

# Wpływ wewnętrznych źródeł węgla organicznego na efektywność usuwania związków biogenych metodą osadu czynnego

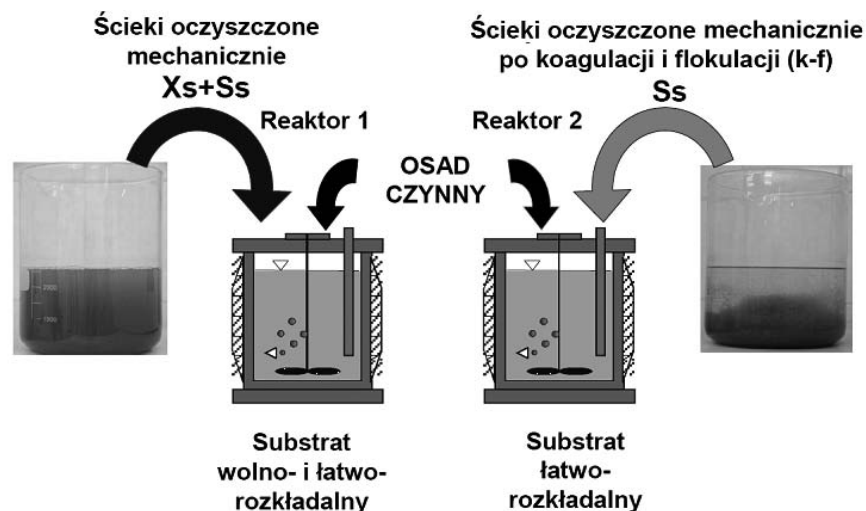
Dr inż. Jakub Drewnowski

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Po wstąpieniu Polski do Unii Europejskiej znacznie obniżyły się dopuszczalne stężenia związków biogenych w odpływie z oczyszczalni. Zgodnie z danymi Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych w Polsce z 2003 r. na 129 dużych oczyszczalni ścieków, aż 109 nie spełniało wymagań dotyczących parametrów ścieków oczyszczonych. Powszechnie stosowane w oczyszczalniach komunalnych wielofazowe układy osadu czynnego umożliwiają efektywny przebieg procesów biologicznego usuwania związków organicznych, azotu i fosforu. Uzyskanie niskich stężeń związków biogenych w ściekach oczyszczonych wymaga zapewnienia optymalnych warunków do przebiegu biochemicznych procesów jednostkowych, takich jak nityfikacja, denityfikacja czy podwyższona biologiczna defosfatacja. W celu poprawy efektywności biologicznego usuwania związków biogenych bez konieczności modernizacji bioreaktorów w wytycznych projektowych zaleca się stosowanie dostępnych na rynku tzw. „konwencjonalnych” źródeł węgla zewnętrznego (metanolu, etanolu, kwasu octowego, octanu sodu lub glukozy). Jednak ze względu na wysokie koszty zakupu tych związków i wymagany zazwyczaj okres adaptacji mikroorganizmów biorących udział w oczyszczaniu ścieków, zwrócono uwagę na możliwość bardziej efektywnego wykorzystania w procesach biochemicznych zachodzących w komorach osadu czynnego, wewnętrznych źródeł węgla w postaci (koloidalnych i zawieszinowych) nierozpuszczonych związków organicznych.

Na podstawie badań przeprowadzonych w wybranych oczyszczalniach ścieków zlokalizowanych w Polsce północnej stwierdzono, że udział frakcji ChZT (koloidalnej i w zawieszinie) zawierającej związki wolnorozkładalne  $X_s$  oraz nierozkładalne  $X_f$  w ściekach oczyszczonych mechanicznie jest znaczący i wynosi ponad 60% [2]. Istnieje zatem możliwość zrekompensowania niedoborów substratu łatworozkładalnego  $S_s$  przy użyciu wewnętrznych źródeł węgla w postaci związków wolnorozkładalnych występujących w ściekach dopływających do oczyszczalni. Należy jednak pamiętać, że związki te nie mogą być bezpośrednio metabolizowane przez mikroorganizmy i wymagają rozkładu w procesie hydrolizy przy udziale enzymów zewnątrzkomórkowych [4]. Dopiero wówczas produkty hydrolizy mogą być transportowane do komórek oraz wykorzystywane do przebiegu metabolizmu wewnątrzkomórkowego [8].

