$ ”, gdzie symbolem „ Q ” oznaczono zmienną programu Aquasim „discharge”. Ilość osadu czynnego usuwanego poza układ określono jako dynamiczny proces zgodnie z formułą: „ $-(1/SludgeAge) * X_{i,AS}$ ”.

Wartości parametrów wejściowych do symulacji, poddanych przedmiotowej analizie: hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze (HRT, h) i powiązane z nim objętościowego natężenia przepływu ścieków dopływających do bioreaktora (Q_{in} , m^3/d), początkowego stężenia osadu czynnego w bioreaktorze (X_{AS} , $gO_2(ChZT)/m^3$), wieku osadu czynnego (SRT, d), były zgodne z wartościami określonymi podczas planowania eksperymentu (tabela 8.2). Wartości pozostałych parametrów wejściowych: odczynu (pH) i temperatury (T) ścieków w bioreaktorze, stężenia azotu amonowego w ściekach na wlocie do bioreaktora ($S_{TAN,IN}$, gN/m^3), wartość zasadowości w ściekach surowych ($S_{ALK,IN}$, $molHCO_3/m^3$), wartość chemicznego zapotrzebowania na tlen w dopływie ($S_{S,IN}$, gO_2/m^3), były stałe i mieściły się w zakresach wartości średnich rejestrowanych podczas eksploatacji pilotowego bioreaktora IFAS (tabela 7.1). Założono, że stężenie azotu azotynowego i azotanowego w ściekach dopływających do bioreaktora IFAS wynosiło zero.

Analizowany czas pracy bioreaktora IFAS dla każdej symulacji numerycznej (tabela 8.2) wynosił 270 dni, który był 5,4 razy większy od najwyższej wartości przyjętego podczas badań wieku osadu, wynoszącego 50 dni (194 000 kroków symulacji, każdy o długości 0,00138889 d).

Tabela 8.3

Wartości parametrów konstrukcyjnych i technologicznych bioreaktora IFAS poddane analizie

Lp.	Nazwa parametru	Symbol	Wartość	Jednostka
IFAS				
1	Objętość bioreaktora	V_R	0,20	[m^3]
2	Całkowita powierzchnia błony biologicznej	A	40	[m^2]
3	Powierzchnia właściwa nośników błony biologicznej	ω	500	[m^2/m^3]
4	Objętość bioreaktora wypełniona nośnikami błony biologicznej	V_C	0,08	[m^3]
Jakość ścieków na wlocie do bioreaktora IFAS				
5	Stężenie azotu amonowego	$S_{TAN,IN}$	45	[gN/m^3]
6	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen	$S_{S,IN}$	55	[gO_2/m^3]
7	Zasadowość	$S_{ALK,IN}$	8	[mol/m^3]
8	Odczyn – pH	pH	7	n.d.
9	Temperatura	T	20	[$^{\circ}C$]

W powyższej tabeli 8.3 przedstawiono wartości parametrów konstrukcyjnych i technologicznych bioreaktora wykorzystane podczas serii symulacji numerycznych procesu autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków.

8.1.4. Rozwój i walidacja modelu powierzchni odpowiedzi (RSM)

Wartości zmiennych zależnych uzyskanych jako wynik prowadzonych eksperymentów numerycznych zgodnie z opracowanym planem (tabela 8.2) wprowadzono do programu komputerowego MODDE. Następnie z zastosowaniem metody wielokrotnej regresji liniowej (MLR, ang. *multilinear regression*) do przestrzeni odpowiedzi dopasowano model w postaci wielomianu drugiego stopnia:

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{33} \cdot X_3^2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3$$

gdzie:

- Y_i – wartość zmiennej zależnej ($i = 1, 2$),
- X_i – wartość zmiennej niezależnej ($i = 1, 2, 3$),
- b_0 – wyraz wolny (stała),
- b_j – wartość współczynników opisujących efekty liniowe ($j = 1, 2, 3$),
- b_{jk} – wartość współczynników związanych z wystąpieniem interakcji ($j = 1, 2, 3; k = 1, 2, 3$),
- b_{jj} – wartość współczynników określających efekty kwadratowe ($j = 1, 2, 3$).

W kolejnym kroku sprawdzono normalność wartości resztowych (ang. *residuals*) oraz zidentyfikowano i wyeliminowano wartości odstające (ang. *outliers*). Jako wartości odstające uznawano wartości resztowe (różnice pomiędzy wartością przewidywaną przez model a rzeczywistą) różniące się więcej niż czterokrotność wartości odchylenia standardowego reszt.

W celu poprawy jakości dopasowania modelu/jakości predykcji (*model validity*), sprawdzona została istotność statystyczna współczynników b modelu ($p < 0,05$). Część zmiennych w postaci kwadratowej lub interakcyjnej, które były powiązane ze współczynnikami uznanymi za nieistotne statystycznie ($p > 0,05$) wyeliminowano i powtórzono analizę regresji wielokrotnej, aby wyprowadzić ponownie model RSM.

Walidację modelu (ocenę, czy model umożliwia uzyskanie właściwego dopasowania zmiennych zależnych do wartości odniesienia: w rozpatrywanym przypadku wyników symulacji numerycznej procesu PN/A) oparto na wykonanej w programie MODDE analizie wariancji (ANOVA), w szczególności na interpretacji wartości: współczynnika determinacji (R^2); poprawionego współczynnika determinacji (ADJ- R^2); współczynnika predykcji modelu (Q^2); istotności (p) wartości F dla regresji; testu braku dopasowania będącego miarą błędu modelu (LOF, ang. *lack of fit*);

czystego błędu modelu (miary zmienności wyników powtarzanych pomiarów – dla tych samych wartości zmiennych niezależnych). Kryteria akceptacji wymienionych parametrów testów statystycznych zestawiono w tabeli 8.4.

Tabela 8.4

Kryteria akceptacji statystyk testowych ANOVA zastosowane podczas walidacji modelu RSM

Lp.	Statystyka testowa	Wartość	Uwagi
1	R^2	Bliska 1,0	Współczynnik determinacji (R^2) określa procent zmienności zmiennej zależnej wyjaśniony przez model. Jest miarą dopasowania modelu do danych.
2	ADJ- R^2	Bliska 1,0	Poprawiony współczynnik determinacji (ADJ- R^2) określa procent zmienności zmiennej zależnej (Y_i) wyjaśniony przez model z uwzględnieniem liczby parametrów modelu. Wartości R^2 i ADJ- R^2 powinny być zbliżone. Jeżeli znacznie różnią się od siebie, może to świadczyć o obecności w modelu współczynników nieistotnych statystycznie.
3	Q^2	Bliska 1,0 Różnica pomiędzy Adj- R^2 a Q^2 mniejsza niż 0,2 (Adj- $R^2 - Q^2 < 0,2$)	Współczynnik predykcji modelu (Q^2) określa procent zmienności zmiennej zależnej (Y_i) przewidziany przez model. Jest miarą poprawności przewidywań modelu odnoszących się do wartości zmiennych zależnych.
4	p dla F	$p < 0,05$ $F > F$ krytyczne	Istotna wartość statystyki F dla regresji określa istotność samego modelu i obliczonych współczynników. Jest miarą poprawnego dopasowania wygenerowanego modelu do danych.
5	LOF	$p > 0,05$ $F < F$ krytyczne	Jeżeli statystyka LOF nie jest istotna, oznacza to, że nie udowodniono braku dopasowania wygenerowanego modelu do danych.

Oceniono również obliczaną przez program MODDE wartość ogólnej zgodności modelu (ang. *validity*) (jej wartość jest tym wyższa, im wyższa jest różnica pomiędzy czystym błędem a błędem modelu) oraz odtwarzalności modelu (ang. *reproducibility*). Wartość ogólnej zgodności modelu powyżej 0,25 oznacza, że czysty błąd modelu jest większy od błędu modelu, wartość wynosząca 1,0 oznacza doskonałą zgodność modelu. Wartość „odtwarzalności” powyżej 0,5 oznacza akceptowalny poziom czystego błędu modelu (wynika z precyzji wykonywanych eksperymentów).

Ponieważ doskonała powtarzalność wyników symulacji i związana z nim wartość czystego błędu wynosząca zero powoduje sztuczny brak prawidłowości dopasowania modelu (oszacowana wartość błędu modelu jest wyższa od czystego błędu), aby oszacować dolny i górny zakres wartości zmiennych zależnych przy powtórzeniach eksperymentu w punkcie centralnym wykorzystano średni błąd kwadratowy (RMSE) modelu matematycznego PN/A (rozdział 7.4).

Celem ostatniej części analizy było znalezienie właściwych wartości trzech analizowanych czynników (X_{AS} , SRT, HRT, NLR, Q) dla zmiennych zależnych spełniających jednocześnie następujące kryteria:

- maksymalna wartość efektywności (E) procesu PN/A mieszcząca się w zakresie od 75% do 89%,
- maksymalna wartość wydajności (c) procesu PN/A mieszcząca się w zakresie od 45 do 140 gN m⁻³·d⁻¹.

Wyznaczenie najlepszych wartości wymienionych zmiennych wykonano dla wprowadzonego wcześniej modelu RSM z użyciem narzędzia optymalizacyjnego (ang. *optimizer*) w programie komputerowym MODDE.

8.1.5. Weryfikacja najlepszych wartości czynników modelu RSM

Aby zweryfikować wcześniej wyznaczone, najlepsze wartości czynników modelu RSM (X_{AS} , SRT, HRT), przeprowadzono dodatkowy eksperyment numeryczny. Znalezione, odpowiednie wartości zmiennych niezależnych (parametrów procesu PN/A) zostały wprowadzone jako dane wejściowe do symulacji procesu PN/A głównego strumienia ścieków w programie komputerowym Aquasim. Dynamiczną symulację przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 6.3. Przewidywane przez model matematyczny wartości efektywności i wydajności procesu PN/A w bioreaktorze IFAS porównano z wartościami tych zmiennych przewidzianymi przez model RSM w trakcie optymalizacji.

8.2. Wyniki i dyskusja

8.2.1. Plan badań i wyniki eksperymentów numerycznych

W tabeli 8.5 przedstawiono wartości zmiennych zależnych obliczonych na podstawie wyników uzyskanych w trakcie dynamicznej symulacji procesu PN/A w bioreaktorze IFAS w odniesieniu do planu badań.

Tabela 8.5

Wartości zmiennych zależnych (Y_i) odniesione do planu badań (CCFC)

Numer eksperymentu (Ni)	Wartości kodowe (x_i)			Wartości zmiennej zależnej (Y_i)	
	x_1	x_2	x_3	Y1	Y2
N1	-1	-1	-1	27,8	67,8
N2	1	-1	-1	25,6	67,8
N3	-1	1	-1	37,1	98,2
N4	1	1	-1	36,2	95,7

cd. tab. 8.5

N5	-1	-1	1	76,1	34,2
N6	1	-1	1	76,5	34,4
N7	-1	1	1	82,9	37,3
N8	1	1	1	83,1	37,4
N9	-1	0	0	66	50,9
N10	1	0	0	69,3	53,5
N11	0	-1	0	61	47,1
N12	0	1	0	80,5	62,1
N13	0	0	-1	48,7	128,8
N14	0	0	1	81,3	36,6
N15	0	0	0	67,9	52,4
N16	0	0	0	79,1	61
N17	0	0	0	56,8	43,9

8.2.2. Rozwój i walidacja modelu powierzchni odpowiedzi (RSM)

Wartości obliczonych na podstawie danych z eksperymentów numerycznych (symulacji dynamicznych) zmiennych zależnych (E , c) zostały wprowadzone do arkusza kalkulacyjnego w programie MODDE. Do zgromadzonych w arkuszu wartości czynników i zmiennych zależnych (przestrzeni odpowiedzi) dopasowano z zastosowaniem metody liniowej regresji wielokrotnej model matematyczny (wielomian drugiego stopnia zawierający wyrażenia wyższego rzędu opisujące zależności interakcyjne). Wykazano normalność reszt, po eliminacji wartości odstających zidentyfikowanych dla eksperymentu numer 13 (il. 8.1). Jakość dopasowania modelu do danych eksperymentalnych spełniała kryteria walidacji ($Adj-R^2 = 0,87$ i $0,94$; $Q^2 = 0,84$ i $0,95$; ogólna zgodność modelu = $0,990$ i $0,999$ odpowiednio dla zmiennej E i c). Po analizie statystyk parametrów b_i modelu i stwierdzeniu, że nie jest on istotny statystycznie dla zmiennej niezależnej X_1 (początkowe stężenie osadu czynnego w bioreaktorze IFAS, X_{AS}) oraz efektu kwadratowego $X_2 * X_2$ (wiek osadu czynnego w bioreaktorze IFAS), wyeliminowano je z modelu. Ponownie sprawdzono normalność rozkładu wartości reszt i nie stwierdzono konieczności usunięcia wartości odstających. W wyniku wprowadzonych zmian wartość poprawionego współczynnika determinacji ($ADJ-R^2$) wzrosła do poziomu $0,93$ i $0,96$, natomiast współczynnik predykcji (Q^2) wyniósł $0,92$ i $0,96$ odpowiednio dla funkcji efektywności (E) i wydajności (c). Różnica pomiędzy współczynnikiem predykcji a poprawionym współczynnikiem determinacji wynosiła odpowiednio $0,01$ i $0,00$ dla E i c , czyli znacznie poniżej maksymalnej dopuszczalnej wartości wynoszą-

cej 0,2. Wartość ogólnej zgodności dopasowania (ang. *model validity*) wynosiła odpowiednio 0,999 i 0,999 dla E i c (idealna wartość dopasowania modelu wynosi 1,0).

Analiza wariancji wskazała, że model jest poprawnie dopasowany do danych. Wykazano istotność statystyki F dla regresji ($p = 0,000$) zarówno dla modelu efektywności (E), jak i wydajności (c). Potwierdził to dodatkowo test braku dopasowania – statystyka LOF nie była istotna: $p = 0,999$ i $1,000$ odpowiednio dla E i c (tabela 8.7). Wysoką jakość dopasowania modelu RSM dobrze ilustruje wykres wartości zmiennych zależnych przewidywanych w odniesieniu do wartości tych samych parametrów pochodzących z eksperymentów numerycznych (obserwowanych). Dopasowana do nich krzywa regresji charakteryzowała się wysoką wartością współczynnika R^2 wynoszącą: 0,948 i 0,973 odpowiednio dla E i c , natomiast wartość współczynnika kierunkowego krzywej (b) wynosiła 1 zarówno dla E , jak i c (il. 8.2).

Tabela 8.6

Wartości współczynników (b) modelu RSM, błąd standardowy (SE) i współczynnik istotności (p), $X3 = \text{HRT}$

Efektywność (E)	b	SE	p
Stała (b_0)	68,657	2,043	1,9e-12
SRT (b_2)	5,28	1,709	0,010
HRT (b_3)	24,152	1,813	3,9e-8
HRT*HRT (b_{33})	-12,829	2,732	0,0006
SRT*HRT (b_{23})	-0,812	1,911	0,679
Wydajność (c)	b	SE	p
Stała (b_0)	52,986	1,446	7,5e-13
SRT (b_2)	7,94	1,210	4,1e-5
HRT (b_3)	-23,198	1,283	1,6e-9
HRT*HRT (b_{33})	6,192	1,934	0,008
SRT*HRT (b_{23})	-6,525	1,353	0,0005

SE = SD/(n^{1/2})

Tabela 8.7

Wyniki analizy wariancji (ANOVA) dla modelu RSM, $X3 = \text{HRT}$

Efektywność (E)	DF	SS	MS (wariancja)	F	p	SD
Suma kwadratów	16	69599,4	4349,9			
Kwadrat sumy/N	1	63403,2	63403,2			
Zmienność całkowita (SST)	15	6196,2	413,1			20,3
Zmienność regresji (SSR)	4	5874,7	1468,7	50,2	0,000	38,3
Zmienność reszt (SSE)	11	321,5	29,2			5,4

cd. tab. 8.7

Brak dopasowania (LOF)	9	72,9	8,1	0,07	0,999	2,8
(Błąd modelu)						
Czysty błąd	2	248,6	124,3			11,2
(Błąd powtórzeń)						
	N = 16	$Q^2 = 0,922$				
	DF = 11	$R^2 = 0,948$				
	ADJ-R ² = 0,929					
Wydajność (<i>c</i>)	DF	SS	MS (wariancja)	<i>F</i>	<i>p</i>	SD
Suma kwadratów	16	54399,9	3399,9			
Kwadrat sumy/N	1	48433	48433			
Zmienność całkowita (SST)	15	5966,9	397,8			19,9
Zmienność regresji (SSR)	4	5805,8	1451,5	99,1	0,000	38,1
Zmienność reszt (SSE)	11	161,1	14,6			3,8
Brak dopasowania (LOF)	9	14,9	1,7	0,02	1,000	1,3
(Błąd modelu)						
Czysty błąd	2	146,2	73,1			8,5
(Błąd powtórzeń)						
	N = 16	$Q^2 = 0,962$				
	DF = 11	$R^2 = 0,973$				
	ADJ-R ² = 0,963					

Gdzie: SS – suma kwadratów; MS – średni błąd kwadratowy (wariancja); *F* – statystyka testowa, *p* – poziom istotności, SD – odchylenie standardowe; DF: zmienność całkowita $n - 1$ (liczb eksperymentów, wyników $n = 17$) – suma kwadratów odchylen do wariancji ogólnej; zmienność regresji $p - 1$ (p – liczba estymowanych parametrów $4 + stała$); zmienność reszt $n - p$ ($17 - 5$).

W analogiczny sposób dopasowano i zwalidowano model do przestrzeni odpowiedzi uwzględniającej jako zmienną X_3 obciążenie objętości bioreaktora ładunkiem azotu (NLR, $\text{gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) oraz objętościowe natężenie przepływu ścieków do bioreaktora (Q , $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$). Wyniki zostały przedstawione w tabelach od 8.8 do 8.11 oraz na il. od 8.1 do 8.3.

