

# Rola koloidalnych i zawieszinowych związków organicznych w technologii oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogenych

Dr inż. Jakub Drewnowski

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

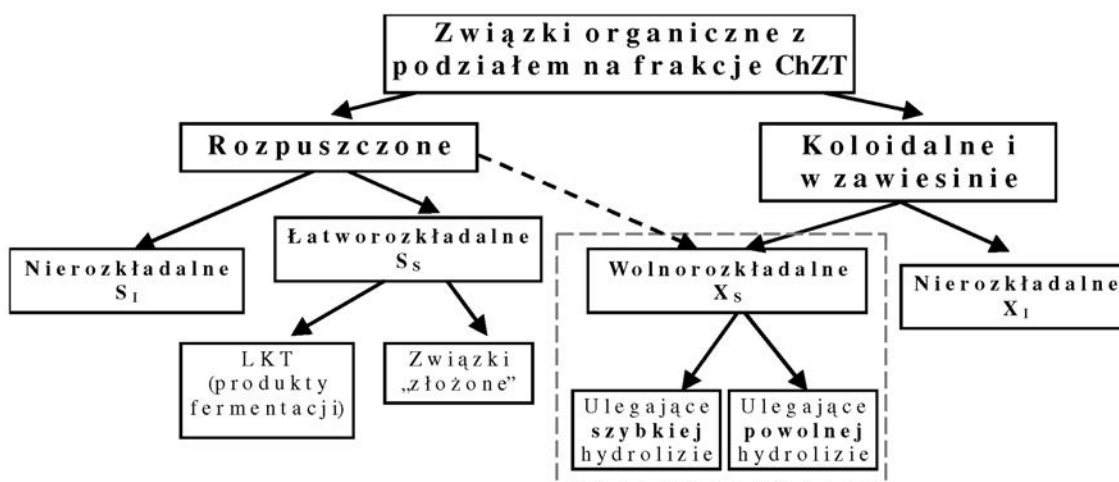
Znaczącym zagadnieniem w dziedzinie ochrony wód powierzchniowych przed zanieczyszczeniem powodowanym przez ścieki komunalne jest zapewnienie ich pełnego biologicznego oczyszczania z podwyższoną efektywnością usuwania związków biogenych. Powszechnie stosowane w oczyszczalniach komunalnych wielofazowe układy osadu czynnego umożliwiają w znacznym stopniu usunięcie związków organicznych, azotu i fosforu. Uzyskanie niskich stężeń związków biogenych w ściekach oczyszczonych wymaga optymalnych warunków przebiegu biochemicznych procesów jednostkowych (nityfikacja, denityfikacja, podwyższona biologiczna defosfatacja). W procesie denityfikacji bakterie heterotroficzne wykorzystują azotany (zamiast tlenu) jako ostateczny akceptor elektronów. Jednocześnie jest wymagana obecność odpowiedniej liczby związków organicznych węgla (jako donorów elektronów) stanowiących źródło węgla i energii dla przebiegających przemian biochemicznych. We wcześniejszych badaniach [4] jedną z podstawowych przyczyn niezadowalających efektów usuwania związków azotu w oczyszczalniach jest niedobór organicznych związków węgla, który limituje przebieg denityfikacji. Według Van Haandel i in. [14] podzielono źródła węgla organicznego na wewnętrzne (obecne w dopływających ściekach), zewnętrzne (nieobecne w ściekach dopływających) i endogenne (wytwarzane w systemie w wyniku obumierania organizmów). Dodatkowo związki organiczne zawarte w dopływających ściekach można podzielić na nierozkładalne (rozpuszczone –  $S_I$  i w zawieszinie –  $X_I$ ) oraz podlegające rozkładowi biologicznemu (rozpuszczone –  $S_S$  i w zawieszinie –  $X_S$ ) – rys. 1.

Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego umożliwia uzyskanie zadowalającej efektywności procesu denityfikacji, a tym samym usuwania azotu, bez konieczności modernizacji bioreaktorów. W wytycznych projektowych zaleca się stosowanie dostępnych na rynku tzw. „konwencjonalnych”

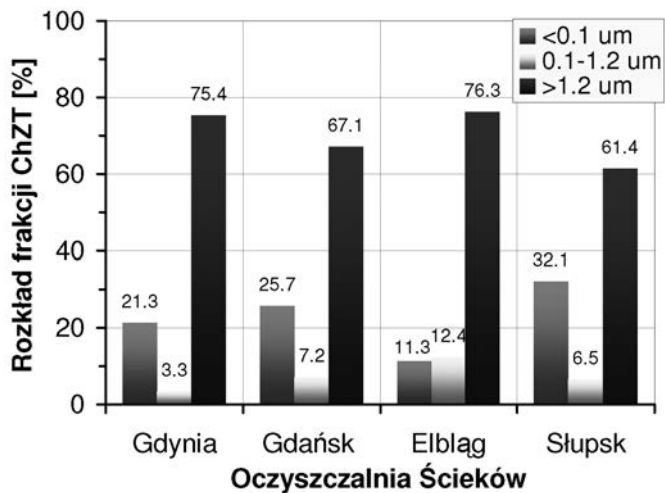
źródeł węgla zewnętrznego (metanolu, etanolu, kwasu octowego, octanu sodu lub glukozy). Ze względu na wysokie koszty zakupu tych związków i zazwyczaj wymagany okres adaptacji mikroorganizmów biorących udział w oczyszczaniu ścieków, zwrócono uwagę na możliwość bardziej efektywnego wykorzystania w procesach biochemicznych zachodzących w komorach osadu czynnego, wewnętrznych źródeł węgla w postaci (koloidalnych i zawieszinowych) nierozpuszczonych związków organicznych przez [2]. Na podstawie badań przeprowadzonych w wybranych oczyszczalniach ścieków zlokalizowanych w rejonie Pomorza stwierdzono, że udział frakcji ChZT (koloidalnej i w zawieszinie) zawierającej związki wolnorozkładalne ( $X_S$ ) i nierozkładalne ( $X_I$ ) w ściekach oczyszczonych mechanicznie jest znaczący i wynosi ponad 60% (rys. 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 [5]. Dopiero wówczas produkty hydrolizy mogą być transportowane do komórek oraz wykorzystywane do przebiegu metabolizmu wewnątrzkomórkowego [15].

Celem prezentowanych badań było określenie wpływu wewnętrznych źródeł węgla organicznego w formie koloidalnej i zawieszinowej frakcji ChZT na efektywność usuwania związków biogenych metodą osadu czynnego. W badaniach zastosowano ścieki oczyszczone mechanicznie (bez podczyszczania) oraz podczyszczone w procesie koagulacji – flokulacji (c-f). Wyniki podobnych eksperymentów z zastosowaniem różnych źródeł węgla przedstawiono we wcześniejszych publikacjach [3, 4, 19].



Rys. 1. Związki organiczne z podziałem na frakcje ChZT



Rys 2. Udział frakcji ChZT wybranych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na Pomorzu [2]

## METODYKA BADAŃ

### Obiekt badań

Oczyszczalnia ścieków „Wschód” w Gdańsku jest jednym z największych tego rodzaju obiektów znajdujących się w rejonie Morza Bałtyckiego. Po zakończonej w latach 1998-1999 kompleksowej modernizacji część biologiczna obejmuje sześć równoległych bioreaktorów działających w tzw. zmodyfikowanym systemie *University of Cape Town* (MUCT) oraz dwa nacie radialnych osadników wtórnych. Oczyszczone ścieki są bezpośrednio odprowadzane do Zatoki Gdańskiej poprzez rurociąg ułożony na dnie morza, co pozwala na ich odpowiednie wymieszanie z wodami Bałtyku, w znacznej odległości od przybrzeżnych kąpielisk nadmorskich. Oczyszczaniu podlegają ścieki pochodzące z miasta Gdańsk i jego okolic (około 570 000 mieszkańców). Średnia dobowa ilość dopływających ścieków wynosi około 95 000 m<sup>3</sup>/d, a ładunek zanieczyszczeń odpowiada około 700 000 RLM. W ciągu ostatnich lat średnie stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych utrzymywały się na poziomie 10-11 g N/m<sup>3</sup> [9]. Ostatnia modernizacja w okresie 2009-2012 została przeprowadzona w zakresie dostosowania parametrów oczyszczania ścieków do zaostrzonych wymogów usuwania związków biogenych. Charakterystykę podstawowych parametrów pracy oraz zastosowanych w badaniach próbek ścieków oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku przedstawiono w tabl. 1.