Celem prezentowanych badań było określenie wpływu wewnętrznych źródeł węgla organicznego w formie koloidalnej i zawieszinowej na efektywność usuwania związków biogenych metodą osadu czynnego. W badaniach zastosowano ścieki oczyszczone mechanicznie (bez podczyszczania i podczyszczone w procesie koagulacji/flokulacji (k-f)) oraz osad recykulowany z oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku i „Dębogórze” w Gdyni.



Rys. 1. Schemat przedstawiający procedurę badawczą oceny wpływu  $X_s$  na kinetykę procesów biochemicznych z użyciem równoległych reaktorów nieprzepływowych

## METODYKA BADAŃ

W laboratorium Inżynierii Środowiska Politechniki Gdańskiej między lipcem-wrześniem 2008 r. a wrześniem-listopadem 2009 r. wykonano po dwie serie badawcze w temperaturach zbliżonych do panujących w komorach osadu czynnego oczyszczalni „Wschód” ( $20,0 \div 20,5^\circ\text{C}$  w okresie letnim) i „Dębogórze” ( $16,2 \div 17,4^\circ\text{C}$  w okresie jesiennym). Doświadczenia przeprowadzane były z użyciem średniodobowych próbek ścieków po oczyszczeniu mechanicznym, pobranych za pomocą automatycznego pobieraka. Ze względu na brak metody umożliwiającej bezpośrednio wyznaczenie stężenia substratu wolnorozkładalnego  $X_s$  w ściekach eksperymenty laboratoryjne prowadzono na specjalnie zaprojektowanym urządzeniu badawczym, składającym się z dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych. Umożliwiło to zbadanie w sposób pośredni wpływu  $X_s$  na przebieg procesów denitryfikacji i biologicznego usuwania fosforu. W reaktorze 1 umieszczano osad czynny i ścieki po oczyszczeniu mechanicznym (bez dalszego podczyszczania), natomiast do reaktora 2 wprowadzano osad czynny i ścieki po oczyszczeniu mechanicznym poddane procesowi koagulacji/flokulacji (rys. 1).

Na podstawie porównania szybkości procesów w obu reaktorach można ocenić wpływ substratu wolnorozkładalnego na kinetykę procesów biochemicznych w komorach osadu czynnego. Próbkę ścieków po tzw. koagulacji/flokulacji (k-f) była przygotowywana według fizykochemicznej metody Mamaisa [5] opartej na strącaniu chemicznym za pomocą  $\text{ZnSO}_4$  przy  $\text{pH} = 10,5$ . Po usunięciu zawiesin i frakcji koloidalnej następowała korekta  $\text{pH}$  za pomocą  $6\text{M HCl}$  do wartości początkowej. Frakcja rozpuszczona w badanych próbkach ścieków stanowiła od 19 do 39% całkowitej wartości ChZT.

### Konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji (NUR)

W celu ustalenia wpływu wewnętrznych źródeł węgla na szybkość denitryfikacji osad recykulowany z oczyszczalni był rozcieńczany ściekami po oczyszczeniu mechanicznym bez podczyszczania i ściekami po koagulacji/flokulacji. Pomiar stężenia biomasy osadu czynnego po wymieszaniu w reaktorze (około  $2,5 \text{ g/dm}^3$ ) odbywał się na początku doświadczenia, które trwało 4 godziny. W celu zwiększenia stężenia azotanów

w reaktorze o  $20 \text{ mg N/dm}^3$  dodawano  $525 \text{ mg}$  azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ). Z reaktora pobierano próbki o objętości  $50 \text{ cm}^3$  z częstotliwością  $2 \div 30 \text{ min}$ , filtrowano przez sączki typu Whatman GF/C i poddawano analizom laboratoryjnym w celu określenia stężeń  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$  i ChZT.