Tabela 8.8

Wartości współczynników (b) modelu RSM, błąd standardowy (SE)
i współczynnik istotności (p), $X_3 = \text{NLR}$

Efektywność (E)	b	SE	p
Stała (b_0)	47,340	5,092	1,5e-6
SRT (b_2)	5,283	1,743	0,011
NLR (b_3)	-24,152	1,828	4,3e-8
NLR*NLR (b_{33})	8,487	5,907	0,178
SRT*NLR (b_{23})	0,020	1,837	0,991
Wydajność (c)	b	SE	p
Stała (b_0)	79,586	3,827	3,5e-10
SRT (b_2)	8,789	1,310	3,3e-5
NLR (b_3)	23,197	1,374	3,2e-9
NLR*NLR (b_{33})	-20,408	4,439	0,0007
SRT*NLR (b_{23})	6,003	1,381	0,001

Tabela 8.9

Wyniki analizy wariancji (ANOVA) dla modelu RSM, $X_3 = \text{NLR}$

Efektywność (E)	DF	SS	MS (wariancja)	F	p	SD
Suma kwadratów	16	69599,4	4349,9			
Kwadrat sumy/N	1	63403,2	63403,2			
Zmienność całkowita (SST)	15	6196,2	413,1			20,3
Zmienność regresji (SSR)	4	5869,4	1467,3	49,4	0,000	38,3
Zmienność reszt (SSE)	11	326,8	29,7			5,5
Brak dopasowania (LOF)	9	78,1	8,7	0,07	0,998	2,9
(Błąd modelu)						
Czysty błąd	2	248,6	124,3			11,2
(Błąd powtórzeń)						
	N = 16	$Q^2 = 0,919$				
	DF = 11	$R^2 = 0,947$				
	ADJ- $R^2 = 0,928$					
Wydajność (c)	DF	SS	MS (wariancja)	F	p	SD
Suma kwadratów	16	54399,9	3399,9			
Kwadrat sumy/N	1	48433	48433			
Zmienność całkowita (SST)	15	5966,9	397,8			19,9

cd. tab. 8.9

Zmienność regresji (SSR)	4	5782,3	1445,6	86,1	0,000	38,0
Zmienność reszt (SSE)	11	184,6	16,8			4,1
Brak dopasowania (LOF)	9	38,4	4,3	0,06	0,999	2,1
(Błąd modelu)						
Czysty błąd	2	146,2	73,1			8,6
(Błąd powtórzeń)						
	N = 16	$Q^2 = 0,953$				
	DF = 11	$R^2 = 0,969$				
	ADJ-R ² = 0,958					

Tabela 8.10

Wartości współczynników (b) modelu RSM, błąd standardowy (SE)
i współczynnik istotności (p), $X_3 = Q$

Efektywność (E)	b	SE	p
Stała (b_0)	47,340	5,092	1,5e-6
SRT (b_2)	5,283	1,743	0,011
Q (b_3)	-24,152	1,828	4,3e-8
Q*Q (b_{33})	8,487	5,907	0,178
SRT*Q (b_{23})	0,020	1,837	0,991
Wydajność (e)	b	SE	p
Stała (b_0)	79,586	3,827	3,5e-10
SRT (b_2)	8,789	1,310	3,3e-5
Q (b_3)	23,197	1,374	3,3e-9
Q*Q (b_{33})	-20,408	4,439	0,0007
SRT*Q (b_{23})	6,003	1,381	0,001

Tabela 8.11

Wyniki analizy wariancji (ANOVA) dla modelu RSM, $X_3 = Q$

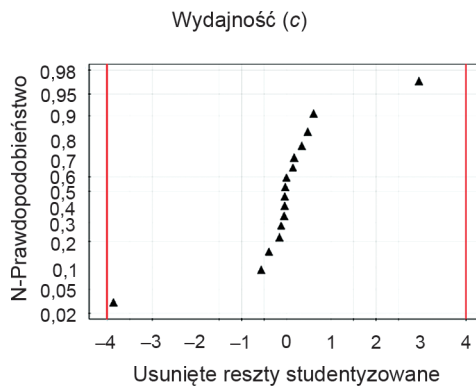
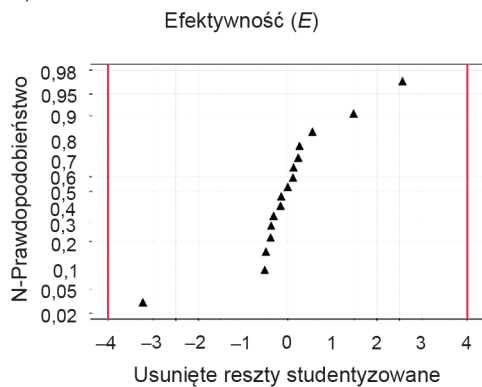
Efektywność (E)	DF	SS	MS (wariancja)	F	p	SD
Suma kwadratów	16	69599,4	4349,9			
Kwadrat sumy/N	1	63403,2	63403,2			
Zmienność całkowita (SST)	15	6196,2	413,1			20,3
Zmienność regresji (SSR)	4	5869,4	1467,3	49,3	0,000	38,3
Zmienność reszt (SSE)	11	326,8	29,7			5,4

Brak dopasowania (LOF)	9	78,1	8,7	0,07	0,998	2,9
(Błąd modelu)						
Czysty błąd	2	248,6	124,3			11,15
(Błąd powtórzeń)						
	N = 16	$Q^2 = 0,953$				
	DF = 11	$R^2 = 0,969$				
	ADJ- $R^2 = 0,958$					
Wydajność (c)	DF	SS	MS (wariancja)	F	p	SD
Suma kwadratów	16	54399,9	3399,9			
Kwadrat sumy/N	1	48433	48433			
Zmienność całkowita (SST)	15	5966,9	397,8			19,9
Zmienność regresji (SSR)	4	5782,3	1445,6	86,1	0,000	38,0
Zmienność reszt (SSE)	11	184,6	16,8			4,1
Brak dopasowania (LOF)	9	38,4	4,3	0,06	0,999	2,1
(Błąd modelu)						
Czysty błąd	2	146,2	73,1			8,6
(Błąd powtórzeń)						
	N = 16	$Q^2 = 0,953$				
	DF = 11	$R^2 = 0,969$				
	ADJ- $R^2 = 0,958$					

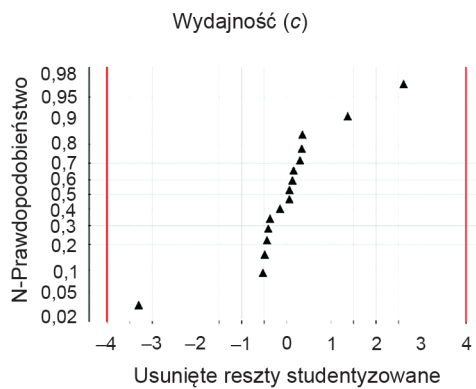
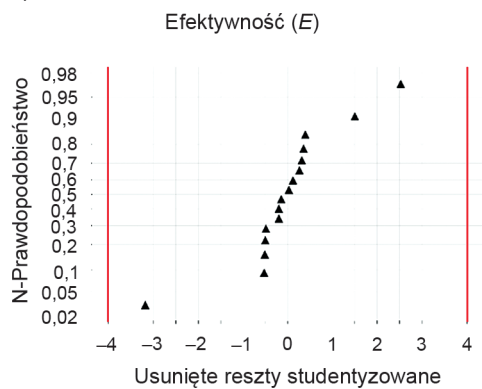
8.2.3. Wpływ wybranych parametrów technologicznych (zmiennych niezależnych) na efektywność i wydajność procesu PN/A

Statystycznie istotne ($p < 0,05$) wartości wyznaczonych współczynników (b_j) modelu RSM zarówno dla efektywności (E), jak i wydajności (c) procesu PN/A, odnosiły się do następujących zmiennych niezależnych pierwszego rzędu: SRT, HRT, NLR, Q . Jak wcześniej wspomniano wpływ początkowego stężenia osadu czynnego w bioreaktorze (X_{AS}) na zmienne zależne nie został potwierdzony jako statystycznie istotny ($p > 0,05$) i dlatego czynnik ten wyeliminowano z modelu. Ponadto stwierdzono, że interakcje (b_{jk}) pomiędzy: SRT* Q , SRT*NLR, SRT*HRT mają istotny statystycznie wpływ na wartość wydajności procesu PN/A. Stwierdzono również istotne efekty kwadratowe (b_{jj}) HRT*HRT w przypadku zarówno efektywności, jak i wydajności, natomiast efekty kwadratowe NLR*NLR oraz Q * Q były istotne jedynie dla wydajności (il. 8.3, tabela 8.8–8.11).

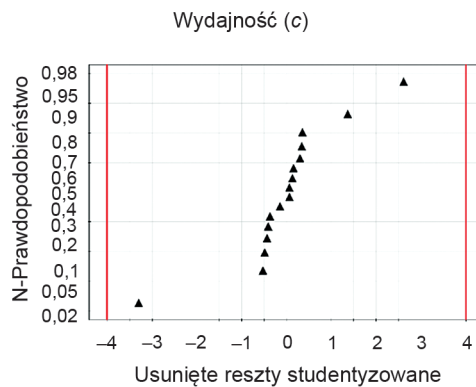
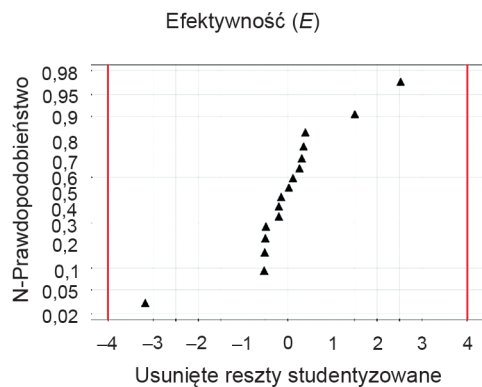
A)



B)

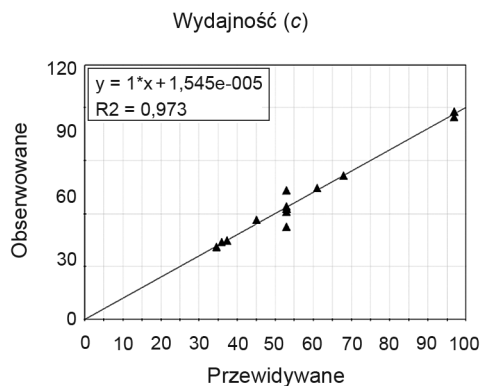
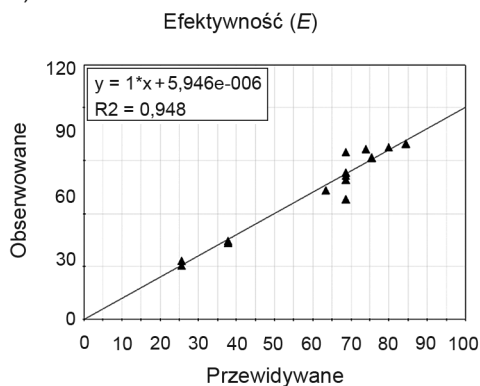


C)

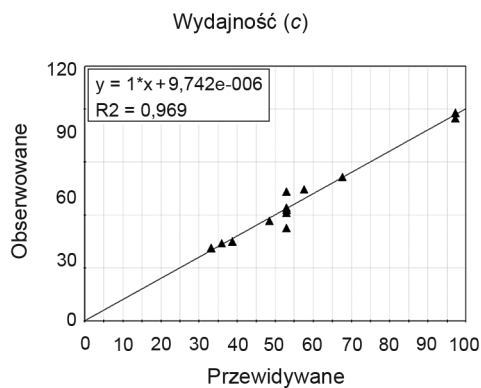
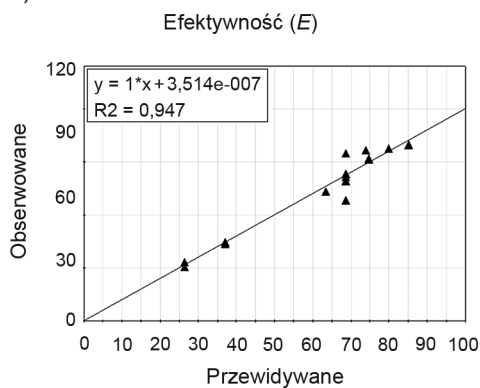


II. 8.1. Wykresy normalności wartości reszt: A) $X_3 = \text{HRT}$; B) $X_3 = \text{NLR}$; C) $X_3 = \text{Q}$

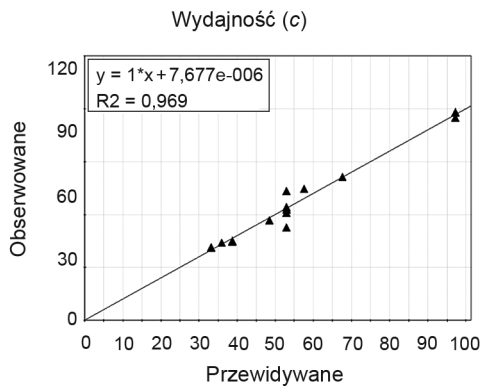
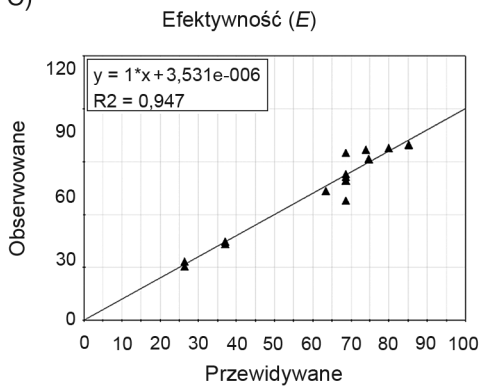
A)



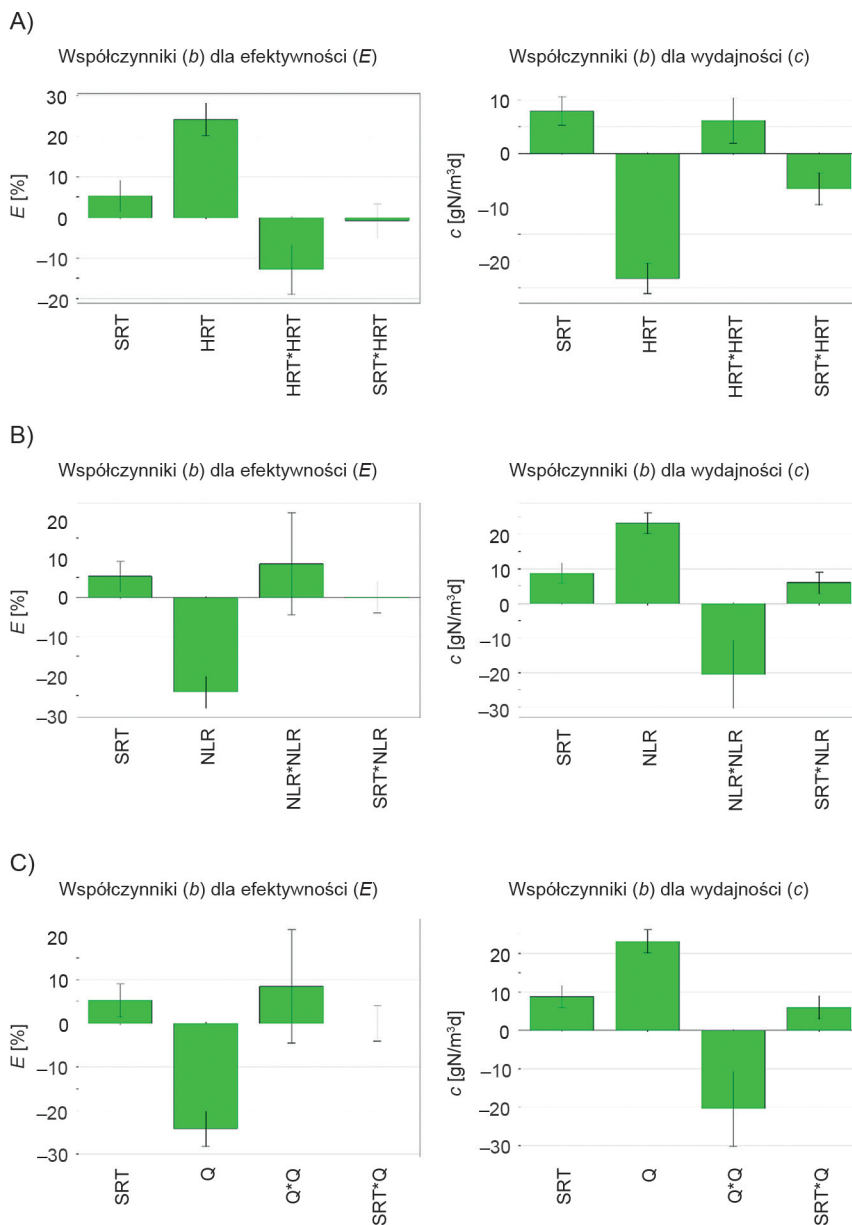
B)



C)



II. 8.2. Porównanie obserwowanych i przewidywanych wartości zmiennych zależnych:
A) $X_3 = \text{HRT}$; B) $X_3 = \text{NLR}$; C) $X_3 = Q$



II. 8.3. Wartości zeskalowanych i wyśredkowanych współczynników (b) modelu RSM z zaznaczonymi granicami przedziałów ufności: A) $X_3 = \text{HRT}$; B) $X_3 = \text{NLR}$; C) $X_3 = Q$. Uwagi: 1) brak przecięcia przez przedział ufności współczynników b wartości zerowej świadczy o ich istotności; 2) wysokość słupka ilustruje efekt rozumiany jako zmiana wartości zmiennej zależnej (E lub c) przy zmianie wartości czynnika od 0 do 1 w zakodowanych jednostkach, podczas gdy wartości pozostałych czynników są ustalone na poziomie średnim

Zgodnie z wynikami modelowania RSM (il. 8.3) największy efekt (liniowy i kwadratowy) na efektywność procesu PN/A ma hydrauliczny czas zatrzymania (HRT) (dodatnia korelacja dla efektu liniowego i ujemna dla kwadratowego), jak również związane z tym parametrem obciążenie bioreaktora ładunkiem azotu (NLR) oraz objętościowe natężenie przepływu ścieków (Q) dopływających do bioreaktora (ujemne korelacje dla efektu liniowego i brak korelacji dla efektu kwadratowego). Pozytywnie na efektywność procesu wpływa również wiek osadu czynnego (SRT) (dodatnia korelacja). Nie stwierdzono przy tym statystycznie istotnych interakcji pomiędzy wiekiem osadu a HRT, NLR i Q . Z przedstawionych wyników nasuwa się wniosek, że zwiększanie dopływu ścieków i będące jego pochodną obniżenie hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze (HRT) oraz wzrost obciążenia bioreaktora ładunkiem azotu obniża efektywność procesu PN/A. Negatywny skutek wzrostu obciążenia hydraulicznego może być natomiast złagodzony poprzez zatrzymanie większej ilości biomasy w reaktorze IFAS (wzrost wieku osadu czynnego, SRT).

Do interesujących wniosków prowadzi analiza efektu, jaki mają rozpatrywane czynniki na wydajność procesu (c) (il. 8.3). Czynniki o największym wpływie na tę zmienną są: Q , NLR i HRT. Obserwuje się w ich przypadku istotność zarówno efektów liniowych, jak i kwadratowych (HRT, HRT², Q , Q^2 , NLR, NLR²). Wydajność procesu jest dodatnio skorelowana z SRT, Q i NLR w przypadku liniowej zależności. Ujemna korelacja w przypadku zależności kwadratowych oznacza, że przy znacznych wzrostach obciążenia hydraulicznego i substratowego bioreaktora nie następuje dalsza poprawa wydajności procesu, a zaczyna być obserwowany ograniczający wpływ skrócenia czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze i/lub wzrostu ładunku azotu do niego doprowadzanego (wydajność procesu uzyskuje maksimum po czym ulega powolnemu obniżeniu).

Korelacje pomiędzy wydajnością (c) i Q , NLR oraz HRT mają przeciwny kierunek w porównaniu z korelacją tych czynników z efektywnością (E). Model RSM przewiduje wzrost zarówno efektywności (E), jak i wydajności (c) procesu wraz ze wzrostem wieku osadu czynnego (SRT) (pozytywna korelacja z efektywnością i wydajnością). Ważne są również kierunki oddziaływań interakcji pomiędzy SRT a Q , NLR i HRT na wydajność procesu (c). Jeżeli zwiększone zostaje obciążenie bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń i jednocześnie następuje wzrost wieku osadu czynnego, to przewidywana jest dalsza poprawa wydajności procesu (w odniesieniu do średnich wartości analizowanych czynników). Jest to ważny wniosek z punktu widzenia strategii prowadzenia procesu PN/A w bioreaktorze IFAS.