Doświadczenia przeprowadzono używając średniodobowych próbek ścieków po oczyszczeniu mechanicznym, pobranych za pomocą automatycznego pobieraka. Z względu na brak metody umożliwiającej bezpośrednie 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 wybranych procesów biochemicznych, m.in. denitryfikacji i biologicznego usuwania fosforu. W reaktorze 1 (RI) umieszczano osad czynny i ścieki po oczyszczeniu mechanicznym (bez dalszego podczyszczania), natomiast do reaktora 2 (RII) wprowadzano osad czynny i ścieki po oczyszczeniu mechanicznym poddane procesowi koagulacji – flokulacji (c-f).

Tabl. 1. Podstawowe parametry pracy oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku

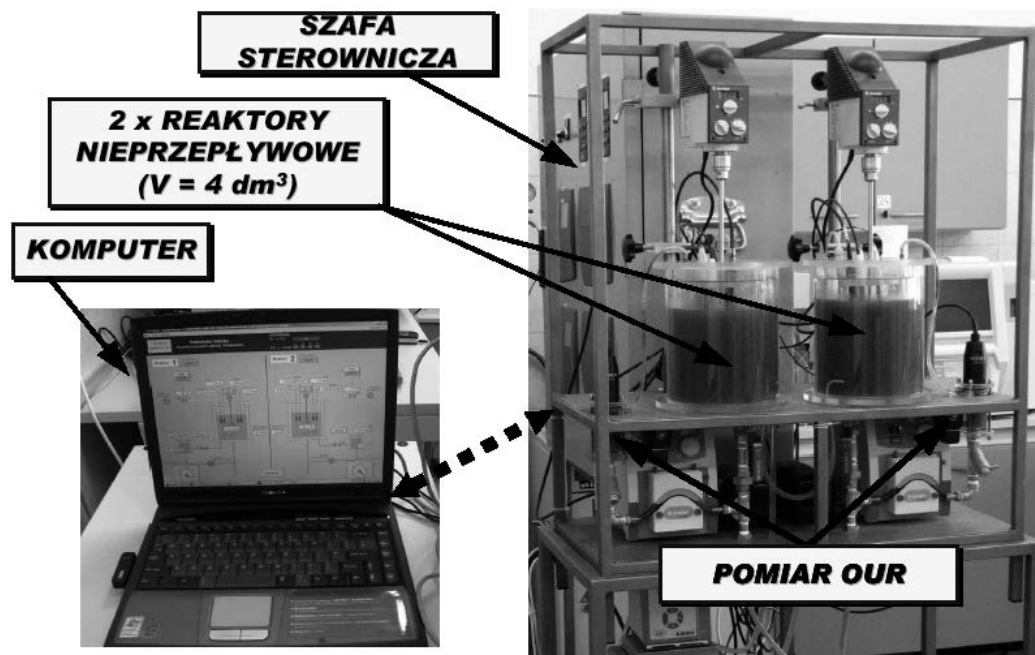
Parametry Pracy Oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku			
Rodzaj	Jednostka	Dopływ	Odływ
Q	m <sup>3</sup> /d	95 000	
RLM	–	700 000	
Wiek osadu	d	21,3 (±2,90)	
MLSS	kg/m <sup>3</sup>	5,45 (±0,56)	
Temperatura	°C	16,5 (±3,0)	
ChZT	mg/l	626,3 (±81,5)	47,6 (±4,21)
ChZT filtrowane		193,6 (±38,4)	
P og.	mg/l	14,9 (±2,63)	0,60 (±0,10)
N og.		81,2 (±4,98)	11,12 (±1,13)
NH <sub>4</sub> -N		58,9 (±3,41)	1,20 (±0,75)
NO <sub>3</sub> -N		–	7,43 (±0,64)
Zawiesina og.	mg/l	288,4 (±31,5)	12,6 (±3,51)
Zawiesina organiczna		179,6 (±21,3)	5,8 (±2,84)

Na podstawie porównania szybkości procesów w obu reaktorach można ocenić wpływ substratu wolnorozkładalnego na kinetykę procesów biochemicznych zachodzących w komorach osadu czynnego. Próbkę ścieków po tzw. koagulacji – flokulacji (c-f) była przygotowywana fizyko-chemicznie metodą [6], opartą na strącaniu chemicznym za pomocą ZnSO<sub>4</sub> przy pH = 10,5. Po usunięciu zawiesin i frakcji koloidalnej, następowała korekta pH za pomocą 6M HCl do wartości początkowej. Frakcja rozpuszczona w badanych próbkach ścieków stanowiła od 19 do 39% całkowitej wartości ChZT.