### Pomiar szybkości denitryfikacji (NUR) podczas anoksygenicznego poboru fosforanów (PRR/PUR)

Doświadczenie (w odróżnieniu od poprzedniego badania) składało się z dwóch faz – beztlenowej (150 min) i anoksygenicznej (240 min), które znacznie lepiej odzwierciedlają pracę reaktora biologicznego w oczyszczalni ścieków. Osad recykulowany z oczyszczalni był rozcieńczany ściekami po oczyszczeniu mechanicznym bez podczyszczania i ściekami po koagulacji/flokulacji. Na początku fazy anoksygenicznej, w celu podniesienia stężenia azotanów w reaktorze o  $20 \text{ mg N/dm}^3$ , do reaktora dodawano  $525 \text{ mg}$  azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ). Próbkę o objętości  $50 \text{ cm}^3$  były pobierane z częstotliwością co  $2 \div 30 \text{ min}$ , filtrowane przez sączki typu Whatman GF/C i poddawane analizom laboratoryjnym w celu określenia stężeń  $\text{PO}_4\text{-P}$  i ChZT (faza beztlenowa) oraz  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  i ChZT (faza anoksygeniczna). Pomiar stężenia biomasy osadu czynnego odbywał się na początku i na końcu doświadczenia.

### Metody analityczne

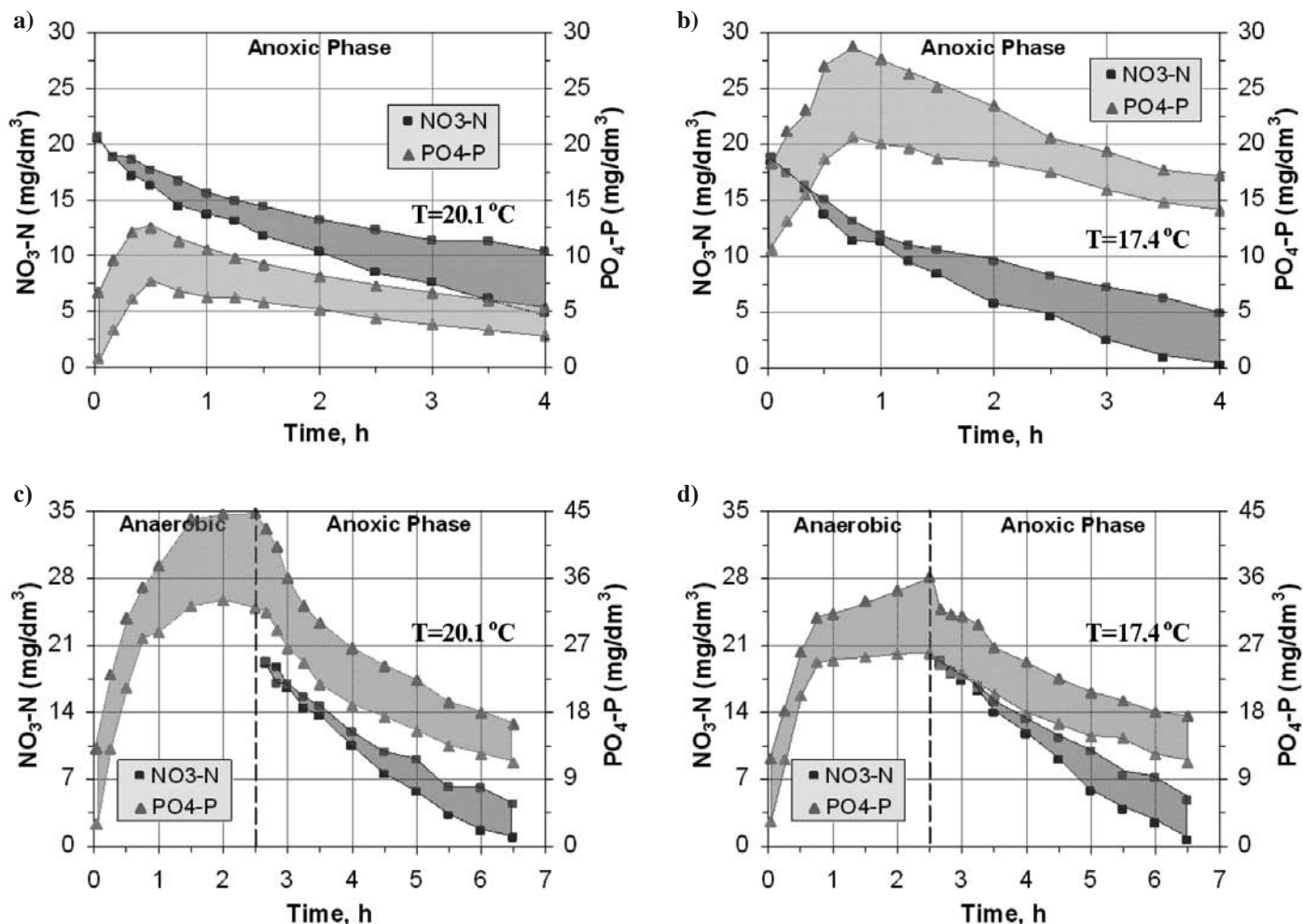
Zawiesina ogólna i organiczna była mierzona metodą grawimetryczną według Polskich Norm (PN-72/C-04559). Całkowitą i/lub rozpuszczoną frakcję ChZT,  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  oznaczano metodą badań kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 (Hach Lange GmbH, Niemcy). Zastosowane w pracach badawczych procedury analityczne, zaadoptowane przez firmę Hach Lange GmbH, opierały się na metodach standardowych APHA [1].