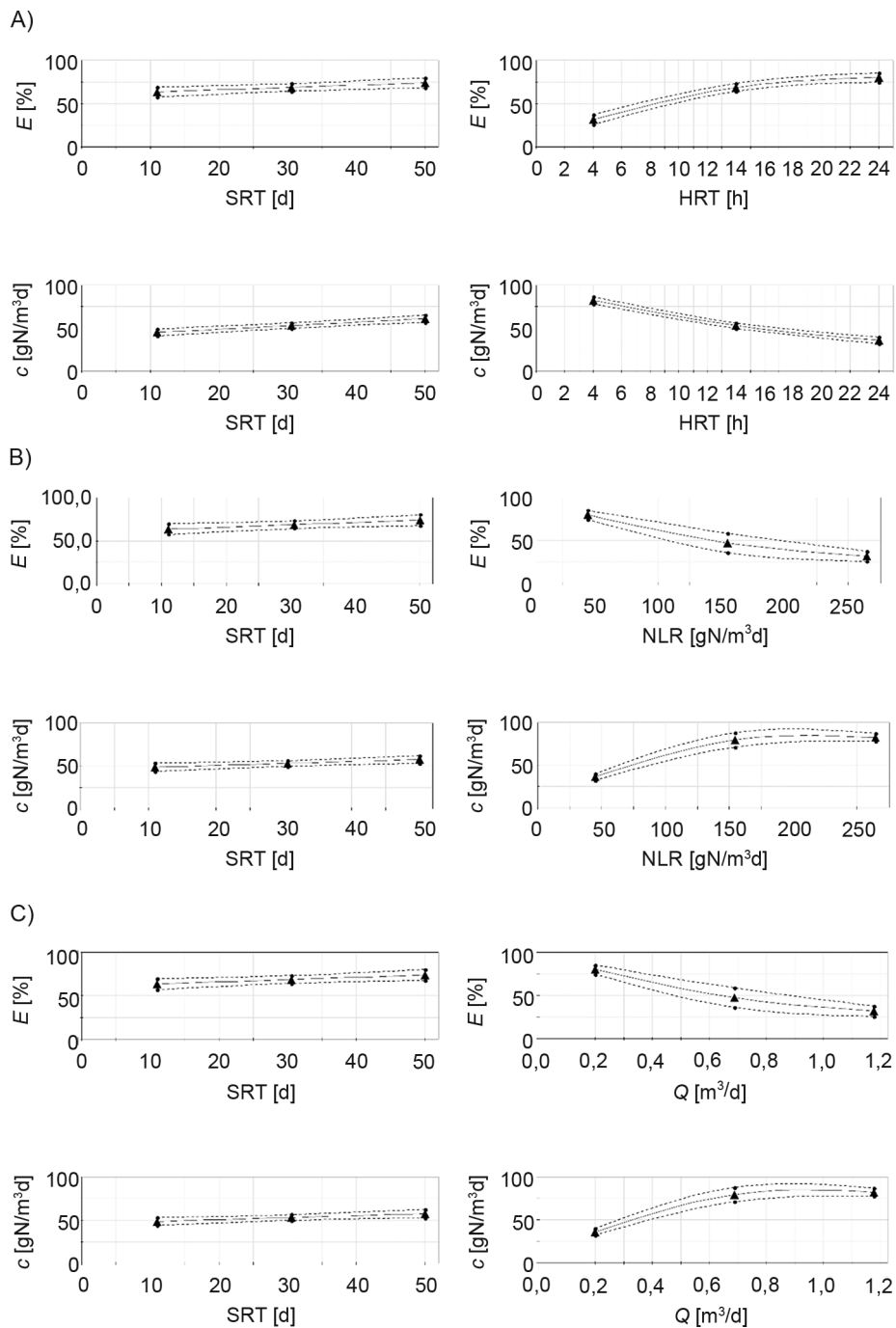
Oczywiście równie ważne jest określenie zakresu wartości obciążenia ładunkiem azotu (NLR) i wieku osadu (SRT), przy których przewiduje się osiągnięcie najbardziej korzystnych wyników w odniesieniu do praktyki i celów stosowania autotroficznej deamonifikacji (uzyskania określonych regulacjami prawnymi, niskich wartości stężeń azotu na wylocie z bioreaktora przy jednoczesnej maksymali-

zacji wydajności systemu IFAS). Posłuży do tego dalsza część prowadzonej analizy (rozdział 8.2.4).

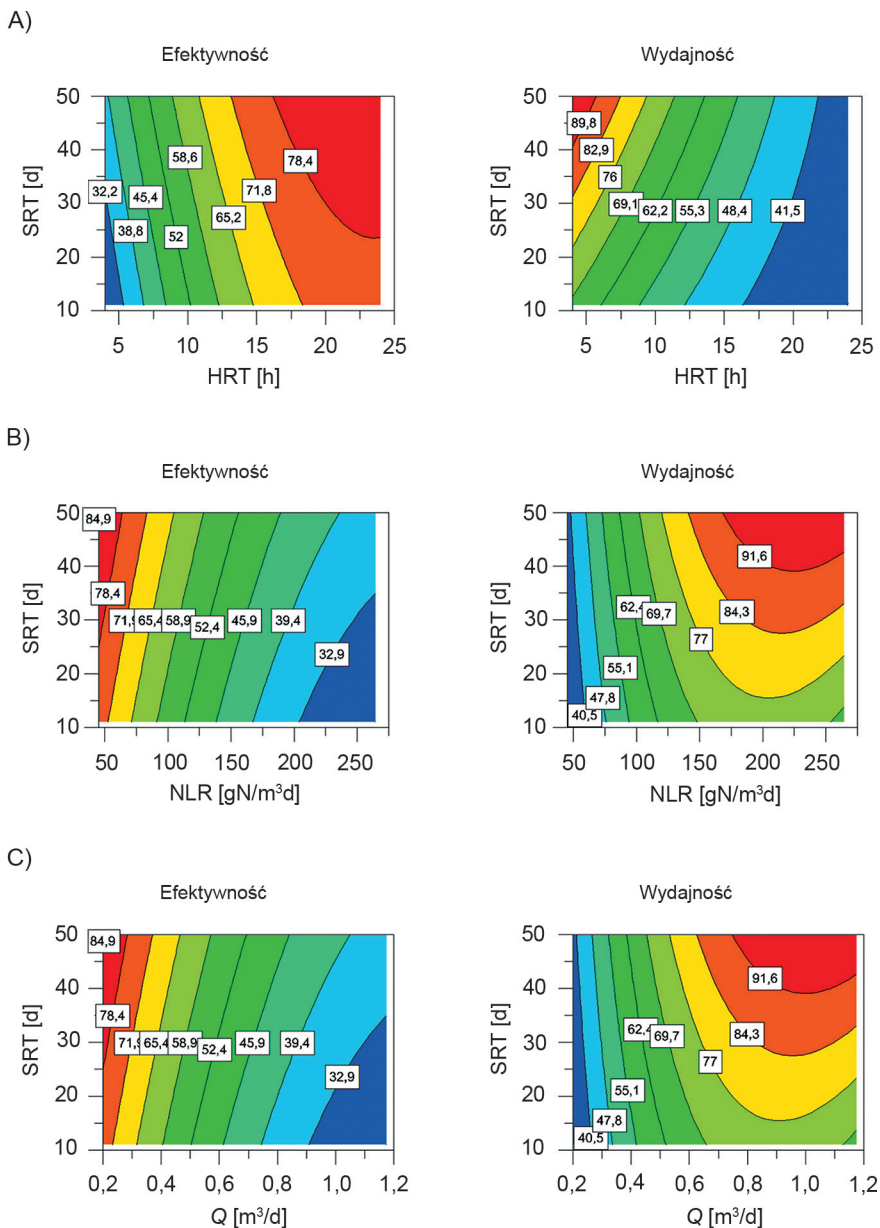
Przedstawione wyniki są spójne z fundamentalną wiedzą dotyczącą prowadzenia procesów biologicznego oczyszczania ścieków. Nie stoją w sprzeczności w odniesieniu zarówno do fizyczno-chemicznych warunków pracy reaktora, jak i aspektów technologicznych jego pracy. Zwiększenie wydajności reaktora biologicznego (c) łączy się z ilością substratu doprowadzanego do niego w określonym czasie – obciążeniem bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń (NLR) oraz ze stężeniem substratów w bioreaktorze (S_i), które wpływa pozytywnie na wzrost szybkości przemian substratów w produkty (równanie 5.1 oraz 5.4). Wzrost wieku osadu (SRT) skutkuje zatrzymaniem większej ilości biomasy z pożądanych grup mikroorganizmów w układzie i co za tym idzie – wzrostem wydajności przemian doprowadzanych substratów (azotu amonowego) w produkty (azot azotynowy, azot cząsteczkowy) (5.4). Większa ilość doprowadzanego substratu (NLR) wiąże się z kolei z możliwością większego przyrostu biomasy (efekt procesów anabolicznych opisywanych współczynnikiem wydajności przemian substratu Y_i) i jej wyższego stężenia w reaktorze (X_i). Znalazło to odzwierciedlenie w statystycznie istotnej ($p = 0,001$, tabela 8.8 i 8.9) interakcji pomiędzy SRT oraz NLR (jak również Q i HRT) (il. 8.3, 8.5 i 8.6). Z drugiej strony utrzymujące się, wysokie stężenie substratów w bioreaktorze o pełnym wymieszaniu oznacza jednocześnie spadek efektywności procesu usuwania zanieczyszczeń w rozpatrywanym przypadku azotu. Może prowadzić również do inhibicji przyrostu bakterii (równanie 5.2, 5.5). Stąd wynika odwrotność korelacji Q , HRT i NLR odpowiednio względem E i c (il. 8.3, 8.5 i 8.6).

Analizując samodzielny efekt poszczególnych zmiennych niezależnych na proces PN/A (il. 8.4), możemy zauważyć, że maksymalna efektywność (E) usuwania azotu jest przewidywana dla maksymalnych wartości SRT (50 dni, $E = 73,9\%$). Ponadto efektywność na poziomie 79,9% spodziewana jest dla maksymalnej wartości HRT (24 godziny) oraz minimalnych wartości Q (0,2 m³/d) i NLR (45 gN/m³d). W przypadku wydajności (c) jej maksymalne wartości oczekiwane są dla maksymalnych wartości SRT (50 dni, $c = 57,5 - 60,9$ gN/m³d). Wydajność (c) przewidywana jest na poziomie około 82,4 gN/m³d dla maksymalnych wartości Q (1,176 m³/d) i NLR (264,6 gN/m³d), co odpowiada minimalnej wartości HRT (4 godziny). W punkcie centralnym spodziewana efektywność (E) mieści się w zakresie od 47,3% (NLR, Q) do 68,7% (SRT, HRT), a przewidywana wydajność (c) od 52,9 gN/m³d (SRT, HRT) do 79,6 gN/m³d (NLR, Q).

Biorąc pod uwagę zidentyfikowane interakcje pomiędzy parametrami technologicznymi procesu PN/A, jego maksymalna efektywność (E) została przewidziana w obszarach maksymalnych wartości wieku osadu czynnego (SRT = 50 dni) i hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT = 24 godziny) oraz minimalnych wartości objętościowego natężenia ścieków dopływających do systemu ($Q = 0,2$ m³/d) i obciążenia bioreaktora ładunkiem azotu (NLR = 45 gN/m³d) (il. 8.5 i 8.6). Odwrotnie

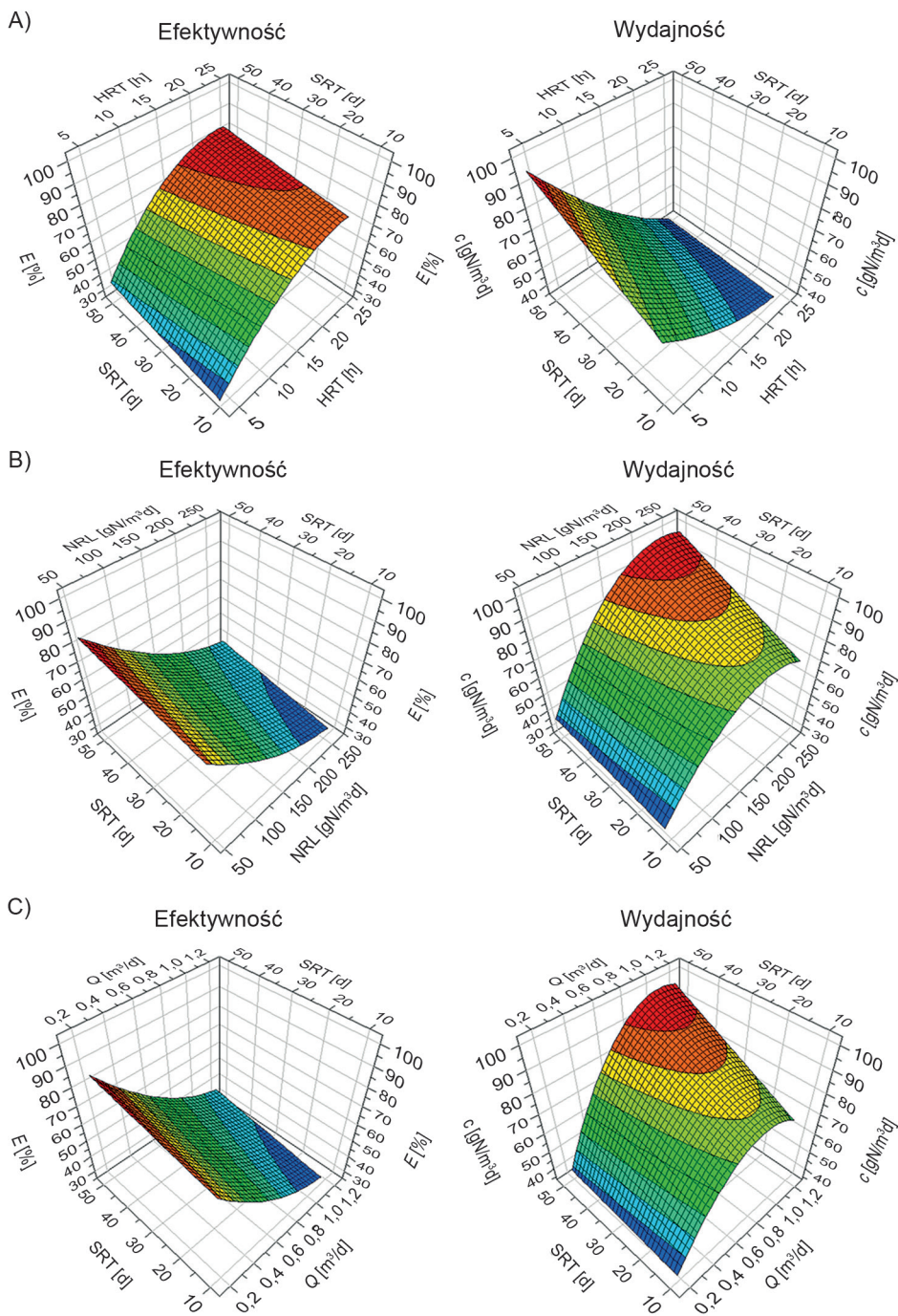


II. 8.4. Samodzielny efekt zmiennych niezależnych (SRT, HRT, Q , NLR) na wydajność i efektywność procesu PN/A w bioreaktorze IFAS



II. 8.5. Wpływ pozostających w interakcji parametrów procesu PN/A na efektywność i wydajność autotroficznej deamonifikacji (wykres konturowy)

maksimum wydajności usuwania azotu ze ścieków w bioreaktorze IFAS (c) spodziewane jest w obszarze minimalnych wartości HRT (4 godziny) oraz maksymalnych wartości Q i NLR (odpowiednio $1,176 \text{ m}^3/\text{d}$ oraz $264,6 \text{ gN}/\text{m}^3/\text{d}$).



II. 8.6. Wpływ pozostających w interakcji parametrów procesu PN/A na efektywność i wydajność autotroficznej deamonifikacji (wykres przestrzenny)

Z punktu widzenia praktyki eksploatacyjnej systemów deamonifikacji oczekiwane i pożądanę jest zarówno uzyskanie maksymalnej efektywności, jak i wydajności procesu. Jak pokazują opisane powyżej wyniki przeprowadzanych analiz, wzrost wydajności wiąże się ze spadkiem efektywności procesu i odwrotnie – wyższa efektywność uzyskiwana jest kosztem spadku wydajności. W kolejnej części badań zostaną przedstawione wyniki analizy mającej na celu znalezienie odpowiednich wartości rozpatrywanych parametrów technologicznych procesu PN/A (HRT, Q , NLR, SRT) w odniesieniu zarówno do wymaganych w praktyce wartości efektywności (E), jak i wydajności (c) procesu usuwania azotu ze ścieków miejskich.

8.2.4. Wyznaczenie najlepszych wartości wybranych czynników modelu RSM

Optymalne wartości czynników modelu, dla których wykazano istotność statystyczną korelacji z wartościami zmiennych zależnych (E , c) wyznaczono z użyciem narzędzia optymalizacyjnego w programie komputerowym MODDE.

Ustalone kryteria dotyczące wartości efektywności i wydajności procesu PN/A w bioreaktorach IFAS, których spełnienie związane jest z znalezieniem odpowiednich wartości zmiennych niezależnych (SRT, HRT, NLR, Q), były odniesione do praktycznych wymagań technologicznych i prawnych związanych z prowadzeniem procesów usuwania azotu ze ścieków w dużych, miejskich oczyszczalniach ścieków:

- uzyskania efektywności na poziomie koniecznym do utrzymania stężenia azotu w odpływie nie większego niż 10 gN/m^3 (co odpowiada efektywności usuwania azotu około 77,8% dla stężenia azotu amonowego w dopływie $45 \text{ gN}\cdot\text{m}^{-3}$),
- uzyskania wydajności procesu porównywalnej z osiąganą w konwencjonalnych bioreaktorach opartych na procesie nityfikacji i denityfikacji około $50 \text{ gN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (Laureni i in., 2016).

Najbardziej odpowiednie wartości badanych czynników procesu PN/A w bioreaktorze IFAS i odpowiadające im przewidywane wartości efektywności i wydajności usuwania azotu ze ścieków przedstawiono w tabeli 8.12.

Tabela 8.12

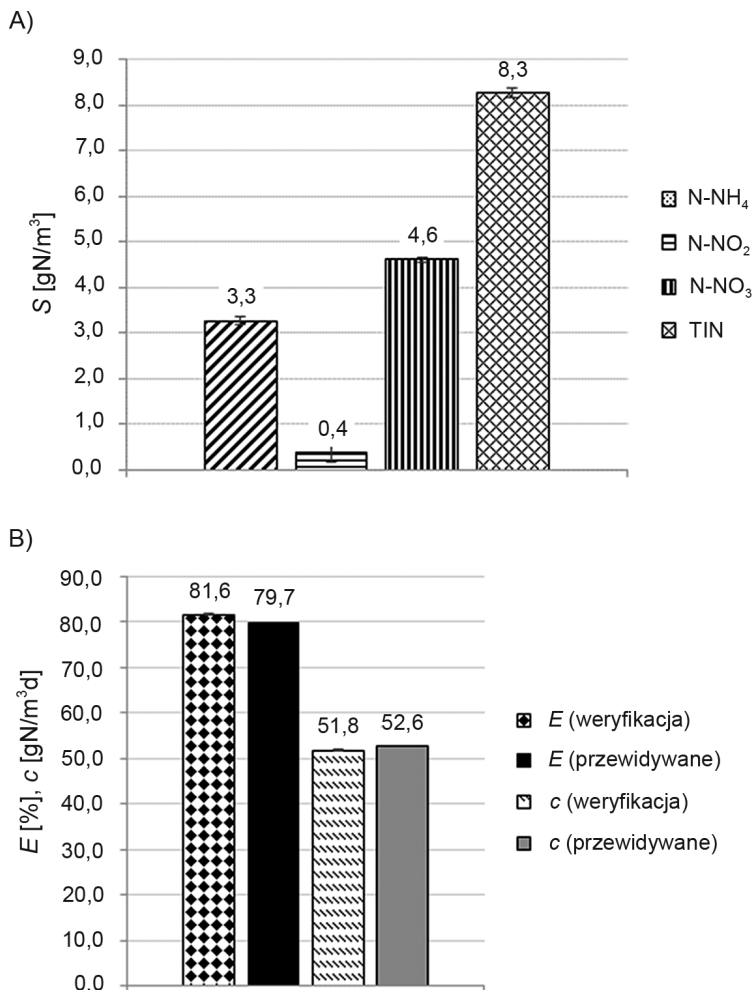
Właściwe wartości zmiennych niezależnych (parametrów technologicznych) procesu PN/A w bioreaktorze IFAS oraz przewidywane wartości efektywności (E) i wydajności (c) deamonifikacji

Lp.	Odpowiednia wartość parametru		SRT [d]	X_{AS} [gO_2/m^3]*	E [%]	c [$\text{g}_\text{N}/\text{m}^3\text{d}$]
1	HRT [h]	17,0	50	1866	79,7	52,6
2	Q [m^3/d]	0,294	50	1857	77,66	51,5
3	NLR [$\text{gN}/\text{m}^3\text{d}$]	61,7	50	1005	79,2	48,9

* Parametr nie jest statystycznie istotny względem efektywności (E) i wydajności (c) procesu. Wartość ma charakter poglądowy.