### Procedury badawcze

Doświadczenia z użyciem ścieków oczyszczonych mechanicznie bez podczyszczania i po koagulacji – flokulacji (c-f) wykonano w laboratorium Politechniki Gdańskiej między grudniem 2007 roku a czerwcem 2009 roku. Wykonano trzy serie badawcze (wraz z powtórzeniem) w temperaturach zbliżonych do panujących w komorach osadu czynnego oczyszczalni „Wschód” (około 12-14°C w okresie zimowym, 15-17°C w wiosennym oraz 19-20°C w letnim).

W badaniach zastosowano zestaw doświadczalny (własność Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej) specjalnie skonstruowany do prowadzenia tego rodzaju doświadczeń (rys. 3). Składa się on z dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych (tzw. wsadowych) o pojemności 4 dm<sup>3</sup> każdy, sterownika programowalnego, umieszczonego w szafie sterującej oraz komputera. W każdym reaktorze istnieje możliwość pomiaru stężenia rozpuszczonego tlenu oraz automatycznego pomiaru szybkości zużycia tlenu (z ang. OUR) za pomocą sond tlenowych (WTW Stirox G), umieszczonych w dodatkowych komorach pomiarowych. Utrzymywanie stałej temperatury lub jej regulację zapewnia łaźnia wodna połączona z płaszczem wodnym reaktorów. Dodatkowo, umieszczone sondy umożliwiają pomiar odczynu pH i potencjału redox, które



Rys. 3. Widok urządzenia badawczego do pomiaru szybkości procesów biochemicznych w komorach osadu czynnego

mogą być rejestrowane na bieżąco i archiwizowane *on-line* podczas wykonywania testu.

### „Konwencjonalne” pomiary NUR

„Konwencjonalne” pomiary szybkości denitryfikacji (z ang. NUR) były prowadzone w reaktorze nieprzepływowym. Każdy z dwóch równoległych reaktorów wyposażono w mieszadło mechaniczne oraz elektrody do pomiaru *on-line* stężenia tlenu rozpuszczonego, potencjału redox oraz wartości pH i temperatury. Do badań wykorzystywano osad recykulowany ze stopnia biologicznego oczyszczalni ścieków „Wschód” i „Dębogórze”, który był rozcieńczany ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez podczyszczania (RI) lub podczyszczonymi metodą koagulacji – flokulacji (RII). Doświadczenia prowadzono przez okres 4 h od momentu dodania azotanu potasu ( $\text{KNO}_3$ ). Próbkę z reaktora pobierano z częstotliwością od 2 do 30 min, filtrowano i poddawano analizom laboratoryjnym w celu określenia stężeń  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  i ChZT.

### Pomiary PRR i anoksygenowego/tlenowego PUR

Na początku testu osad czynny był mieszany ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez podczyszczania (RI) lub podczyszczonymi metodą koagulacji – flokulacji (RII). W trakcie fazy beztlenowej mierzono szybkość uwalniania fosforanów (z ang. PRR), natomiast w trakcie fazy anoksygenowej/tlenowej mierzono szybkość poboru fosforanów (z ang. PUR) oraz odpowiednio (z ang. NUR/OUR). Czas trwania fazy beztlenowej i anoksygenowej/tlenowej wynosił odpowiednio 2,5 h i 4 h. Na początku fazy anoksygenowej/tlenowej do reaktora dodawano odpowiednio  $\text{KNO}_3/\text{O}_2$  w celu podniesienia stężenia azotanów/tlenu w reaktorze. Próbkę z reaktora pobierano z częstotliwością od 2 do 30 min, filtrowano i poddawano analizom laboratoryj-

nym w celu określenia stężeń  $\text{PO}_4\text{-P}$  i ChZT (faza beztlenowa) oraz ChZT i  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$  (faza anoksygenowa/tlenowa). Dodatkowo podczas fazy tlenowej doświadczenia PRR/PUR wykonano pomiar szybkości poboru tlenu (z ang. OUR), który był mierzony automatycznie (z częstotliwością co 3 min) za pomocą sond tlenowych umieszczonych w oddzielnych specjalnie skonstruowanych do tego celu reaktorach.