### WYNIKI BADAŃ

Średnie wartości jednostkowej szybkości procesu denitryfikacji NUR (dla wewnętrznych źródeł węgla organicznego) obliczone na podstawie danych doświadczalnych zestawiono w tabl. 1, natomiast wybrane wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 2.

Tabl. 1. Porównanie szybkości procesów biochemicznych podczas letnio-jesiennej serii badawczej

Szybkość procesu		Oczyszczalnia Ścieków „Wschód” ( $T = 20 \div 20,5^\circ\text{C}$ )		Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze” ( $T = 16,2 \div 17,4^\circ\text{C}$ )	
Rodzaj	Jednostka	Ścieki oczyszczone mechaniczne	Ścieki oczyszczone mechaniczne (k-f)	Ścieki oczyszczone mechaniczne	Ścieki oczyszczone mechaniczne (k-f)
„Konwencjonalne” badanie szybkości denitryfikacji					
NUR1	$\text{g (N)} / (\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$	$4,6 \div 5,1$	$3,5 \div 4,1$	$3,1 \div 4,0$	$2,7 \div 2,8$
NUR2		$1,6 \div 1,7$	$1,5 \div 1,6$	$1,7 \div 1,8$	$0,9 \div 1,2$
Badanie szybkości denitryfikacji podczas anoksygenicznego poboru fosforanów					
PRR	$\text{g (P)} / (\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$	$8,4 \div 10,8$	$7,7 \div 10,5$	$9,0 \div 10,1$	$8,7 \div 9,9$
PUR		$4,1 \div 4,4$	$1,2 \div 1,9$	$1,8 \div 2,6$	$1,2 \div 1,6$
NUR	$\text{g (N)} / (\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$	$2,0 \div 2,1$	$1,3 \div 1,6$	$1,4 \div 1,8$	$1,1 \div 1,3$



Rys. 2. Różnice szybkości procesów biochemicznych w badaniach prowadzonych z użyciem równoległych reaktorów nieprzepływowych ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie oraz po koagulacji i flokulacji podczas letnio-jesiennej serii badawczej: „konwencjonalny” pomiar NUR ((a) „Wschód”, (b) „Dębogórze”) i pomiar PRR/PUR ((c) „Wschód”, (d) „Dębogórze”)