8.2.5. Weryfikacja określonych w trakcie badań najlepszych wartości analizowanych parametrów procesu PN/A w bioreaktorze IFAS

W celu weryfikacji właściwych wartości zmiennych niezależnych wyznaczonych w trakcie prowadzonych badań, przeprowadzono dodatkową symulację dynamiczną procesu PN/A. Eksperyment numeryczny wykonano zgodnie z wcześniej opisaną



II. 8.7. Wyniki weryfikacji modelu RSM: a) średnie wartości (słupki błędów – SD) przewidywanego przez model stężenia azotu amonowego, azotynowego i azotanowego oraz całkowitego azotu nieorganicznego (TIN) w ściekach oczyszczonych; b) średnie wartości (słupki błędów – SD) efektywności (E) oraz wydajności (c) procesu PN/A, obliczone na podstawie wyników symulacji w bioreaktorze IFAS dla najlepszych wartości HRT i SRT wyznaczonych z użyciem modelu przestrzeni odpowiedzi (RSM)

metodyką, wprowadzając jedynie wartości trzech czynników modelu RSM zgodnie z tabelą 8.12. Do weryfikacji modelu wykorzystano jedynie wartości parametrów procesu z pozycji pierwszej (Lp. 1) tabeli 8.12 (HRT, SRT, X_{AS}), ponieważ przewidywano dla nich uzyskanie najwyższych wartości zarówno efektywności (E), jak i wydajności (c) procesu oraz spełnienie wcześniej wyspecyfikowanych wymagań co do wartości tych parametrów. Przewidywane stężenia nieorganicznych form azotu w ściekach oczyszczonych oraz wartości efektywności (E) i wydajności (c) procesu przedstawiono na il. 8.7. Po ustaleniu się stanu procesu uzyskana wartość efektywności i wydajności wyniosła odpowiednio 81,6% (SD = 0,3; przedział ufności $\pm 0,002$ dla $\alpha = 0,05$) oraz 51,8 gN/m³d (SD = 0,2; przedział ufności $\pm 0,001$ dla $\alpha = 0,05$), a zatem bardzo zgodnie z wartościami przewidywanymi przez model RSM wynoszącymi odpowiednio 79,7% oraz 52,6 gN/m³d. Ponadto przewidywane stężenie całkowitego azotu nieorganicznego (ang. *total inorganic nitrogen*, TIN) w ściekach oczyszczonych (suma azotu – amonowego, azotynowego i azotanowego) wynosiło 8,3 gN/m³ (SD = 0,1; przedział ufności $\pm 0,001$ dla $\alpha = 0,05$), czyli poniżej granicznej, dopuszczalnej przez aktualne regulacje prawne wartości stężenia azotu wprowadzanych do odbiornika dla dużych oczyszczalni ścieków miejskich (10 gN/m³). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że weryfikacja modelu RSM jest pozytywna.

8.2.6. Ocena wyników badań określających odpowiednie wartości wybranych parametrów procesu PN/A

Wyniki przeprowadzonej analizy procesu PN/A wskazują, że warunkiem uzyskania wysokoefektywnego procesu autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków miejskich z wydajnością usuwania azotu porównywalną z uzyskiwaną w konwencjonalnych układach do biologicznego usuwania azotu (Lamaire i in., 2016) jest jego prowadzenie w warunkach stosunkowo niskich obciążeń (NLR), z zakresu od około 62 do około 66 gN·m⁻³·d⁻¹ oraz względnie wysokiego czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze (HRT), od około 16 do około 18 h (tabela 8.12). Jednocześnie dla każdego przypadku najlepsza wartość wieku osadu czynnego (SRT) w reaktorze IFAS wynosiła 50 dni (górną granicą wartości wykorzystanych przy rozwoju modelu RSM, tabela 8.2 i 8.12). Wyniki badań numerycznych wskazują, że wysoki wiek osadu czynnego w bioreaktorze hybrydowym IFAS jest konieczny, aby zatrzymać część biomasy autotroficznej w reaktorze, rozwijającą się w formie rozproszonej (il. 8.8). W przypadku skracania wieku osadu jego zwiększone usuwanie z osadnika wtórnego poza układ oraz proces oddychania endogennego, połączone z wolnym przyrostem biomasy (w warunkach względnie niskich obciążeń ładunkiem azotu) prowadzą do stopniowego usunięcia osadu czynnego z układu deamonifikacji (brak możliwości jej zatrzymania w reaktorze IFAS). We wcześniejszych badaniach stawiano tezę o możliwości zastosowania krótkiego wieku osadu

jako czynnika ułatwiającego usunięcie z układu autotroficznej deamonifikacji niepożądanych bakterii NOB (Lamaire i in., 2016; Lauren i in., 2019; Pedrouso i in., 2019; Trojanowicz i in. 2021). Wiele argumentów przemawia za słusnością tej tezy, ale warunkiem jest jednocześnie utrzymanie odpowiedniej ilości biomasy autotroficznej w systemie, co jest trudne, przy stosunkowo niskim obciążeniu bioreaktora ładunkiem azotu (substratu dla autotroficznej biomasy rozwijającej się w IFAS). Strategia taka zastosowana przez Yang i in. (2017) nie przyniosłażądanego rezultatu związanego z usunięciem NOB, a jednocześnie spowodowała znaczące obniżenie wydajności i efektywności procesu PN/A. Podobny wpływ skrócenia SRT zaobserwował Lamaire i in. (2016). Prezentowane badania wskazują na dodatkowy czynnik, który powinien być brany pod uwagę, związany z koniecznością określenia minimalnego wysokiego wieku osadu w celu utrzymania odpowiedniej ilości autotroficznej biomasy rozwijającej się w tej formie, szczególnie w warunkach względnie niskiego obciążenia ładunkiem azotu, występujących podczas deamonifikacji głównego strumienia ścieków miejskich.

Wnioski te potwierdzają wyniki badań empirycznych. Hoekstra i in. (2018) wykazali, że do utrzymania ilości biomasy wymaganej do prowadzenia autotroficznej deamonifikacji „głównego strumienia” ścieków, szczególnie w zakresach temperatur nieprzekraczających 20°C, z efektywnością około 80%, wiek biomasy musi wynosić około 100 dni. Proces PN/A był prowadzony przy wysokich wartościach SRT osadu czynnego w reaktorach IFAS również przez Yang i in., (2017) oraz Lauren i in. (2019) (tabela 8.13). Warto zauważyć przy tym, że w podanych przypadkach proces PN/A zachodził jednocześnie przy względnie niskim obciążeniu bioreaktora ładunkiem azotu (NLR). Potwierdza to prawidłowość wyników badań optymalizacyjnych (tabela 8.12). Jednocześnie stężenia osadu czynnego (X_{AS}) utrzymywane w bioreaktorach IFAS przez Yang i in. (2017) oraz Lauren i in. (2019) wynosiły odpowiednio 1500–2100 $g_{s,m} m^{-3}$, podczas gdy wartość przewidywana w toku symulacji wynosiła zaledwie 287 $g_{s,m} m^{-3}$ (po okresie 270 dni pracy układu PN/A, il. 8.8). Zbliżone wartości X_{AS} do wyników symulacji zaobserwował w reaktorze IFAS (SBR) Lauren i in. (2016), podczas eksploatacji układu z czasem zatrzymania osadu (SRT) około 7 dni (tabela 8.13). Również Yang i in. (2017) obserwowali podobne zależności. W badanym przez nich bioreaktorze IFAS o przepływie tłokowym wartość obciążenia wynosiła około 122 $gNm^{-3}d^{-1}$. Skrócenie wieku osadu z 40 do 20 dni w reaktorze IFAS spowodowało zmniejszenie stężenia osadu czynnego w bioreaktorze z około 2400 $g_{s,m} m^{-3}$ do 1200 $g_{s,m} m^{-3}$, czemu towarzyszył spadek efektywności usuwania azotu z około 80% do 50% i wzrost aktywności bakterii NOB. Najwyższe efektywności uzyskiwano przy SRT około 40 dni, kontrolując jednocześnie stężenie $N-NH_4$ na wylocie z reaktora, poprzez zmniejszanie DO w reaktorze, tak aby nie było niższe niż 3 mgN/l. Wartość symulowana stężenia azotu amonowego pozostałego w ściekach po procesie, na etapie weryfikacji optymalizacji procesu PN/A w obecnych badaniach, wynosiła podobnie około 3 mgN/l. Z kolei Lamaire

i in. (2016) zaobserwował gwałtowny spadek stężenia osadu czynnego w reaktorze IFAS (z 3000 do 1500 $\text{g}_{\text{s.m.}}\text{m}^{-3}$) po zmniejszeniu wieku osadu (SRT) z 12 do 3 dni (w celu eliminacji z osadu czynnego NOB), czego skutkiem był spadek wydajności usuwania N-NH_4 . Stężenia osadu czynnego w badanym przez niego reaktorze utrzymywane było na poziomie od 1,5 do 2,5 $\text{g}_{\text{s.m.}}/\text{l}$ (tabela 8.13). Na możliwość utrzymania wyższego stężenia zawiesiny w reaktorze wpływało prawdopodobnie kilka czynników: wysokie obciążenia reaktora ładunkiem azotu (rzęd wielkości wyższego niż w prezentowanej analizie); wyższe stężenia materii organicznej w ściekach doprowadzanych do układu w stosunku do azotu amonowego (około 7–9, co musiało przekładać się na przyrost biomasy heterotroficznej); dopływ zawiesin ogólnych do układu wraz ze ściekami.

W większości porównywanych przypadków efektywność (E) i wydajność (c) usuwania azotu mieściła się w zakresie odpowiednio 55–96% oraz 28–100 $\text{gNm}^{-3}\text{d}^{-1}$. W niektórych badaniach bardzo wysoka efektywność usuwania azotu (85–96%) mogła być wynikiem wyższego stosunku organicznych związków węgla do azotu amonowego w ściekach i zachodzenia procesu heterotroficznej denitryfikacji obok anammox, co miało efekt „polerujący” (Swinarski i in., 2021; Lamaire i in., 2016), (tabela 8.12).

Tabela 8.13

Porównanie wieku i stężenia osadu czynnego oraz uzyskiwanej efektywności i wydajności procesu PN/A w reaktorach IFAS do deamonifikacji głównego strumienia ścieków

Lp.	SRT [d]	NLR [$\text{gNm}^{-3}\text{d}^{-1}$]	X_{AS} [$\text{g}_{\text{s.m.}}\text{m}^{-3}$]	T [$^{\circ}\text{C}$]	E [%]	C [$\text{gNm}^{-3}\text{d}^{-1}$]	Rodzaj reaktora	Lit.
1	50	64	287	20	80	52,6	IFAS (CF)	Symulacja
2	40	122*	1500–2100	25	82	100	IFAS (PF)	[4]
3	b.d.	127*	839	25	55	70	IFAS (CF)	[2]
4	b.d.	57	1050	15–21	70–74	37–42	IFAS (CF)	[3]
5	12	557*	1500–2500	14–23	70–85	390–473	IFAS (CF)	[1]
6	b.d.	37–71	620–1580	14–30	77–96	28–63	IFAS (CF)	[5]
7	49	91*	1000	15	88	80	IFAS (SBR)	[6]
8	~7	42	280	15–29	63–70	30–47	IFAS (SBR)	[7]

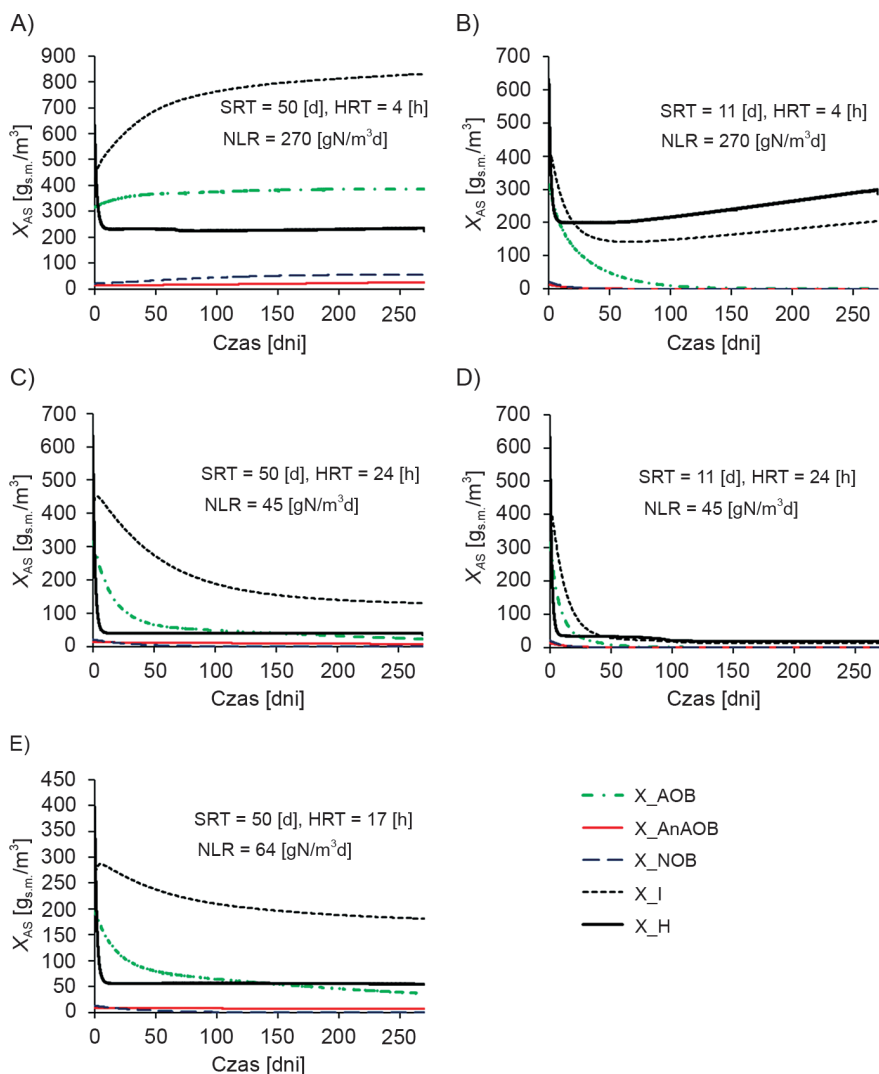
* Oszacowanie własne na podstawie danych w publikacji.

Lit.: [1] Lamair i in. (2016); [2] Malovany i in. (2015a); [3] Pedrouso i in. (2019); [4] Yang i in. (2017); [5] Swinarski i in. (2021); [6] Lauren i in. (2019); [7] Lauren i in. (2016).

Można stwierdzić, że przewidywane wartości analizowanych parametrów podczas symulacyjnych badań nad wyznaczeniem najlepszych wartości wybranych parametrów procesu są spójne z uzyskiwanymi podczas badań empirycznych. Potwierdza to możliwość zastosowania przedstawionej w pracy metodyki bazującej na symulacjach komputerowych, planowaniu eksperymentów oraz rozwinięciu

modeli wyższego rzędu (RSM) do optymalizacji procesu autotroficznej deamonifikacji w bioreaktorach hybridowych IFAS.

Na ilustracji 8.8 pokazano wpływ obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń (NLR) i wieku osadu (SRT) na stężenie osadu czynnego w reaktorze IFAS. Potwierdza on wcześniejsze wyjaśnienia dotyczące konieczności utrzymania wysokiej wartości SRT w warunkach stosunkowo niskich obciążeń ładunkiem azotu w celu utrzymania ilości biomasy rozwijającej się w formie rozproszonej, wystarczającej do zapewnienia efektywnego procesu nitrytacji i związanego z nim anammox. Dla porównania,



II. 8.8. Wpływ obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń (NLR) i wieku osadu (SRT) na stężenie osadu czynnego (X_{AS}) w reaktorze IFAS

Veuillet i in., (2014) wskazuje na pozytywny wpływ wysokiego stężenia osadu czynnego w reaktorze IFAS (powyżej $3 \text{ g}_{\text{s.m.o.}}/\text{l}$) na wydajność procesu PN/A. Z drugiej strony opisuje, że minimalny wiek osadu czynnego do utrzymania odpowiedniej ilości AOB w reaktorze to jedynie 5 dni. Natomiast krótki SRT wynoszący 7 dni ma być czynnikiem ułatwiającym proces usuwania bakterii NOB z systemu PN/A. Jednakże, co należy podkreślić, badania te dotyczyły cieczy osadowych i były prowadzone w temperaturze około 30°C . Stężenie N-NH_4 w reaktorze było wysokie, na poziomie $10\text{--}150 \text{ gN}/\text{m}^3$, a obciążenie ładunkiem azotu (NLR) na poziomie od około 1200 do $2400 \text{ gN}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, czyli dwa rzędy wielkości wyższe niż w obecnych badaniach (Veuillet i in., 2014). Warunki takie zapewniają zniesienie ograniczeń substratowych kinetyki przemian związków azotu w komórkach AOB i AnAOB, a jednocześnie dostarczenie wystarczającego ładunku związków azotu, aby przyrost biomasy autotroficznej był wysoki, co umożliwia jej utrzymanie w wysokich stężeniach w reaktorze nawet przy krótkim wieku rzędu 5–7 dni.

9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

9.1. Cel i kontekst prac badawczych oraz przyjęta metodyka

Usuwanie azotu ze ścieków miejskich oparte na procesach częściowej nitrytacji (PN) i anammox (A) może stanowić ważny przełom technologiczny. W porównaniu z konwencjonalnymi procesami metoda ta związana jest z redukcją zużycia energii elektrycznej oraz eliminacją zapotrzebowania na organiczne związki węgla. Dzięki temu w oczyszczalniach ścieków miejskich możliwe będzie zintensyfikowanie produkcji biogazu wraz z jego energetyczną utylizacją. W toku wcześniejszych prac badawczych, zarówno literaturowych, doświadczalnych, jak i związanych z próbą wyjaśnienia mechanizmu powiązanych ze sobą procesów zachodzących w bioreaktorach częściowej nitrytacji/anammox (PN/A), uzależnionych od cech fizjologicznych i ekologicznych biomasy rozwijającej się w tych układach wykazano, że największe szanse na wdrożenie procesu autotroficznej deamonifikacji głównego strumienia ścieków miejskich daje ich realizacja w hybrydowych reaktorach typu IFAS (złoże biologiczne/osad czynny). Zastosowanie bioreaktorów IFAS w pełnej skali technicznej wymaga jednak, między innymi, znalezienia odpowiednich wartości części parametrów technologicznych w celu uzyskania trwałej supresji biomasy NOB rozwijającej się w tych układach. Jednocześnie konieczne jest zapewnienie ich odpowiednio wysokiej wydajności (c) porównywalnej z obserwowaną w konwencjonalnych bioreaktorach do biologicznego usuwania azotu ze ścieków, jak również efektywności (E) pozwalającej na utrzymanie stężenia azotu ogólnego w odpływie w granicach wartości określonych regulacjami prawnymi.

W odniesieniu do przedstawionych powyżej problemów w niniejszej pracy zaproponowano wyznaczenie najlepszych wartości czterech wybranych parametrów technologicznych, które wpływają bezpośrednio na uzyskiwaną w reaktorze IFAS wydajność i efektywność procesów PN/A. Były nimi: wiek osadu czynnego (SRT), hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w bioreaktorze (HRT) i powiązane z nim objętościowe natężenie dopływu ścieków (Q) oraz obciążenie reaktora ładunkiem azotu (NLR). W analizie wzięto pod uwagę również początkowe stężenie osadu czynnego w bioreaktorze (X_{AS}) (ważnego parametru na etapie rozruchu reaktora IFAS, jak również umożliwiającego wykorzystanie cech osadu czynnego do uzyskania przewagi konkurencyjnej biomasy anammox (AnAOB) nad biomasą NOB). Wartości innych, ważnych parametrów technologicznych pracy bioreaktora IFAS, związane ze sposobem napowietrzania ścieków (strategia napowietrzania, stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie napowietrzania, długość fazy anoksydacyjnej) były

określone w toku wcześniejszych badań doświadczalnych i zostały ustalone *a priori* na ich podstawie. W związku ze złożonością powiązań pomiędzy czynnikami środowiskowymi (fizyczno-chemicznymi) oraz biologicznymi w systemach IFAS, w których prowadzi się proces autotroficznej deamonifikacji, długookresowe badania optymalizacyjne są kosztowne i trudne do przeprowadzenia ze względów technicznych i organizacyjnych. Konieczne jest zatem wdrożenie metodyki umożliwiającej wcześniejsze przybliżenie odpowiednich wartości analizowanych parametrów do ich dalszej weryfikacji w toku badań empirycznych. Bazując na doświadczeniu autora, zaproponowano w tym celu metodykę polegającą na zastosowaniu modelu matematycznego procesów częściowej nitrytacji i anammox w bioreaktorze IFAS, a następnie jego wykorzystaniu do przeprowadzenia serii metodycznie zaplanowanych eksperymentów numerycznych. Wyniki badań symulacyjnych stanowiły podstawę do rozwoju modelu matematycznego wyższego rzędu – z użyciem metody modelowania przestrzeni odpowiedzi (RSM), która pozwala na identyfikację istotności wpływu analizowanych parametrów na założone wskaźniki stanu procesu oraz występujących pomiędzy nimi interakcji, jak również oszacowanie ich najlepszych wartości.

Aby osiągnąć postawiony cel, przeprowadzono badania podzielone na dwie części. Pierwsza z nich dotyczyła opracowania modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorach IFAS wraz z jego walidacją. Druga miała na celu wykorzystanie zwalidowanego modelu do określenia odpowiednich wartości wybranych parametrów technologicznych reaktora IFAS.