W trakcie doświadczeń ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez korekty składu) obserwowano dwie szybkości procesu, związane z wykorzystaniem odpowiednio frakcji łatwo- i wolnorozkładalnej ChZT. Pierwsza szybkość procesu denitryfikacji (NUR1) mieściła się w granicach  $4,6 \div 5,1 \text{ g N}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  w oczyszczalni „Wschód” podczas serii letniej oraz  $3,1 \div 4,0 \text{ g N}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  w oczyszczalni „Dębogórze” podczas serii jesiennej. Natomiast druga szybkość procesu denitryfikacji (NUR2) była znacznie niższa i wynosiła  $1,6 \div 1,7 \text{ g N}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  – Wschód oraz  $1,7 \div 1,8 \text{ g N}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  – Dębogórze. Prezentowane w literaturze wartości NUR dla ścieków komunalnych w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  wahają się w granicach  $1,0 \div 5,0 \text{ g N}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  [3]. Badania wykonane w ośmiu komunalnych oczyszczalniach ścieków [7] wykazały, że wartości NUR związane z wykorzystaniem frakcji łatwo- i wolnorozkładalnej (NUR1) i wolnorozkładalnej (NUR2) w temperaturze około  $20^\circ\text{C}$  wahały się odpowiednio w granicach  $3,3 \div 5,7 \text{ g N}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  i  $1,6 \div 3,6 \text{ g N}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$ .

W doświadczeniach, w których zastosowano ścieki oczyszczone mechanicznie po procesie koagulacji i flokulacji, obserwowane wartości NUR związane były z wykorzystaniem frakcji łatwo- i wolnorozkładalnej  $S_5$  oraz pozostałej koloidalnej frakcji organicznej, stanowiącej część frakcji wolnorozkładalnej  $X_5$ . W efekcie wartości NUR1 i NUR2 zestawione w tabl. 1, były

dla obu oczyszczalni niższe (nawet o 30% w Gdańsku i 40% w Gdyni) w porównaniu z równolegle prowadzonymi badaniami z użyciem ścieków oczyszczonych mechanicznie bez dalszego podczyszczania (rys. 2 a, b).

Metoda wyznaczania efektywności procesu denitryfikacji w wysokoefektywnych systemach osadu czynnego z biologicznym usuwaniem fosforu różni się od metody stosowanej w odniesieniu do systemów, w których zachodzi jedynie usuwanie azotu (nityfikacja-denitryfikacja). Wynika to z faktu, że prawie cała łatwo- i wolnorozkładalna frakcja węgla organicznego jest zużywana w strefie beztlenowej oraz że znaczna część bakterii fosforowych jest zdolna do denitryfikacji z wykorzystaniem związków zmagazynowanych wewnątrz komórek. W celu określenia wpływu początkowych warunków beztlenowych na denitryfikację pomiary szybkości tego procesu były wykonywane w czasie doświadczeń z beztlenowym uwalnianiem fosforanów, a następnie ich poborem w warunkach anoksydacyjnych. Źródłem lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) niezbędnych do uwalniania fosforanów były ścieki komunalne po oczyszczeniu mechanicznym (bez dalszego podczyszczania) oraz ścieki mechanicznie poddane procesowi koagulacji/flokulacji. Jednostkowe szybkości denitryfikacji oraz uwalniania (z ang. PRR) i poboru fosforanów (PUR) obliczone na podstawie danych doświadczalnych zesta-

wiono w tabl. 1, a wybrane wyniki pokazano na rys. 2 c, d, kolejno dla oczyszczalni „Wschód” i „Dębogórze”.