9.2. Rozwój i walidacja modelu matematycznego procesu PN/A w bioreaktorach hybrydowych typu IFAS

W pierwszym etapie badań poszerzono model matematyczny procesu PN/A w bioreaktorach MBBR (Trojanowicz i in., 2019) o opis wzrostu i przemian frakcji biomasy rozwijającej się w reaktorze IFAS w formie osadu czynnego. Wykorzystano przy tym wcześniejsze, podstawowe założenia dotyczące opisu kinetyki wzrostu i obumierania biomasy oraz stechiometrii przemian biochemicznych na poziomie komórkowym, co miało swoje odzwierciedlenie w strukturze modelu. Elementy poszerzonego modelu matematycznego wprowadzono do programu komputerowego Aquasim 2.1f i powiązano z modelem błony biologicznej (Wanner i Reichert, 1996) oraz modelami złoża biologicznego i osadu czynnego (bioreaktora IFAS), modelem osadnika wtórnego oraz adwekcyjnych połączeń pomiędzy nimi a otoczeniem (odprowadzeniem ścieków i osadu nadmiernego poza układ).

W kolejnym etapie model matematyczny skalibrowano i zweryfikowano. W tym celu posłużono się danymi pochodzącymi z badań doświadczalnych autora dotyczących procesu PN/A „głównego strumienia” ścieków w reaktorze IFAS,

prowadzonych w skali pilotowej. Wykorzystano zarówno wartości parametrów, charakteryzujących ilość (dopływ ścieków) oraz jakość ścieków (stężeń frakcji nieorganicznych związków azotu w ściekach dopływających i w bioreaktorze), pochodzących z pomiarów online, jak również analiz laboratoryjnych oraz dedykowanych testów porcjowych aktywności biomasy autotroficznej i heterotroficznej, rozwijającej się w formie błony biologicznej i osadu czynnego. Ocenę jakości dopasowania walidowanego modelu matematycznego do układu rzeczywistego oparto na wstępnej analizie wizualnej poprawności wartości omawianych parametrów i odwzorowania ich zmian w funkcji czasu, współczynnika korelacji Spearmana (R) (w celu określenia istotności podobieństwa trendów zmian wartości analizowanych zmiennych) oraz wartości średniego błędu kwadratowego (RMSE) (w celu oceny jakości dopasowania wyników symulacji do danych eksperymentalnych). Dodatkowo dla średnich wartości zmiennych symulowanych oraz pomiarowych z 1 doby oszacowano odchylenie standardowe, górną i dolną granicę przedziału ufności oraz błąd bezwzględny. Wartości uzyskanych parametrów walidacyjnych potwierdziły powodzenie przeprowadzonej kalibracji i weryfikacji modelu procesu PN/A w bioreaktorze IFAS wprowadzonego do programu Aquasim. Model umożliwia przewidywanie wartości form azotu nieorganicznego ($N-NH_4$, $N-NO_2$, $N-NO_3$) w strumieniu ścieków oczyszczonych w bioreaktorze IFAS, jak i prognozowanie trendów zmian wymienionych zmiennych. W związku z tym może zostać zastosowany do badań dotyczących efektywności i wydajności procesu PN/A w warunkach dopływu głównego strumienia ścieków do bioreaktora IFAS.

Opisana część badań **stanowi potwierdzenie pierwszej tezy cząstkowej** stwierdzającej, że „model matematyczny procesu częściowej nitrytacji/anammox (Trojanowicz i in., 2019), w bioreaktorach typu złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem (ang. *moving bed biofilm reactor*, MBBR), może zostać poszerzony o drugi rodzaj przyrostu biomasy – biomasę rozwijającą się w formie osadu czynnego i być zastosowany do symulacji procesów PN/A w bioreaktorach hybrydowych IFAS, pozostawiając te same założenia dotyczące opisu kinetyki wzrostu i obumierania biomasy oraz stechiometrii przemian biochemicznych na poziomie komórkowym”.

9.3. Rozwój modelu przestrzeni odpowiedzi (RSM) procesu PN/A w oparciu o wyniki eksperymentów numerycznych

W drugiej części badań określono najlepsze wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A w bioreaktorze hybrydowym IFAS w odniesieniu do wydajności (c) i efektywności (E) eliminacji azotu w tym układzie. W tym celu zastosowano modelowanie przestrzeni odpowiedzi (RSM) bazujące na wynikach symulacji numerycznej prowadzonej z użyciem zwalidowanego modelu matema-

tycznego. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem programu komputerowego MODDE ver. 7.0.0.1 (software for Design of Experiments and Optimization, UMETRICS).

W celu rozwoju modelu RSM zaplanowano i wykonano serię analiz symulacyjnych pracy układu IFAS do autotroficznej deamonifikacji. Wykorzystano do tego technikę statystycznego planowania badań (DoE) bazującą na metodzie centralnego planu kompozycyjnego (CCFC, ang. *central composite face centered*, Box i Wilson, 1951). Na podstawie wyników przeprowadzonych badań numerycznych rozwinięto i zweryfikowano model RSM badanego układu, dla którego można zaproponować wstępne określenie jako *pseudo-empiryczny model wyższego rzędu procesu PN/A w reaktorze IFAS*. Model walidowano z wykorzystaniem analizy wariancji (ANOVA), analizując pięć statystyk testowych, dla których określone zostały kryteria akceptacji, spełnienie których pozwala uznać model RSM za zwalidowany. Wykazano wysoką, ogólną zgodność dopasowania modelu RSM do danych eksperymentalnych (pochodzących z symulacji). W trakcie weryfikacji modelu RSM stwierdzono statystyczną istotność wszystkich analizowanych parametrów (zmiennych niezależnych) z wyjątkiem początkowej wartości stężenia osadu czynnego w reaktorze (X_{AS}). Z tego powodu parametr ten został wyeliminowany z modelu RSM. Ponadto stwierdzono istotne zależności interakcyjne pomiędzy wiekiem osadu (SRT), hydraulicznym czasem zatrzymania ścieków (HRT) w reaktorze, przeliczanym również na jednostkowe, objętościowe obciążenie bioreaktora ładunkiem azotu (NLR) oraz objętościowym natężeniem dopływu ścieków do reaktora (Q). Stwierdzono również istotność kwadratowych efektów HRT względem wydajności i efektywności usuwania azotu w badanym układzie oraz Q i NLR względem wydajności.

Na podstawie wyników uzyskanych podczas rozwoju i walidacji modelu przeszerzeni odpowiedzi można sformułować następujące wnioski:

1. Zwiększanie dopływu ścieków (Q) i będące jego pochodną obniżenie hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze (HRT) oraz wzrost obciążenia bioreaktora ładunkiem azotu obniża efektywność procesu PN/A. Negatywny skutek wzrostu obciążenia hydraulicznego może być natomiast złagodzony poprzez zatrzymanie większej ilości biomasy w reaktorze IFAS (wzrost wieku osadu czynnego, SRT).
2. Wydajność procesu jest dodatnio skorelowana z SRT, Q i NLR w przypadku liniowej zależności. Ujemna korelacja w przypadku zależności kwadratowych oznacza, że przy znacznych wzrostach obciążenia hydraulicznego i substratowego bioreaktora nie następuje dalsza poprawa wydajności procesu, a zaczyna być obserwowany ograniczający wpływ skrócenia czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze i/lub wzrostu ładunku azotu do niego doprowadzanego (wydajność procesu uzyskuje maksimum po czym ulega powolnemu obniżeniu).

3. Model RSM przewiduje wzrost zarówno efektywności (E), jak i wydajności (c) procesu wraz ze wzrostem wieku osadu czynnego (SRT).
4. Jeżeli zwiększone zostaje obciążenie bioreaktora ładunkiem zanieczyszczeń i jednocześnie następuje wzrost wieku osadu czynnego, to przewidywana jest dalsza poprawa wydajności procesu (w odniesieniu do średnich wartości analizowanych czynników).

9.4. Określenie najlepszych wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A w oparciu o model przestrzeni odpowiedzi (RSM)

W ostatnim etapie badań wyznaczono odpowiednie wartości wybranych, istotnych parametrów technologicznych w odniesieniu do założonych wartości wydajności (c) pracy układu PN/A (około $50 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) oraz efektywności usuwania azotu (E) na poziomie około 78%, co umożliwia utrzymanie stężenia całkowitego azotu nieorganicznego w ściekach oczyszczonych poniżej 10 gN/m^3 (przy założonym stężeniu azotu amonowego w dopływie około 45 gN/m^3). Najlepsze wartości SRT, HRT, NLR i Q wynosiły odpowiednio: 50 dni; 17 godzin; $61,7 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Uzyskane z wykorzystaniem modelu RSM właściwe wartości analizowanych parametrów zweryfikowano z użyciem modelu matematycznego procesu PN/A w reaktorach IFAS za pomocą programu komputerowego Aquasim. Uzyskane wyniki porównano z danymi pochodzącymi z badań różnych grup badawczych prowadzonych z użyciem bioreaktorów IFAS autotroficznej deamonifikacji „głównego strumienia” ścieków w skali pilotowej i laboratoryjnej. Porównanie wykazało spójność wyników pochodzących z badań doświadczalnych i symulacji z zastosowaniem wyznaczonych, najlepszych wartości wybranych parametrów technologicznych. **Pozwala to potwierdzić założoną, drugą tezę cząstkową** stwierdzającą, że „połączenie modelowania matematycznego procesu PN/A w bioreaktorach hybrydowych typu IFAS i metody modelowania przestrzeni odpowiedzi (RSM) umożliwi rozwinięcie pseudo-empirycznego modelu wyższego rzędu, na podstawie którego mogą zostać wyznaczone właściwe wartości wybranych parametrów technologicznych procesu PN/A w bioreaktorach IFAS”.

Na podstawie wyników pochodzących z opisanego powyżej etapu badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wysoki wiek osadu czynnego (SRT) w bioreaktorze hybrydowym IFAS jest konieczny, aby zatrzymać część biomasy autotroficznej w reaktorze rozwijającej się w formie rozproszonej, co wpływa pozytywnie zarówno na wydajność, jak i efektywność procesu PN/A. Z tego powodu możliwość zastosowania krótkiego wieku osadu jako czynnika ułatwiającego usunięcie z układu

autotroficznej deamonifikacji niepożądanych bakterii NOB nie zawsze będzie możliwe do zastosowania w praktyce.

2. W przepływowych hybrydowych bioreaktorach typu złoża biologiczne–osad czynny (IFAS) możliwe jest prowadzenie procesu usuwania azotu z głównego strumienia ścieków z odpowiednią wydajnością (porównywalną z wydajnością obecnie eksploatowanych reaktorów do biologicznego usuwania azotu ze ścieków) oraz efektywnością (umożliwiającą utrzymanie stężenia całkowitego azotu nieorganicznego na poziomie poniżej dopuszczalnych prawnie wartości dla dużych, miejskich oczyszczalni ścieków). **Potwierdziło to założoną trzecią tezę cząstkową** stwierdzającą, że „w bioreaktorach hybrydowych typu IFAS możliwe jest efektywne i wydajne prowadzenie procesów częściowej nitrytacji/anammox w warunkach dopływu głównego strumienia ścieków”.
3. Zastosowanie pseudo-empirycznego modelu wyższego rzędu (RSM) do opisu procesu PN/A umożliwia bardziej efektywne stosowanie symulacji i modelowania matematycznego procesów biologicznego oczyszczania ścieków do praktycznych, naukowych i inżynierskich celów.
4. Zastosowanie metod planowania eksperymentów (DoE) umożliwia efektywne czasowo, kosztowo i wynikowo prowadzenie serii badań symulacyjnych w celu lepszego zrozumienia mechanizmów, interakcji pomiędzy parametrami oraz optymalizacji badanych procesów.
5. Dzięki powiązaniu opisu procesów biotechnologicznych mechanistycznym modelem matematycznym z modelem przestrzeni odpowiedzi uzyskuje się dodatkowy poziom zrozumienia niemożliwy do łatwego osiągnięcia z zastosowaniem każdej z tych technik osobno.

Wyniki i wnioski pochodzące z obydwu części badań, przedstawionych w niniejszej pracy **pozwalają na potwierdzenie głównej tezy** stwierdzającej, że „połączenie metod modelowania matematycznego procesu częściowej nitrytacji/anammox (PN/A) i modelowania przestrzeni odpowiedzi (RSM) umożliwia znalezienie odpowiednich wartości: wieku osadu czynnego (SRT), początkowego stężenia osadu czynnego w bioreaktorze (X_{AS}), objętościowego natężenia przepływu ścieków dopływających do bioreaktora (Q) i związanej z nim wartości hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków (HRT) oraz obciążenia objętości bioreaktora ładunkiem azotu (NLR) w bioreaktorach hybrydowych typu złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem–osad czynny (IFAS), przy którym spodziewana efektywność i wydajność procesów częściowej nitrytacji/anammox będą porównywalne z uzyskiwanymi obecnie w konwencjonalnych reaktorach biologicznych do zintegrowanego usuwania materii organicznej, azotu i fosforu”.

9.5. Propozycja dalszych prac badawczych

Uzyskane wyniki zaprezentowane w niniejszej pracy pozwalają na przedstawienie propozycji kierunku dalszych prac badawczych:

1. Weryfikacja wyników symulacyjnych badań nad określeniem odpowiednich wartości parametrów procesu w badaniach doświadczalnych prowadzonych w skali pilotowej w warunkach dopływu rzeczywistych, mechanicznie oczyszczonych ścieków miejskich.
2. Poszerzenie modelu matematycznego o szacunek wartości odczynu pH oraz przez uwzględnienie obecności w układzie szczepów bakterii z grup AOB i NOB o strategii wzrostu typu r i K , co umożliwi symulację „adaptacji” biomasy autotroficznej do zmiennych warunków środowiskowych panujących w bioreaktorze.
3. Badanie adaptacji biomasy autotroficznej do zmiennych warunków stężenia substratów w reaktorze w badaniach empirycznych połączonych z analizami względnej ilości szczepów bakterii o strategii wzrostu r lub K , z zastosowaniem zaawansowanych technik biologii molekularnej, takich jak qPCR.
4. Opracowanie algorytmów sterujących pracą oczyszczalni ścieków opartych na pomiarach online i automatycznie tworzone modele przestrzeni odpowiedzi dla niezależnych parametrów w odniesieniu do zależnych od nich zmiennych stanu. Technika taka pozwoliłaby na optymalizację procesów technologicznych w sposób zautomatyzowany.
5. Analiza najlepszych wartości wybranych parametrów procesu PN/A w warunkach temperatur niższych niż 20°C z zastosowaniem metodyki przedstawionej w niniejszym opracowaniu.

Literatura

- [1] A/RES/70/1: Organizacja Narodów Zjednoczonych, Rezolucja przyjęta przez Zgromadzenie Ogólne w dniu 25 września 2015 r. „70/1. Przekształcamy nasz świat: Agenda na rzecz zrównoważonego rozwoju 2030”.
- [2] Al-Omari A., Wett B., Han M., De Clippeleir H., Bott C., Nopens I., Murthy S. (2013). Competition over nitrite in single sludge mainstream deammonification process. In WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery 2013: Trends in resource recovery and use. Water Environment Federation (WEF). International Water Association (IWA).
- [3] Andersson S., Ek P., Berg M., Grundestam J., Lindblom E. (2016). Extension of two large wastewater treatment plants in Stockholm using membrane technology. *Water Practice and Technology*, 11(4), 744-753.
- [4] Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., Srinath E. G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Water Pollution Control Federation*, 835-852.
- [5] Anthony B., Smart Manufacturing: Moving from Static to Dynamic Operations. Internet presentation: <https://www.youtube.com/watch?v=RI9Y6DFehJY&list=PLQ1zAkJyu4tbHIqr-oK1xC3DmV2MpluWJ&index=2&t=0s> (15.08.2020).
- [6] APHA, AWWA, WPC. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- [7] Atasoy M., Owusu-Agyeman I., Plaza E., Cetecioglu Z. (2018). Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges. *Bioresource Technology*, 268, 773-786.
- [8] Azari M., Denecke M. (2018). Enhanced nitrogen removal and microbial community structure in hybrid sequencing batch reactors. In 4th IWA Specialized International Conference – ecotechnologies for wastewater treatment 2018 (IWA ecoSTP18), London, Canada, June 25–27th 2018.
- [9] Bagchi S., Biswas R., Nandy T. (2010). Alkalinity and dissolved oxygen as controlling parameters for ammonia removal through partial nitrification and ANAMMOX in a single-stage bioreactor. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 37(8), 871-876.
- [10] Baresel C., Dahlgren L., Almemark M., Lazic A. (2015). Municipal wastewater reclamation for non-potable reuse—environmental assessments based on pilot-plant studies and system modelling. *Water Science and Technology*, 72(9), 1635-1643.

- [11] Beier M., Schneider Y. (2008). Abschlussbericht Entwicklung von Bilanzmodellen für die Prozesse Deammonifikation und Nitritation zur Abbildung gross- and halb-technischer Anlagen (Final report development of balance models for deammonification and nitritation processes to illustrate full and half technical scale installations). Leibniz University Hannover, Hannover, 39.
- [12] Bernstad Saraiva Schott A., Vukicevic S., Bohn I., Andersson T. (2013). Potentials for food waste minimization and effects on potential biogas production through anaerobic digestion. *Waste Management and Research*, 31(8), 811-819.
- [13] Białas W., Wojciechowska D., Szymanowska D., Grajek W. (2009). Optymalizacja procesu jednoczesnej hydrolizy i fermentacji natywnej skrobi metodą powierzchni odpowiedzi. *Biotechnol*, 87, 183-199.
- [14] Bień B. J., Wystalska K. (2011). Osady ściekowe – teoria i praktyka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
- [15] Bisak A., Sudoł J. (2017). Energochłonność procesów przeróbki i zagospodarowania osadów ściekowych – oczyszczalnia ścieków „Czajka”. Konferencja Techniczna pt.: Stabilizacja komunalnych osadów ściekowych oraz bilans energetyczny w systemach przeróbki osadów ściekowych, Warszawa, 7–8 marca 2017.
- [16] Box G. E. P., Wilson K. B. (1951). On the attainment of optimum conditions. *Jour. Roy. Stat. Soc. B*, 13, 1-38.
- [17] Bungartz H. J., Mehl M. (2003). Beyond models: requirements and chances of computational biofilms. In Wuertz S., Bishop P. L., Wilderer, P. A. (eds.). *Biofilms in wastewater treatment*. IWA Publishing, 60-88.
- [18] Caligaris M., Saur T., Mozo I., Gaval G., Barillon B. (2018). Achieving sustainable and long term NOB repression for shortcut nitrogen removal and mainstream deammonification. In WEFTEC 2018. Water Environment Federation, 5248-5259.
- [19] Cao S., Du R., Li B., Wang S., Ren N., Peng Y. (2017). Nitrite production from partial-denitrification process fed with low carbon/nitrogen (C/N) domestic wastewater: performance, kinetics and microbial community. *Chemical Engineering Journal*, 326, 1186-1196.
- [20] Cao Y., van Loosdrecht M. C., Daigger G. T. (2017). Mainstream partial nitritation–anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(4), 1365-1383.
- [21] Castro-Barros C. M., Jia M., van Loosdrecht M. C., Volcke E. I., Winkler M. K. (2017). Evaluating the potential for dissimilatory nitrate reduction by anammox bacteria for municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 233, 363-372.

- [22] Cema G., Schneider Y., Beier M., Rosenwinkel K. H. (2013). Influence of free ammonia and free nitrous acid on anammox activity. In: Proceedings of the Nutrient Removal and Recovery Trends in Resource Recovery and Use Conference. 2013 Jul 28–31. Vancouver, Canada.
- [23] Cema G. (2009). Comparative Study On Different Anammox Systems. Ph.D. Thesis, TRITA-LWR PhD Thesis 1053. Royal Institute of Technology, Stockholm–Sweden.
- [24] Cema G., Płaza E., Trela J., Surmacz-Górska J. (2011). Dissolved oxygen as a factor influencing nitrogen removal rates in a one-stage system with partial nitrification and Anammox process. *Water Science and Technology*, 64(5), 1009-1015.
- [25] Cema G., Sochacki A., Kubiawicz J., Gutwiński P., Surmacz-Górska J. (2012). Start-up, modelling and simulation of the anammox process in a membrane bioreactor. *Chemical and Process Engineering*, 33(4), 639-650.
- [26] Charoanwoodtipong T., Limpiyakorn T., Suwannasilp B. B. (2015). Kinetics of ammonia-oxidizing microorganisms and nitrite-oxidizing bacteria enriched at high and low ammonia concentrations. In Proceedings of the 3rd International Conference on Biological, Chemical and Environmental Sciences, 1-5.
- [27] Chen W. H., Chiang Y. A., Huang Y. T., Chen S. Y., Sung S., Lin, J. G. (2017). Tertiary nitrogen removal using simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in packed bed reactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 120, 36-42.
- [28] Chen Y., Zhao Z., Liu H., Ma Y., An F., Huang J., Shao Z. (2020). Achieving stable two-stage mainstream partial-nitrification/anammox (PN/A) operation via intermittent aeration. *Chemosphere*, 245, 125650.
- [29] Christensson M. (2021). A Decade with AnitaTMMOX, what have we learned. In proceedings from IWA World Water Congress Digital, 24 May–4 June 2021.
- [30] Christensson M. (2020). When (will) the Mainstream anammox Biofilm Become the Rule of the world? In proceedings from IWA Sweden Seminar Biofilm Systems in Municipal Wastewater Treatment – Opportunities, Challenges and Limitations, Malmö, January 22–23, 2020.
- [31] Christensson M., Ekström S., Chan A. A., Le Vaillant E., Lemaire R. (2013). Experience from start-ups of the first ANITA Mox plants. *Water Science and Technology*, 67(12), 2677-2684.
- [32] Chrzęścijanek T., Swinarski M. (2020). Model-based Advanced Control System. *Forum Eksploatatora*, 3/4, 78-80.
- [33] Cimochoicz-Rybicka M. (2013). Aktywność metanogenna osadów ściekowych poddanych beztlenowej stabilizacji z zastosowaniem dezintegracji ultradźwiękowej. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2013.
- [34] COM(2020) 98 final: Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów.

- Nowy plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym na rzecz czystszej i bardziej konkurencyjnej Europy, Bruksela, dnia 11.03.2020.
- [35] Cur K., Swinarski M., Trojanowicz K., Trela J. (2022). Sustainable Wastewater Treatment in an Integrated Advanced System Based on Chemical Pre-treatment, Anammox and Polishing Wetland, In proceedings from IWA IWA Wastewater, Water and Resource Recovery Conference. Poznan 2022.
- [36] Cytawa S. Doświadczenia w kofermentacji odpadów organicznych w oczyszczalni ścieków w Swarzewie, Forum Eksploatatora 2018, 2 (95), 18-23.
- [37] Daims H., Lücker S., Wagner M. (2016). A new perspective on microbes formerly known as nitrite-oxidizing bacteria. *Trends in Microbiology*, 24(9), 699-712.
- [38] Dapena-Mora A., Fernandez I., Campos J. L., Mosquera-Corral A., Mendez R., Jetten M. S. M. (2007). Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(4), 859-865.
- [39] Daverey A., Chei P. C., Dutta K., Lin J. G. (2015). Statistical analysis to evaluate the effects of temperature and pH on anammox activity. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 89-93.
- [40] De Kreuk M. K. (2006). Aerobic granular sludge: scaling up a new technology. Ph.D. Thesis. Technical University Delft. ISBN-10: 90-9020767-8; ISBN-13: 978-90-9020767-4.
- [41] De Kreuk M. K., Picioreanu C., Hosseini M., Xavier J. B., van Loosdrecht M. C. M. (2007). Kinetic model of a granular sludge SBR: influences on nutrient removal. *Biotechnology and Bioengineering*, 97(4), 801-815.
- [42] Derringer G., Suich R. (1980). Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214-219.
- [43] Dosta J., Galí A., El-Hadj T. B., Macé S., Mata-Alvarez J. (2007). Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite. *Bioresource Technology*, 98(11), 2065-2075.
- [44] Driessen W. (2021). Paques in Municipal Sector. Webinar Paques – SEEN revitalizing resources.
- [45] Driessen W. J. B. M., van Veldhoven J. T. A., Janssen M. P. M., Went C., Hobbs E., van Loosdrecht M. C. M. (2020b). Operational experience and lessons learned on treatment of dewatering of reject liquors from thermally hydrolysed and anaerobically digested (THPMAD) biosolids–Two case studies. In Proceedings of the IWA 2020 Nutrient Recovery & Removal Conference, Virtual Conference, Helsinki, Finland, 1-3.
- [46] Driessen W., Hendrickx T. (2021). Two Decades of Experience with the Granular Sludge-Based ANAMMOX® Process Treating Municipal and Industrial Effluents. *Processes*, 9(7), 1207.

- [47] Driessen W., Ettinger van M., Remy M., Hendrickx T., Kruit M. (2012). The Anammox® process – Design considerations and operational experience. 17th European Biosolids and Organic Resources Conference, Aqua Enviro LtdAt: Leeds, UK Volume: Proceedings of the 17th European Biosolids and Organic Resources Conference.
- [48] Driessen W., Reitsma G., Hülsen T. (2011). One-Step ANAMMOX Process a sustainable way to remove ammoniacal nitroge. Waste water treatment & Sewerage UK Water Projects, 101-102.
- [49] Driessen W., van Veldhoven J. T. A., Janssen M. P. M., van Loosdrecht M. C. M. (2020a). Treatment of sidestream dewatering liquors from thermally hydrolysed and anaerobically digested biosolids. *Water Practice & Technology*, 15(1), 142-150.
- [50] Duan H., Ye L., Wang Q., Zheng M., Lu X., Wang Z., Yuan Z. (2019). Nitrite oxidizing bacteria (NOB) contained in influent deteriorate mainstream NOB suppression by sidestream inactivation. *Water Research*, 162, 331-338.
- Edwards VH. The influence of high substrate concentration on microbial kinetics. *Biotechnol Bioeng*. 1970;12:679-712.
- [51] Egli K., Fanger U., Alvarez P. J., Siegrist H., van der Meer J. R., Zehnder A. J. (2001). Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate. *Archives of Microbiology*, 175, 198-207.
- [52] European Patent: EP2740713: Method for starting up and controlling a biological process for ammonium removal by the action of autotrophic bacteria in wastewater.
- [53] Fernández I., Plaza E., Trela J., Hultman B., Méndez R. (2011). Evaluation of deammonification process by response surface models. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215, 299-309.
- [54] Franca R. D., Pinheiro H. M., van Loosdrecht M. C., Lourenço N. D. (2018). Stability of aerobic granules during long-term bioreactor operation. *Biotechnology Advances*, 36(1), 228-246.
- [55] Gieleciak Z. (2015). Energetyczne wykorzystanie osadów ściekowych na przykładzie działalności Regionalnego Centrum Gospodarki Wodno-Ściekowej S.A. w Tychach. http://www.pie.pl/materialy/_upload/Konf_gosp_odp_2015/2_4_RCGWS.pdf (17.08.2020).
- [56] Gilbert E. M., Agrawal S., Karst S. M., Horn H., Nielsen P. H., Lackner S. (2014). Low temperature partial nitrification/anammox in a moving bed biofilm reactor treating low strength wastewater. *Environmental Science & Technology*, 48(15), 8784-8792.
- [57] Gilbert E. M., Agrawal S., Schwartz T., Horn H., Lackner S. (2015). Comparing different reactor configurations for Partial Nitrification/Anammox at low temperatures. *Water Research*, 81, 92-100.

- [58] Gu Y., Li Y., Li X., Luo P., Wang H., Robinson Z. P., Li F. (2017). The feasibility and challenges of energy self-sufficient wastewater treatment plants. *Applied Energy*, 204, 1463-1475.
- [59] Guillén J. S., Guardado P. C., Vazquez C. L., de Oliveira Cruz L. M., Brdjanovic D., van Lier J. B. (2015). Anammox cultivation in a closed sponge-bed trickling filter. *Bioresource Technology*, 186, 252-260.
- [60] Guisasola A., Petzet S., Baeza J. A., Carrera J., Lafuente J. (2007). Inorganic carbon limitations on nitrification: experimental assessment and modelling. *Water Research*, 41(2), 277-286.
- [61] Gustavsson D. J. I., Syd V. A., Malmö S. (2010). Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants—a review. *Vatten*, 66(3), 179-192.
- [62] Gustavsson D. J., Suarez C., Wilén B. M., Hermansson M., Persson F. (2020). Long-term stability of partial nitritation-anammox for treatment of municipal wastewater in a moving bed biofilm reactor pilot system. *Science of the Total Environment*, 714, 136342.
- [63] Gut L., Plaza E., Dlugolecka M., Hultman B. (2005). Partial nitritation process assessment. *Vatten*, 61(3), 175.
- [64] Gut L., Płaza E., Trela J., Hultman B., Bosander J. (2006). Combined partial nitritation/Anammox system for treatment of digester supernatant. *Water Science and Technology*, 53(12), 149-159.
- [65] Han M., Vlaeminck S. E., Al-Omari A., Wett B., Bott C., Murthy S., De Clippeleir H. (2016). Uncoupling the solids retention times of flocs and granules in mainstream deammonification: A screen as effective out-selection tool for nitrite oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 221, 195-204.
- [66] Harańczyk, G. (2009). Planowanie doświadczeń jako droga do innowacyjności – przykład optymalizacji procesu produkcyjnego StatSoft Polska 2009. www.statsoft.pl/czytelnia.html (29.09.2023).
- [67] Harremoës, P. (1978). Biofilm Kinetics. In *Water Pollution Microbiology*. Ed. Michell R., Vol. 2, 82-109.
- [68] Harris N. P., Hansford G. S. (1976). A study of substrate removal in a microbial film reactor. *Water Research*, 10(11), 935-943.
- [69] Hausherr D., Niederdorfer R., Bürgmann H., Lehmann M. F., Magyar P., Mohn J., Joss A. (2022). Successful year-round mainstream partial nitritation anammox: assessment of effluent quality, performance and N₂O emissions. *Water Research X*, 16, 100145.
- [70] Heidrich Z., Sytek-Szmeichel K., Halicka A., Stańko G. (2017). Stabilizacja tlenowa i beztlenowa osadów ściekowych parametry technologiczne i ich interpretacja, Konferencja Techniczna pt.: Stabilizacja komunalnych osadów

- ściekowych oraz bilans energetyczny w systemach przeróbki osadów ściekowych, Warszawa, 7–8 marca 2017.
- [71] HELCOM Baltic Sea Action Plan, 15 November 2007 in Krakow, Poland; https://www.helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/BSAP_Final.pdf (17.08.2020).
- [72] Hellinga C., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J. (1999). Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows. *Mathematical and computer modelling of dynamical systems*, 5(4), 351-371.
- [73] Hermanowicz S. W. Biofilm architecture: interplay of models and experiments. Wuertz S., Bishop P. L., Wilderer P. A. (Eds.). (2003). *Biofilms in Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 32-48.
- [74] Hermanowicz S. W. (1998). A model of two-dimensional biofilm morphology. *Water Science and Technology*, 37(4-5), 219-222.
- [75] Hoekstra M., Geilvoet S. P., Hendrickx T. L., van Erp Taalman Kip C. S., Kleerebezem R., van Loosdrecht M. C. (2019). Towards mainstream anammox: lessons learned from pilot-scale research at WWTP Dokhaven. *Environmental Technology*, 40(13), 1721-1733.
- [76] Hosseinpour B., Saborimanesh N., Yerushalmi L., Walsh D., Mulligan C. N. (2021). Start-up of oxygen-limited autotrophic partial nitrification-anammox process for treatment of nitrite-free wastewater in a single-stage hybrid bioreactor. *Environmental Technology*, 42(6), 932-940.
- [77] <https://sjostad.ivl.se/Sjostadsverket/english/hammarby-sjostadsverk/current-hot-topics/sustainable-sludge-handling.html> (18.08.2020).
- [78] Hu Z., Lotti T., de Kreuk M., Kleerebezem R., van Loosdrecht M., Kruit J., Kartal B. (2013). Nitrogen removal by a nitrification-anammox bioreactor at low temperature. *Applied and Environmental Microbiology*, 79(8), 2807-2812.
- [79] Hug A., Morgenroth E., Udert K. M. (2013). Free ammonia limitation and nitrous acid inhibition cannot explain the low pH limit of ammonia oxidizing bacteria. *Proceedings of WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery 2013: Trends in Resource Recovery and Use*, 28-31.
- [80] Jaroszynski L. W., Cicek N., Sparling R., Oleszkiewicz J. A. (2011). Importance of the operating pH in maintaining the stability of anoxic ammonium oxidation (anammox) activity in moving bed biofilm reactors. *Bioresource Technology*, 102(14), 7051-7056.
- [81] Jetten M. S. M., Cirpus I., Kartal B., van Niftrik L. A. M. P., Van De Pas-Schoonen K. T., Slikers O., Schmidt I. (2005). 1994–2004: 10 years of research on the anaerobic oxidation of ammonium. *Biochemical Society Transactions*, 33(1), 119-123.
- [82] Jetten M. S., Horn S. J., van Loosdrecht M. C. (1997). Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. *Water Science and Technology*, 35(9), 171-180.

- [83] Jetten M. S., Logemann S., Muyzer G., Robertson L. A., de Vries S., van Loosdrecht M. C., Kuenen J. G. (1997). Novel principles in the microbial conversion of nitrogen compounds. *Antonie van Leeuwenhoek*, 71, 75-93.
- [84] Jetten M. S., Strous M., Van De Pas-Schoonen K. T., Schalk J., van Dongen U. G., Van de Graaf A. A., Kuenen J. G. (1998). The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiology Reviews*, 22(5), 421-437.
- [85] Jin R. C., Yang G. F., Yu J. J., Zheng P. (2012). The inhibition of the Anammox process: a review. *Chemical Engineering Journal*, 197, 67-79.
- [86] Jones R. M., Dold P. L., Takács I., Chapman K., Wett B., Murthy S. (2007). Simulation for operation and control of reject water treatment processes. In *WEFTEC 2007*. Water Environment Federation, 4357-4372.
- [87] Joss A., Salzgeber D., Eugster J., König R., Rottermann K., Burger S., Siegrist H. (2009). Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR. *Environmental Science and Technology*, 43(14), 5301-5306.
- [88] Juan-Díaz X., Olmo L., Pérez J., Carrera J. (2022). Coupling anammox and heterotrophic denitrification activity at mainstream conditions in a single reactor unit. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134087.
- [89] Kaelin D., Manser R., Rieger L., Eugster J., Rottermann K., Siegrist H. (2009). Extension of ASM3 for two-step nitrification and denitrification and its calibration and validation with batch tests and pilot scale data. *Water Research*, 43(6), 1680-1692.
- [90] Kamp A., Ottosen L. D. M., Thøgersen N. B., Revsbech N. P., Thamdrup B., Andersen M. H. (2019). Anammox and partial nitrification in the mainstream of a wastewater treatment plant in a temperate region (Denmark). *Water Science and Technology*, 79(7), 1397-1405.
- [91] Kandera L. (2019). Start-up and operational strategies for deammonification plants – a study with one-stage moving bed biofilm reactors treating reject water. Doctoral dissertation, Mälardalen University.
- [92] Karamsetty R., Berryman M. (2020). The Path to Industry 4.0, IoT, and Smart Manufacturing. Advantech Webinar: <https://www.youtube.com/watch?v=VeSxcfdLp9I&list=PLQ1zAkJyu4tbHIqr-oK1xC3DmV2MpIuWJ&index=2> (15.08.2020).
- [93] Kartal B., Koleva M., Arsov R., Van Der Star W., Jetten M. S., Strous M. (2006). Adaptation of a freshwater anammox population to high salinity wastewater. *Journal of Biotechnology*, 126(4), 546-553.
- [94] Kartal B., van Niftrik L., Keltjens J. T., den Camp H. J. O., Jetten M. S. (2012). Anammox – growth physiology, cell biology, and metabolism. *Advances in Microbial Physiology*, 60, 211-262.

- [95] Keerio H. A., Bae W., Park J., Kim M. (2020). Substrate uptake, loss, and reserve in ammonia-oxidizing bacteria (AOB) under different substrate availabilities. *Process Biochemistry*, 91, 303-310.
- [96] Kimura Y., Isaka K., Kazama F. (2011). Effects of inorganic carbon limitation on anaerobic ammonium oxidation (anammox) activity. *Bioresource Technology*, 102(6), 4390-4394.
- [97] Kissel J. C., McCarty P. L., Street R. L. (1984). Numerical simulation of mixed-culture biofilm. *Journal of Environmental Engineering*, 110(2), 393-411.
- [98] Kluas S. (2023). Process Control for Mainstream Anammox. IWA Webinar Advanced control systems for nitrogen removal in full-scale water facilities, 26 July 2023.
- [99] Koch H., van Kessel M. A., Lücker S. (2019). Complete nitrification: insights into the ecophysiology of comammox *Nitrospira*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103, 177-189.
- [100] Kowalchuk G. A., Stephen J. R. (2001). Ammonia-oxidizing bacteria: a model for molecular microbial ecology. *Annual Reviews in Microbiology*, 55(1), 485-529.
- [101] Kowalski M. S., Devlin T. R., di Biase A., Oleszkiewicz J. A. (2019). Controlling cold temperature partial nitrification in moving bed biofilm reactor. *Chemosphere*, 227, 216-224.
- [102] Lackner S., Gilbert E. M., Vlaeminck S. E., Joss A., Horn H., van Loosdrecht M. C. (2014). Full-scale partial nitrification/anammox experiences—an application survey. *Water Research*, 55, 292-303.
- [103] Ladipo-Obasa M., Forney N., Riffat R., Bott C., De Barbadillo C., De Clippeleir H. (2022). Partial denitrification–anammox (PdNA) application in mainstream IFAS configuration using raw fermentate as carbon source. *Water Environment Research*, 94(4), e10711.
- [104] Lamaire R., Veuillet F., Zozor P., Lockie H., Monnier R., Piculell N., Ochoa J. (2016) Mainstream Deammonification with ANITA™MOX Process. In proceedings from IWA World Water Congress & Exhibition 2016 – Shaping our water future. Brisbane 9–14 October 2016.
- [105] Lamaire R., Christensson M. (2021). Lessons Learned from 10 Years of ANITA Mox for Sidestream Treatment. *Processes*, 9(5), 863.
- [106] LaMotta E. J. (1976). Internal diffusion and reaction in biological films. *Environmental Science and Technology*, 10(8), 765-769.
- [107] Laurenzi M., Falås P., Robin O., Wick A., Weissbrodt D. G., Nielsen J. L., Joss A. (2016). Mainstream partial nitrification and anammox: long-term process stability and effluent quality at low temperatures. *Water Research*, 101, 628-639.

- [108] Lauren M., Weissbrodt D. G., Szivák I., Robin O., Nielsen J. L., Morgenroth E., Joss A. (2015). Activity and growth of anammox biomass on aerobically pre-treated municipal wastewater. *Water Research*, 80, 325-336.
- [109] Lauren M., Weissbrodt D. G., Villez K., Robin O., De Jonge N., Rosenthal A., Joss A. (2019). Biomass segregation between biofilm and flocs improves the control of nitrite-oxidizing bacteria in mainstream partial nitrification and anammox processes. *Water Research*, 154, 104-116.
- [110] Layer M., Adler A., Reynaert E., Hernandez A., Pagni M., Morgenroth E., Derlon N. (2019). Organic substrate diffusibility governs microbial community composition, nutrient removal performance and kinetics of granulation of aerobic granular sludge. *Water Research X*, 4, 100033.
- [111] Lazic A., de Kerchove A., Windsor R., Baresel C., Dahlgren L. (2017). Novel approach defines sustainability of non-potable water reuse treatment. *Water Reuse Desalination*, 8(2), 17-19.
- [112] Li J., Peng Y., Zhang L., Liu J., Wang X., Gao R., Zhou Y. (2019). Quantify the contribution of anammox for enhanced nitrogen removal through meta-genomic analysis and mass balance in an anoxic moving bed biofilm reactor. *Water Research*, 160, 178-187.
- [113] Li J., Zhang L., Peng Y., Zhang Q. (2017). Effect of low COD/N ratios on stability of single-stage partial nitrification/anammox (SPN/A) process in a long-term operation. *Bioresource Technology*, 244, 192-197.
- [114] Li X., Sun S., Yuan H., Badgley B. D., He Z. (2017). Mainstream upflow nitrification-anammox system with hybrid anaerobic pretreatment: long-term performance and microbial community dynamics. *Water Research*, 125, 298-308.
- [115] Li Y., Liu Y., Luo J., Li Y. Y., Liu J. (2021). Emerging onsite electron donors for advanced nitrogen removal from anammox effluent of leachate treatment: A review and future applications. *Bioresource Technology*, 341, 125905.
- [116] Kanders L. (2020) Nitritation-anammox in reject treatment using MBBR – state of the art. Purac AB. IWA Sweden Seminar: Biofilm Systems in Municipal Wastewater Treatment – Opportunities, Challenges and Limitations, Malmö, January 22–23, 2020.
- [117] Liwarska-Bizukojć E. (2014). Modelowanie procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Kalibracja modelu ASM. Wydawnictwo Seidel-Przywecki. Warszawa, 193-227.
- [118] Lotti T., Kleerebezem R., van Loosdrecht M. C. M. (2015). Effect of temperature change on anammox activity. *Biotechnology and Bioengineering*, 112(1), 98-103.
- [119] Lotti T., Kleerebezem R., Lubello C., van Loosdrecht M. C. (2014). Physiological and kinetic characterization of a suspended cell anammox culture. *Water Research*, 60, 1-14.