W doświadczeniach z użyciem ścieków oczyszczonych mechanicznie maksymalne wartości PRR wahały się w zakresie  $8,4 \div 10,8 \text{ g P}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  – Wschód i  $9,0 \div 10,1 \text{ g P}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$  – Dębogórze. W wykonanych równolegle badaniach z zastosowaniem ścieków oczyszczonych mechanicznie po procesie koagulacji/flokulacji zanotowano wartości PRR niższe w obu oczyszczalniach nawet o 10%. Wyniki te potwierdzają powszechną wiedzę, że na szybkość uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych decydujący wpływ ma dostępność łatworozkładalnych związków organicznych. Uzyskane w trakcie przeprowadzonych badań wartości PRR są porównywalne z danymi literaturowymi ( $6 \div 12,3 \text{ P}/(\text{kg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{h})$ ) przedstawionymi przez Mąkinę [6] dla wielu różnych systemów biologicznego usuwania związków biogenych. Podczas fazy anoksydacyjnej stwierdzono, że wartości NUR i PUR w ściekach oczyszczonych mechanicznie poddanych koagulacji i flokulacji są w obu badanych oczyszczalniach niższe (średnio o 60% w Gdańsku i 40% w Gdyni) w stosunku do wartości zanotowanych w ściekach oczyszczonych mechanicznie (tabl. 1).

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Szczegółowa charakterystyka ścieków ma istotne znaczenie w optymalizacji procesów denitryfikacji oraz biologicznego podwyższonego usuwania fosforu.
2. Do oceny wpływu substratu wolnorozkładalnego na omawiane procesy biochemiczne przydatna okazała się nowatorska procedura oparta na badaniach z użyciem równoległych reaktorów nieprzepływowych.
3. Usunięcie ze ścieków frakcji koloidalnej i zawiesinowej poprzez koagulację/flokulację spowodowało obniżenie szybkości denitryfikacji średnio o 30% (NUR1) i 25% (NUR2) (pomiar „konwencjonalny” NUR) oraz o 60% dla NUR podczas anoksydacyjnego poboru fosforanów.

4. Największa zanotowana różnica w badaniach prowadzonych z użyciem równoległych reaktorów nieprzepływowych dotyczyła szybkości poboru fosforanów (nawet trzykrotnie większe PUR dla ścieków oczyszczonych mechanicznie z oczyszczalni „Wschód” w porównaniu do poddanych koagulacji/flokulacji)
5. Efektywne wykorzystanie frakcji wolnorozkładalnej ChZT wydaje się być interesującym alternatywnym źródłem węgla organicznego do wspomagania procesów usuwania związków biogenych metodą osadu czynnego.

## LITERATURA

1. APHA standard methods for examination of water and wastewater, 18th ed. American Public Health Association, Washington DC, 1992
2. Czerwionka, K., Makinia, J., Pagilla, K.: Effluent dissolved organic nitrogen (DON) studies in Poland. Proceedings of the WEFTEC pre-conference workshop „WERF Nutrient Removal Challenge”, 18-22 October 2008, Chicago (USA)
3. Henze, M., Grady, C.P.L. Jr, Gujer, W., Marais, G.v.R., Matsuo, T.: Activated sludge model No. 1. Scientific and Technical Report No.1, IAWPRC, Londyn 1987
4. Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J. and Arvin, E: Wastewater treatment. Biological and chemical processes. Springer Verlag, Berlin 1995
5. Mamais, D., Jenkins, D., Pitt, P.: A rapid physical chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. Water Res., 1993, 27, 195-197.
6. Mąkinia, J.: Performance prediction of full-scale biological nutrient removal systems using complex activated sludge models. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasser-wirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover; Unidruck: Hannover, (Germany) 2006
7. Naidoo, V., Urbain, V., Buckley, C. A.: Characterization of wastewater and activated sludge from European municipal wastewater treatment plants using the NUR test. Wat. Sci. Tech., 1998, 38(1), 303-310.
8. Wanner, J.: Activated sludge population dynamics. Wat. Sci. Tech., 1994, 30 (11), 159-170.

**PODZIĘKOWANIE:** Praca współfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu N-523-422-437.