- [120] Magrí A., Corominas L., López H., Campos E., Balaguer M., Colprim J., Flotats X. (2007). A model for the simulation of the SHARON process: pH as a key factor. *Environmental Technology*, 28(3), 255-265.
- [121] Maktabifard M., Zaborowska E., Makinia J. (2018). Achieving energy neutrality in wastewater treatment plants through energy savings and enhancing renewable energy production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 1-35.
- [122] Malovanyy A., Trela J., Plaza E. (2015a). Mainstream wastewater treatment in integrated fixed film activated sludge (IFAS) reactor by partial nitrification/anammox process. *Bioresource Technology*, 198, 478-487.
- [123] Malovanyy A., Yang J., Trela J., Plaza E. (2015b). Combination of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and partial nitrification/anammox moving bed biofilm reactor (MBBR) for municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 180, 144-153.
- [124] Manahan S. E. (2000). *Environmental chemistry*: Boca Raton. Florida, Lewis Publ, 898.
- [125] Marina C. De Pra, Kunz A., Bortoli M., Scussiato L. A., Coldebella A., Vanotti M., Soares H. M. (2016). Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. *Bioresource Technology*, 202, 33-41.
- [126] Masłoń A., Pazdro S., Mroczek W. (2015). Gospodarka osadowa w oczyszczalni ścieków w Mielcu. *Forum Eksploatatora*. No. 4 (79), 47-54.
- [127] McQuarrie J. P., Boltz J. P. (2011). Moving bed biofilm reactor technology: process applications, design, and performance. *Water Environment Research*, 83(6), 560-575.
- [128] Md. Din M. F., Mohanadoss P., Ujang Z., van Loosdrecht M., Yunus S. M., Chelliapan S., Zambare V., Olsson G. (2012). Development of Bio-PORec₂ system for polyhydroxyalkanoates (PHA) production and its storage in mixed cultures of palm oil mill effluent (POME), *Bioresource Technology*, 124, 208-216.
- [129] Miao Y., Peng Y., Zhang L., Li B., Li X., Wu L., Wang S. (2018). Partial nitrification-anammox (PNA) treating sewage with intermittent aeration mode: Effect of influent C/N ratios. *Chemical Engineering Journal*, 334, 664-672.
- [130] Miao Y., Zhang L., Li B., Zhang Q., Wang S., Peng Y. (2017). Enhancing ammonium oxidizing bacteria activity was key to single-stage partial nitrification-anammox system treating low-strength sewage under intermittent aeration condition. *Bioresource Technology*, 231, 36-44.
- [131] Miksch K., Czerska B., Grabińska-Sota E., Kalka J., Surmacz-Górska J. (2000). *Biotechnologia ścieków*. Miksch K. red. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.

- [132] Morales N., Pedrouso A., Val del Río A., Rogalla F., Mosquera-Corral A., Campos J. L. (2018). Start-up of the first full scale reactor based on the granular ELAN® technology to remove nitrogen from the co-digester supernatant, Conference: IWA Biofilms: Granular Sludge Conference. Delft, The Netherlands.
- [133] Morales N., Vázquez-Padín J. R., Rogalla F., Crutchik D., Garrido J. M. (2017). Struvite crystallization in a full scale plant after autotrophic nitrogen removal (ELAN PROCESS). In proceedings from The BIG Phosphorus Conference and Exhibition – Removal and Recovery 4–5 July 2017, Old Trafford, Manchester.
- [134] Mulder A. (1989), Anoxic ammonium oxidation of wastewater, European Patent EP327184, Assignee: Gist-Brocades NV, NL.
- [135] Mulder A. (2003). The quest for sustainable nitrogen removal technologies. *Water Science and Technology*, 48(1), 67-75.
- [136] Mulder A., Van de Graaf A. A., Robertson L. A., Kuenen J. G. (1995). Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, 16(3), 177-183.
- [137] Nair A. T., Makwana A. R., Ahammed M. M. (2014). The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review. *Water Science and Technology*, 69(3), 464-478.
- [138] Ni S. Q., Zhang J. (2013). Anaerobic ammonium oxidation: from laboratory to full-scale application. *BioMed Research International*, 2013. Doi: 10.1155/2013/469360.
- [139] Morales N., Pedrouso A., Val del Río A., Mosquera-Corral A. (2018). Start-up of the first full scale reactor based on the granular ELAN® technology to remove nitrogen from the co-digester supernatant. IWA Biofilms: Granular Sludge Conference Delft – March 18-21, 2018
- [140] Nielsen P.H. (2020). Mainstream anammox at Ejby Mølle. In proceedings from IWA Sweden Seminar Biofilm Systems in Municipal Wastewater Treatment – Opportunities, Challenges and Limitations, Malmö, January 22–23, 2020.
- [141] Noguera D. R., Pizarro G., Stahl D. A., Rittmann B. E. (1999). Simulation of multispecies biofilm development in three dimensions. *Water Science and Technology*, 39(7), 123-130.
- [142] Oshiki M., Shimokawa M., Fujii N., Satoh H., Okabe S. (2011). Physiological characteristics of the anaerobic ammonium-oxidizing bacterium ‘*Candidatus Brocadia sinica*’. *Microbiology*, 157(6), 1706-1713.
- [143] Park S., Bae W. (2009). Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. *Process Biochemistry*, 44(6), 631-640.
- [144] Park S., Bae W., Rittmann B. E. (2010). Multi-species nitrifying biofilm model (MSNBM) including free ammonia and free nitrous acid inhibition and oxygen limitation. *Biotechnology and Bioengineering*, 105(6), 1115-1130.

- [145] Pedrouso A., Val del Río A., Morales N., Campos J. L., Mosquera-Corral A. (2018b). Simultaneous Partial Nitritation And Organic Matter Removal In Urban Wastewater At Low Temperature. In 4th IWA Specialized International Conference – Ecotechnologies for Wastewater Treatment 2018 (IWA ecoSTP18), London, Canada, June 25–27th 2018.
- [146] Pedrouso A., Aiartza I., Morales N., Vázquez-Padín J. R., Rogalla F., Campos J. L., del Rio A. V. (2018a). Pilot-scale ELAN® process applied to treat primary settled urban wastewater at low temperature via partial nitritation-anammox processes. *Separation and Purification Technology*, 200, 94-101.
- [147] Pedrouso A., Trela J., Del Rio A. V., Mosquera-Corral A., Plaza E. (2019). Performance of partial nitritation-anammox processes at mainstream conditions in an IFAS system. *Journal of Environmental Management*, 250, 109538.
- [148] Persson F., Suarez C., Hermansson M., Plaza E., Sultana R., Wilén, B. M. (2017). Community structure of partial nitritation-anammox biofilms at decreasing substrate concentrations and low temperature. *Microbial Biotechnology*, 10(4), 761-772.
- [149] Picioreanu C., Kreft J. U., van Loosdrecht M. C. (2004). Particle-based multidimensional multispecies biofilm model. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(5), 3024-3040.
- [150] Picioreanu, C., van Loosdrecht M. C., Heijnen J. J. (1998). Mathematical modeling of biofilm structure with a hybrid differential-discrete cellular automaton approach. *Biotechnology and Bioengineering*, 58(1), 101-116.
- [151] Picioreanu C., van Loosdrecht M. C., Heijnen J. J. (2001). Two-dimensional model of biofilm detachment caused by internal stress from liquid flow. *Biotechnology and Bioengineering*, 72(2), 205-218.
- [152] Piculell M., Dora Stefansdottir, Henrike Sánchez, Michael Wagner, Magnus Christensson (2018). Evaluation of Two-stage MBBR For Mainstream Partial Nitritation-Anammox In A Full-Scale Prototype. In 4th IWA Specialized International Conference – Ecotechnologies for Wastewater Treatment 2018 (IWA ecoSTP18), London, Canada, June 25–27th 2018.
- [153] Piculell M., Sánchez H., Carlsson M., Welander T., Christensson M. (2016). An alternative approach for mainstream deammonification in MBBRs – from lab studies to full scale evaluation. In *Proceedings of the IWA World Water Congress & Exhibition*, 9-13.
- [154] Plaza E., Trela J., Malovanyy A., Trojanowicz K. (2016). Systems with Anammox for mainstream wastewater treatment; pilot-scale studies. In *IWA World Water Congress & Exhibition 2016-Shaping our water future*.
- [155] PUB Singapore, NewWater quality: <https://www.pub.gov.sg/watersupply/waterquality/newwater> (17.08.2020).

- [156] Pynaert K., Smets B. F., Beheydt D., Verstraete W. (2004). Start-up of autotrophic nitrogen removal reactors via sequential biocatalyst addition. *Environmental Science & Technology*, 38(4), 1228-1235.
- [157] Regmi P., Holgate B., Miller M. W., Bunce R., Park H., Chandran K., Wett B., Murthy S., Bott C. S. (2013). NOB out-selection in mainstream makes two-stage deammonification and nitrite-shunt possible, In *Proceedings of the Nutrient Removal and Recovery Trends in Resource Recovery and Use Conference*, Vancouver, Canada, July 28–31.
- [158] Regmi P., Miller M. W., Holgate B., Bunce R., Park H., Chandran K., Bott C. B. (2014). Control of aeration, aerobic SRT and COD input for mainstream nitrification/denitrification. *Water Research*, 57, 162-171.
- [159] Reichert P. (1994a). AQUASIM-A tool for simulation and data analysis of aquatic systems. *Water Science and Technology*, 30(2), 21.
- [160] Reichert P. (1994b) Concepts underlying a computer program for the identification and simulation of aquatic systems, *Schriftenreihe der EAWAG Nr. 7*, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Switzerland, 386.
- [161] Reichert P. (1995). Design techniques of a computer program for the identification of processes and the simulation of water quality in aquatic systems. *Environmental Software*, 10(3), 199-210.
- [162] Remy M., Kruit J., Hendrickx T., Haarhuis R., van Loosdrecht M. (2013). Phospaq: Full scale experience with phosphorus recovery via controlled struvite precipitation. *WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery Conference – July 28–31, 2013*, Vancouver, Canada.
- [163] Remy M., Hendrickx T., Haarhuis R. (2016). Over a Decade of Experience with the ANAMMOX® Reactor Start-up and Long-Term Performance. In *Proceedings of the 89th Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference*, 24-28.
- [164] Rittmann B. E., Manem J. A. (1992). Development and experimental evaluation of a steady-state, multispecies biofilm model. *Biotechnology and Bioengineering*, 39(9), 914-922.
- [165] Rittmann B. E., McCarty P. L. (1981). Substrate flux into biofilms of any thickness. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 107(4), 831-849.
- [166] Rittmann B. E., McCarty P. L. (1980). Model of Steady-State-Biofilm Kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, 22, 2343-2357.
- [167] Rodriguez-Sanchez A., Gonzalez-Martinez A., Martinez-Toledo M. V., Garcia-Ruiz M. J., Osorio F., Gonzalez-Lopez J. (2014). The effect of influent characteristics and operational conditions over the performance and microbial community structure of partial nitrification reactors. *Water*, 6(7), 1905-1924.
- [168] Roots P., Wang Y., Rosenthal A. F., Griffin J. S., Sabba F., Petrovich M., Wells G. F. (2019). Comammox *Nitrospira* are the dominant ammonia oxidizers

- in a mainstream low dissolved oxygen nitrification reactor. *Water Research*, 157, 396-405.
- [169] Rosenwinkel K. H., Cornelius A. (2005). Deammonification in the moving-bed process for the treatment of wastewater with high ammonia content. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 28(1), 49-52.
- [170] Schaubroeck T., De Clippeleir H., Weissenbacher N., Dewulf J., Boeckx P., Vlaeminck S. E., Wett B. (2015). Environmental sustainability of an energy self-sufficient sewage treatment plant: Improvements through DEMON and co-digestion. *Water Research*, 74, 166-179.
- [171] Seuntjens D., Carvajal-Arroyo J. M., Ruopp M., Bunse P., De Mulder C. P., Lochmatter S., Vlaeminck S. E. (2018). High-resolution mapping and modeling of anammox recovery from recurrent oxygen exposure. *Water Research*, 144, 522-531.
- [172] Sin G., Kaelin D., Kampschreur M. J., Takacs I., Wett B., Gernaey K. V., van Loosdrecht M. C. (2008). Modelling nitrite in wastewater treatment systems: a discussion of different modelling concepts. *Water Science and Technology*, 58(6), 1155-1171.
- [173] Sobotka D., Czerwionka K., Makinia J. (2016). Influence of temperature on the activity of anammox granular biomass. *Water Science and Technology*, 73(10), 2518-2525.
- [174] Solon K., Jia M., Volcke E. I. P. (2021). Evaluation Criteria for Water Resource Recovery Facilities. In proceedings from IWA World Water Congress Digital, 24 May–4 June 2021.
- [175] Sparks J., Vanrolleghem P. A., Bott C. (2023). Advancing Ammonia Based Aeration Control (ABAC) using Predictive Modelling, IWA Webinar Advanced control systems for nitrogen removal in full-scale water facilities, 26 July 2023.
- [176] Spieck E., Lipski A. (2011). Cultivation, growth physiology, and chemotaxonomy of nitrite-oxidizing bacteria. *Methods in Enzymology*. Vol. 486, Academic Press, 109-130.
- [177] StatSoft. *Electronic Statistics Textbook* (1984-2011). www.statsoft.pl/textbook (29.09.2023).
- [178] Stinson B., Murthy S., Bott C., Wett B., Al-Omari A., Bowden G., Mokhyerie Y., De Clippeleir H. (2013). Roadmap Toward Energy Neutrality & Chemical Optimization at Enhanced Nutrient Removal Facilities. *WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery Conference* – July 28–31, 2013, Vancouver, Canada.
- [179] Strategia postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019–2022, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 18 listopada 2018.

- [180] Strous M., Fuerst J. A., Kramer E. H., Logemann S., Muyzer G., van de Pas-Schoonen K. T., Jetten M. S. (1999). Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*, 400(6743), 446-449.
- [181] Strous M., Heijnen J. J., Kuenen J. G., Jetten M. S. M. (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 589-596.
- [182] Strous M., Kuenen J. G., Jetten M. S. (1999). Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(7), 3248-3250.
- [183] Strous M., Pelletier E., Mangenot S., Rattei T., Lehner A., Taylor M. W., Le Paslier D. (2006). Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome. *Nature*, 440(7085), 790-794.
- [184] Strous M., van Gerven E., Kuenen J. G., Jetten M. (1997). Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(6), 2446-2448.
- [185] Strous M., van Gerven E., Zheng P., Kuenen J. G., Jetten M. S. (1997). Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (anammox) process in different reactor configurations. *Water Research*, 31(8), 1955-1962.
- [186] Sultana R. (2014). Partial Nitrification/Anammox process in a moving bed biofilm reactor operated at low temperatures, Licentiate thesis, TRITA-LWR LIC-2014:05, 33.
- [187] Sultana R., Plaza E., Wilén B.-M. (2014). Influence of dissolved oxygen concentration on one stage deammonification operated at different temperatures. In proceedings from IWA Specialist Conference – Global Challenges: Sustainable Wastewater Treatment and Resource Recovery, 26–30 October 2014, Kathmandu, Nepal.
- [188] Surmacz-Gorska J., Gernaey K., Demuyne C., Vanrolleghem P., Verstraete W. (1996). Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements. *Water Research*, 30(5), 1228-1236.
- [189] Swinarski M., Skrzypiec K., Trojanowicz K., Trela J. (2021). Mainstream Deammonification in Hybrid MBBR Combined with Chemical Precipitation and Constructed Wetland Treatment. In proceedings from IWA World Water Congress Digital, 24 May–4 June, 2021.
- [190] Szatkowska B. (2004). Treatment of Ammonium-Rich Wastewater by Partial Nitrification/Anammox in a Biofilm System. Licentiate thesis, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm.

- [191] Szatkowska B., Cema G., Plaza E., Trela J., Hultman B. (2007). A one-stage system with partial nitrification and Anammox processes in the moving-bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 55(8-9), 19-26.
- [192] Szetela R. (2014). Bilans energetyczny oczyszczalni ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, (4), 144-147.
- [193] Tomaszewski M., Cema G., Ziemińska-Buczyńska A. (2017). Significance of pH control in anammox process performance at low temperature. *Chemosphere*, 185, 439-444.
- [194] Torà J. A., Lafuente J., Baeza J. A., Carrera J. (2010). Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 101(15), 6051-6058.
- [195] Trela J., Malovanyy A., Yang J., Plaza E., Trojanowicz K., Sultana R., Wilén B.M., Persson F., Baresel C. (2014). Deammonification Synthesis Report 2014. R&D at Hammarby Sjostadsverk, Report number: B 2210.
- [196] Trela J., Płaza E., Szatkowska B., Hultman B., Bosander J., Dahlberg A. G. (2004). Pilot-plant experiments with combined nitrification and anaerobic ammonium oxidation (Anammox) in biofilm system. *Proceedings of the IWA World Water Congress and Exhibition, Marrakech 19–24 September 2004*.
- [197] Trojanowicz K. (2016). Rola technologii deamonifikacji w nowej koncepcji oczyszczania ścieków komunalnych. *Technologia Wody*. Vol. 3, No. 47, 50-56.
- [198] Trojanowicz K. (2017). Związek pomiędzy wzrostem wydajności wytwarzania biogazu i samowystarczalnością energetyczną oczyszczalni ścieków a technologią autotroficznej deamonifikacji (proces anammox). Wykorzystanie ścieków i osadów ściekowych jako źródła energii i pozyskiwania surowców dla ograniczenia zmian klimatycznych. Kancelaria Senatu Rzeczypospolitej Polskiej. Warszawa 2017, 129-143.
- [199] Trojanowicz K. (2019). Wstępna koncepcja modernizacji oczyszczalni ścieków w Krośnie, w celu zwiększenia samowystarczalności energetycznej. *Libusza*, październik 2019.
- [200] Trojanowicz K., Trela J., Plaza E. (2022). Monitoring of deammonification process in the pilot-scale hybrid reactor (IFAS) by activity tests. In *Proceeding from Wastewater, Water and Resource Recovery – IWA Conference WWRR Poznan, 10–13 kwietnia 2022*.
- [201] Trojanowicz K., Karamus Ł. (2016). Energetyczna utylizacja biogazu jako element gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków w Krośnie. *Forum Eksploatatora*. Vol. 4, No. 85, 46-53.
- [202] Trojanowicz K., Plaza E. (2021). Combining numerical simulation with response surface modelling for optimization of reject water partial nitrification/anammox in moving bed biofilm reactor. *Environmental Technology*, 42(18), 2823-2835.

- [203] Trojanowicz K., Plaza E., Trela J. (2016). Pilot scale studies on nitrification-anammox process for mainstream wastewater at low temperature. *Water Science and Technology*, 73(4), 761-768.
- [204] Trojanowicz K., Plaza E., Trela J. (2019). Model extension, calibration and validation of partial nitrification–anammox process in moving bed biofilm reactor (MBBR) for reject and mainstream wastewater. *Environmental Technology*, 40(9), 1079-1100.
- [205] Trojanowicz K., Trela J., Plaza E. (2021). Possible mechanism of efficient mainstream partial nitrification/anammox (PN/A) in hybrid bioreactors (IFAS). *Environmental Technology*, 42(7), 1023-1037.
- [206] Trojanowicz K., Wojcik W., Styka W., Baczynski T. (2011). Evaluation of a Novel Control Method on Biofilm Parameters in an Aerated Submerged Fixed-bed Biofilm Reactor. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 39(1), 7-12.
- [207] UE Urban Waste Water Directive: Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment.
- [208] Valverde-Pérez B., Mauricio-Iglesias M., Sin G. (2012). Modelling and control design for SHARON/Anammox reactor sequence. In *Proceedings of the 17th Nordic Process Control Workshop Technical University of Denmark, Kgs Lyngby, Denmark January 25-27, 2012*.
- [209] Van de Graaf A. A., De Bruijn P., Robertson L. A., Jetten M. S., Kuenen J. G. (1997). Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ^{15}N studies in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 143(7), 2415-2421.
- [210] Van de Graaf A. A., de Bruijn P., Robertson L. A., Jetten M. S., Kuenen J. G. (1996). Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 142(8), 2187-2196.
- [211] van den Berg E. M., Boleij M., Kuenen J. G., Kleerebezem R., van Loosdrecht M. C. (2016). DNRA and denitrification coexist over a broad range of acetate/N- NO_3^- ratios, in a chemostat enrichment culture. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1842.
- [212] van den Berg L., Pronk M., van Loosdrecht M. C., de Kreuk M. K. (2023). Density measurements of aerobic granular sludge. *Environmental Technology*, 44(13), 1985-1995.
- [213] van der Star W. R., Abma W. R., Blommers D., Mulder J. W., Tokutomi T., Strous M., van Loosdrecht M. C. (2007). Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Research*, 41(18), 4149-4163.
- [214] van der Star W. R., Miclea A. I., van Dongen U. G., Muyzer G., Picioreanu C., van Loosdrecht M. C. (2008). The membrane bioreactor: a novel tool to grow anammox bacteria as free cells. *Biotechnology and Bioengineering*, 101(2), 286-294.

- [215] van der Star W. R., van de Graaf M. J., Kartal B., Picioreanu C., Jetten M. S., van Loosdrecht M. C. (2008). Response of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria to hydroxylamine. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(14), 4417-4426.
- [216] van Hulle S. W. H. (2005). Modelling, Simulation and Optimization of Autotrophic Nitrogen Removal Processes, dissertation. Ghent University.
- [217] van Kessel M. A., Speth D. R., Albertsen M., Nielsen P. H., Op den Camp H. J., Kartal B., Lücker S. (2015). Complete nitrification by a single microorganism. *Nature*, 528(7583), 555-559.
- [218] van Loosdrecht M. C. M., Salem S. (2006). Biological treatment of sludge digester liquids. *Water Science and Technology*, 53(12), 11-20.
- [219] Vasquez J. (2016). ELAN® Approaches to Mainstream Deammonification. In proceedings of The 13th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies. Evaluating Impacts on Innovation. 13–16 June 2016. Jerez de la Frontera, Spain.
- [220] Vázquez-Padín J. R., Morales N., Gutiérrez R., Fernández R., Rogalla F., Barrio J. P., Méndez R. (2014). Implications of full-scale implementation of an anammox-based process as post-treatment of a municipal anaerobic sludge digester operated with co-digestion. *Water Science and Technology*, 69(6), 1151-1158.
- [221] Vuillet F., Lacroix S., Bausseron A., Gonidec E., Ochoa J., Christensson M., Lemaire R. (2014). Integrated fixed-film activated sludge ANITA™ Mox process—a new perspective for advanced nitrogen removal. *Water Science and Technology*, 69(5), 915-922.
- [222] Veys P., Vandeweyer H., Audenaert W., Monballiu A., Dejana P., Jookan E., van Hulle S. W. (2010). Performance analysis and optimization of autotrophic nitrogen removal in different reactor configurations: a modelling study. *Environmental Technology*, 31(12), 1311-1324.
- [223] Vlaeminck S. E., Terada A., Smets B. F., Linden D. V. D., Boon N., Verstraete W., Carballa M. (2009). Nitrogen removal from digested black water by one-stage partial nitritation and anammox. *Environmental Science & Technology*, 43(13), 5035-5041.
- [224] Volcke E.I.P. (2006). Modelling, analysis and control of partial nitritation in a SHARON reactor, dissertation. Ghent University.
- [225] Wan J., Gu J., Zhao Q., Liu Y. (2016). COD capture: a feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment. *Scientific Reports*, 6(1), 25054.
- [226] Wanner O., Gujer W. (1985). Competition in biofilms. *Water Science and Technology*, 17(2-3), 27-44.
- [227] Wanner O., Gujer W. (1986). A multispecies biofilm model. *Biotechnology and Bioengineering*, 28(3), 314-328.

- [228] Wanner O., Reichert P. (1996). Mathematical modeling of mixed-culture biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, 49(2), 172-184.
- [229] Wanner O., Eberl H. J., Morgenroth E., Noguera D., Picioreanu C., Rittmann B. E., van Loosdrecht M. C. M. (2005). Mathematical modeling of Biofilms. International Water Association (IWA).
- [230] Wen X., Gong B., Zhou J., He Q., Qing X. (2017). Efficient simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) system equipped with a real-time dissolved oxygen (DO) intelligent control system and microbial community shifts of different substrate concentrations. *Water Research*, 119, 201-211.
- [231] Wett B. (2006). Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water. *Water Science and Technology*, 53(12), 121-128.
- [232] Wett B. (2007). Development and implementation of a robust deammonification process. *Water Science and Technology*, 56(7), 81-88.
- [233] Wett B. Review of Deammonification projects and key results, http://www.chesapeake.org/stac/presentations/211_Wett_Review%20of%20deammonification%20projects%20and%20key%20results.pdf (19.08.2021).
- [234] Wett B., Rauch W. (2003). The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater. *Water Research*, 37(5), 1100-1110.
- [235] Wett B., Murthy S., Takács I., Hell M., Bowden G., Deur A., O'Shaughnessy M. (2007). Key parameters for control of DEMON deammonification process. *Water Practice*, 1(5), 1-11.
- [236] Wett B., Omari A., Podmirseg S. M., Han M., Akintayo O., Gómez-Brandón M., O'Shaughnessy M. (2013). Going for mainstream deammonification from bench to full scale for maximized resource efficiency. *Water Science and Technology*, 68(2), 283-289.
- [237] Wett B., Podmirseg S. M., Gómez-Brandón M., Hell M., Nyhuis G., Bott C., Murthy, S. (2015). Expanding DEMON sidestream deammonification technology towards mainstream application. *Water Environment Research*, 87(12), 2084-2089.
- [238] Williamson K., McCarty P. L. (1976). A model of substrate utilization by bacterial films. *Journal Water Pollution Control Federation*, 48 (1), 9-24.
- [239] Wimpenny J. W., Colasanti R. (1997). A unifying hypothesis for the structure of microbial biofilms based on cellular automaton models. *FEMS microbiology ecology*, 22(1), 1-16.
- [240] Winkler M. K., Boets P., Hahne B., Goethals P., Volcke E. I. (2017). Effect of the dilution rate on microbial competition: r-strategist can win over k-strategist at low substrate concentration. *PLoS One*, 12(3), e0172785.
- [241] Winkler M. K., Yang J., Kleerebezem R., Plaza E., Trela J., Hultman B., van Loosdrecht M. C. (2012). Nitrate reduction by organotrophic Anammox

- bacteria in a nitrification/anammox granular sludge and a moving bed biofilm reactor. *Bioresource Technology*, 114, 217-223.
- [242] Wong-Chong G. M., Loehr R. C. (1975). The kinetics of microbial nitrification. *Water Research*, 9(12), 1099-1106.
- [243] Wójtowicz A. (2014). Kierunki rozwoju gospodarki osadowej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, (4), 148-153.
- [244] Wu J., He C., van Loosdrecht M. C., Pérez J. (2016). Selection of ammonium oxidizing bacteria (AOB) over nitrite oxidizing bacteria (NOB) based on conversion rates. *Chemical Engineering Journal*, 304, 953-961.
- [245] Wuertz S., Bishop P. L., Wilderer P. A. (2003). *Biofilms in wastewater treatment*. IWA Publishing.
- [246] Xavier J. B., Picioreanu C., Van Loosdrecht M. C. (2005). A framework for multidimensional modelling of activity and structure of multispecies biofilms. *Environmental Microbiology*, 7(8), 1085-1103.
- [247] Xie G. J., Liu T., Cai C., Hu S., Yuan Z. (2018). Achieving high-level nitrogen removal in mainstream by coupling anammox with denitrifying anaerobic methane oxidation in a membrane biofilm reactor. *Water Research*, 131, 196-204.
- [248] Yang J. (2016). The deammonification process in moving bed biofilm reactors. PhD thesis TRITA LWR PHD-2016:05.
- [249] Yang J., Trela J., Plaza E., Wahlberg O., Levlin E. (2016). Oxidation-reduction potential (ORP) as a control parameter in a single-stage partial nitrification/anammox process treating reject water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(10), 2582-2589.
- [250] Yang J., Trela J., Zubrowska-Sudol M., Plaza E. (2015). Intermittent aeration in one-stage partial nitrification/anammox process. *Ecological Engineering*, 75, 413-420.
- [251] Yang Y., Zhang L., Cheng J., Zhang S., Li B., Peng Y. (2017). Achieve efficient nitrogen removal from real sewage in a plug-flow integrated fixed-film activated sludge (IFAS) reactor via partial nitrification/anammox pathway. *Bioresource Technology*, 239, 294-301.
- [252] Yeshi C., Hong K. B., van Loosdrecht M. C., Daigger G. T., Yi P. H., Wah Y. L., Ghani Y. A. (2016). Mainstream partial nitrification and anammox in a 200,000 m³/day activated sludge process in Singapore: scale-down by using laboratory fed-batch reactor. *Water Science and Technology*, 74(1), 48-56.
- [253] Zekker I. (2018). Optimization of cultivation conditions for AOA and AOB-based nitrifying inocula for aquaria. Research article submitted *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- [254] Zhang D., Su H., Antwi P., Xiao L., Liu Z., Li J. (2019). High-rate partial-nitrification and efficient nitrifying bacteria enrichment/out-selection via pH-DO

- controls: Efficiency, kinetics, and microbial community dynamics. *Science of the Total Environment*, 692, 741-755.
- [255] Zhang J., Miao Y., Zhang Q., Sun Y., Wu L., Peng Y. (2020). Mechanism of stable sewage nitrogen removal in a partial nitrification-anammox biofilm system at low temperatures: microbial community and EPS analysis. *Bioresource Technology*, 297, 122459.
- [256] Zhang M., Wang S., Ji B., Liu Y. (2019). Towards mainstream deammonification of municipal wastewater: Partial nitrification-anammox versus partial denitrification-anammox. *Science of the Total Environment*, 692, 393-401.
- [257] Zhang Q., De Clippeleir H., Su C., Al-Omari A., Wett B., Vlaeminck S. E., Murthy S. (2016). Deammonification for digester supernatant pretreated with thermal hydrolysis: overcoming inhibition through process optimization. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100, 5595-5606.
- [258] Zhang Q., Vlaeminck S. E., DeBarbadillo C., Su C., Al-Omari A., Wett B., De Clippeleir H. (2018). Supernatant organics from anaerobic digestion after thermal hydrolysis cause direct and/or diffusional activity loss for nitrification and anammox. *Water Research*, 143, 270-281.
- [259] Zhang X., Chen J., Wu P., Yang Z., Zhou L., Ruth G. (2023). A critical review of improving mainstream anammox systems: Based on macroscopic process regulation and microscopic enhancement mechanisms. *Environmental Research*, 116770.
- [260] Zhao H., Krupa K., Dimassimo R., Lemaire R. (2020). System And Process For Removing Ammonium From A Wastewater Stream. WO/2020/263786, 30.12.2020.
- [261] Zheng M., Li H., Duan H., Liu T., Wang Z., Zhao J., Yuan Z. (2023). One-year stable pilot-scale operation demonstrates high flexibility of mainstream anammox application. *Water Research X*, 19, 100166.
- [262] Zhou J., Qin G., Zhang J., Li Y., He Q., Han Y., Gong B. (2014). Study on the mutual interactions between the parameters of a CANON system and its coping strategy when operating at room temperature (15 to 25°C) using response surface methodology. *Water Science and Technology*, 69(9), 1805-1812.
- [263] Zhu W., van Tendeloo M., Alloul A., Vlaeminck S. E. (2023). Feasibility of a return-sludge nursery concept for mainstream anammox biostimulation: creating optimal conditions for anammox to recover and grow in a parallel tank. *Bioresource Technology*, 129359.
- [264] Zubrowska-Sudol M., Yang J., Trela J., Plaza E. (2011). Evaluation of deammonification process performance at different aeration strategies. *Water Science and Technology*, 63(6), 1168-1176.

STRESZCZENIE

Tematyka monografii związana jest z technologią usuwania azotu ze ścieków opartą na procesach częściowej nitrytacji (PN) i anammox (A). W porównaniu z konwencjonalnymi procesami biologicznego usuwania azotu ze ścieków metoda ta związana jest z redukcją zużycia energii elektrycznej oraz eliminacją zapotrzebowania na organiczne związki węgla. Ma ona umożliwić sprostanie części wyzwań stawianych przed współczesnymi systemami oczyszczania ścieków miejskich związanych z ich transformacją w „obiekty odzysku zasobów i energii”.

W części pracy, prezentującej obecny stan wiedzy, scharakteryzowano procesy częściowej nitrytacji i anammox, przedstawiając podstawowe zagadnienia związane z biochemią procesów PN/A i ekologią bioreaktorów do usuwania azotu na drodze autotroficznej deamonifikacji ścieków, leżące u podstaw przyjętych metod badawczych. Przedstawiono także typy układów technologicznych, w których procesy PN/A są realizowane w pełnej skali technicznej do usuwania azotu z cieczy osadowych oraz które są najbardziej obiecujące w odniesieniu do zastosowania autotroficznej deamonifikacji do oczyszczania głównego strumienia ścieków. Opisano również wybrane zagadnienia z zakresu modelowania matematycznego procesów częściowej nitrytacji i anammox.

Celem prac badawczych przedstawionych w monografii było określenie najkorzystniejszych wartości wybranych parametrów technologicznych procesów częściowej nitrytacji i anammox (PN/A) w odniesieniu do efektywności i wydajności usuwania azotu (autotroficznej deamonifikacji) z głównego strumienia ścieków w bioreaktorach hybrydowych typu złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem–osad czynny (ang. *integrated fixed film activated sludge*, IFAS). Przedstawione w monografii wyniki badań mają charakter oryginalny i nie były wcześniej publikowane. Ponadto są one w pełni komplementarne z prowadzonymi przez osiem lat badaniami autora i stanowią ich uzupełnienie. W pracy badawczej posłużono się metodami modelowania matematycznego oraz statystycznego planowania badań (ang. *design of experiments*, DoE), połączonych z przeprowadzeniem serii eksperymentów numerycznych i opracowaniem uzyskanych wyników metodą modelowania przestrzeni odpowiedzi (ang. *response surface modeling*, RSM). Z użyciem modelu RSM zostały wyznaczone właściwe wartości wybranych parametrów technologicznych procesów PN/A, przy których spodziewane jest uzyskanie oczekiwanych wartości wydajności i efektywności usuwania azotu z głównego strumienia ścieków w bioreaktorach IFAS (na poziomie zbliżonym do obserwowanych w konwencjonalnych systemach do biologicznego usuwania azotu ze ścieków). Kalibracja

i walidacja modelu matematycznego procesów PN/A została przeprowadzona z wykorzystaniem wyników uzyskanych z badań empirycznych, prowadzonych w skali pilotowej. Otrzymane wyniki odniesiono do wniosków dotyczących możliwości aplikacji procesu PN/A w pełnej skali technicznej, formułowanych przez wiodące grupy badawcze. Całość kończy podsumowanie rezultatów badań własnych w kontekście dalszego rozwoju technologii PN/A wraz z wnioskami końcowymi oraz propozycją dalszych kierunków badań.

Wszystkie informacje starano się umieścić w kontekście technicznym o jak największym potencjale do ich praktycznego zastosowania, tak aby były użyteczne zarówno dla osób zajmujących się pracami badawczymi w przedmiotowym obszarze, eksploatatorów miejskich oczyszczalni ścieków, studentów kierunków technicznych, jak i wszystkich czytelników zainteresowanych zdobyciem podstawowej wiedzy z zakresu tej niezwykle ciekawej, innowacyjnej technologii oczyszczania ścieków.

Słowa kluczowe: anammox, częściowa nitrytacja, modelowanie matematyczne, modelowanie przestrzeni odpowiedzi (RSM)

ABSTRACT

Subject of the monograph is related to the technology of nitrogen removal from wastewater, based on the processes of partial nitrification (PN) and anammox (A). Comparing to conventional biological nitrogen removal processes that method is connected to the reduction of power consumption and total elimination of organic matter demand. It is to meet some of the challenges presented to wastewater treatment plants and related to the goal of their transformation into “resource and energy recovery facilities”.

In the part of the monograph, presenting the current state of knowledge, partial nitrification and anammox processes were characterized, explaining the basic issues related to the biochemistry of the PN/A processes, ecology of the bioreactors for nitrogen removal via PN/A rout, underlying adopted research methods. Different types of technological systems for PN/A processes were presented, both broadly utilized in the full-technical scale for reject water deammonification, as well as the most promising for application to mainstream wastewater treatment. Selected issues regarding mathematical modelling of partial nitrification and anammox processes were discussed as well.

The purpose of the experimental studies presented in the monograph was to determine optimal values of the selected technological parameters of partial nitrification and anammox processes with reference to the efficiency and capacity of nitrogen removal from mainstream wastewater in integrated fixed film activated sludge (IFAS) hybrid bioreactors. The results are original and have not been published yet. Furthermore, they are fully complementary to the research being done for the last eight years by the author. In the course of the studies, mathematical modelling and experimental design methods (DoE) were used along with conducting of the series of numerical experiments, which results were the base for response surface model (RSM) development. Utilizing RSM model the optimal values of the selected technological parameters of PN/A processes were determined. With those values as settings for IFAS system for mainstream wastewater deammonification the expected capacity and efficiency of nitrogen removal are to be comparable to the values observed in conventional systems for biological nitrogen removal. Calibration and validation of the mathematical model of PN/A were conducted with use of the results gained in the course of pilot-scale experimental studies on mainstream wastewater deammonification in IFAS bioreactor. The results were presented with respect to the conclusions formulated by the leading research teams in the field of research.

The work ends with a summary of the studies in the context of further development of PN/A technology along with the final conclusions and recommendations of the new directions in the research area.

During preparation of the work, efforts were made to put all of the presented information in technical and technological contexts, with the high practical potential, so as they could be useful both for scientists in the research field, engineers and technologists of the wastewater treatment facilities, students of technical faculties, as well as all other readers interested in gaining basic knowledge in the area of this extremely interesting, innovative wastewater treatment technology.

Keywords: anammox, partial nitritation, mathematical modelling, response surface modelling (RSM)

Tematyka monografii związana jest z technologią usuwania azotu ze ścieków opartą na procesach częściowej nitrytacji (PN) i anammox (A). Metoda ta związana jest z redukcją zużycia energii elektrycznej oraz eliminacją zapotrzebowania na organiczne związki węgla. Ma ona umożliwić sprostanie części wyzwań stawianych przed współczesnymi systemami oczyszczania ścieków miejskich związanych z ich transformacją w „obiekty odzysku zasobów i energii”.

Celem prac badawczych przedstawionych w monografii było określenie najkorzystniejszych wartości wybranych parametrów technologicznych procesów częściowej nitrytacji i anammox (PN/A) w odniesieniu do efektywności i wydajności usuwania azotu (autotroficznej deamonifikacji) z głównego strumienia ścieków w bioreaktorach hybrydowych typu złoża biologiczne z ruchomym wypełnieniem – osad czynny (ang. integrated fixed film activated sludge, IFAS).

Wszystkie informacje starano się umieścić w kontekście technicznym o jak największym potencjale do ich praktycznego zastosowania, tak aby były użyteczne zarówno dla osób zajmujących się pracami badawczymi w przedmiotowym obszarze, operatorów miejskich oczyszczalni ścieków, studentów kierunków technicznych, jak i wszystkich czytelników zainteresowanych zdobyciem podstawowej wiedzy z zakresu tej niezwykle ciekawej, innowacyjnej technologii oczyszczania ścieków.



Politechnika Krakowska
im. Tadeusza Kościuszki

eISBN 978-83-67188-65-4