### Pomiar szybkości poboru tlenu OUR

W odróżnieniu od poprzednich testów na początku dodawano około 30 mg inhibitora nitrifikacji (z ang. ATU), aby zatrzymać rozwój bakterii nitrifikacyjnych. Osad czynny mieszano ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez podczyszczania (RI) lub podczyszczonymi metodą koagulacji – flokulacji (RII). W doświadczeniu utrzymywano stężenie tlenu rozpuszczonego na poziomie około  $6 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Próbkę do badań o objętości  $50 \text{ cm}^3$  pobierano z częstotliwością od 5 do 30 min, filtrowano przez sączki typu Whatman GF/C i poddawano analizom laboratoryjnym w celu określenia stężenia ChZT. Natomiast szybkość poboru tlenu (z ang. OUR) mierzono automatycznie (co 3 min) za pomocą sond tlenowych umieszczonych w oddzielnych reaktorach, aż do zakończenia doświadczenia (tj. po czasie 5-7 h).

### Metody analityczne

Zawiesinę ogólną i organiczną mierzono metodą grawimetryczną według PN-72/C-04559. Całkowitą i/lub rozpuszczoną frakcję ChZT,  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  oznaczano metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 (Hach Lange GmbH, Niemcy). Zastosowane w pracach badawczych procedury analityczne, zaadoptowane przez firmę Hach Lange GmbH, były oparte na metodach standardowych APHA [1].

**Tabl. 2. Zakresy zmienności kinetyki jednostkowych procesów biochemicznych wyznaczone w trakcie badań z zastosowaniem ścieków oczyszczanych mechanicznie bez podczyszczania oraz po koagulacji – flokulacji (c-f).**

Szybkość procesów		Seria zimowa (Temperatura 11,8 – 14,2°C)		Seria wiosenna (Temperatura 14,8 – 16,7°C)		Seria letnio-jesienna (Temperatura 18,9 – 20,5°C)	
Rodzaj	Jednostka	Ścieki oczyszczone mechanicznie	Ścieki oczyszczone mechanicznie (c-f)	Ścieki oczyszczone mechanicznie	Ścieki oczyszczone mechanicznie (c-f)	Ścieki oczyszczone mechanicznie	Ścieki oczyszczone mechanicznie (c-f)
“Konwencjonalny” pomiar szybkości denitryfikacji (z ang. NUR)							
NUR1	mg N/ (g <sub>s.m.o.</sub> ·h)	3,7 – 5,0	2,6 – 4,2	4,4 – 5,5	3,4 – 3,7	4,6 – 5,1	3,5 – 4,1
NUR2		1,3 – 1,4	1,0 – 1,1	1,0 – 2,0	1,0 – 1,4	1,6 – 1,7	1,5 – 1,6
Szybkości uwalniania P w warunkach beztlenowych i poboru w warunkach anoksydacyjnych/tlenowych (z ang. PRR i PUR <sub>Anox/Aero</sub> )							
PRR	mg P/ (g <sub>s.m.o.</sub> ·h)	7,8 – 9,3	3,9 – 8,8	10,9 – 13,0	9,9 – 11,6	8,4 – 10,8	7,7 – 10,5
PUR <sub>Anox</sub>	mg P/ (g <sub>s.m.o.</sub> ·h)	3,4 – 4,2	1,2 – 1,4	5,9 – 6,6	5,3 – 6,0	4,1 – 4,4	1,2 – 1,9
NUR	mg N/ (g <sub>s.m.o.</sub> ·h)	1,6 – 1,7	0,7 – 1,1	2,4 – 2,7	2,2 – 2,7	2,0 – 2,1	1,3 – 1,6
PUR <sub>Aero</sub>	mg P/ (g <sub>s.m.o.</sub> ·h)	5,3 – 12,5	2,1 – 6,2	11,4 – 13,8	10,1 – 12,6	6,1 – 6,8	2,8 – 5,7
OUR <sub>Max</sub>	mg O <sub>2</sub> / (g <sub>s.m.o.</sub> ·h)	22,0 – 22,1	18,2 – 18,3	25,8 – 27,8	25,6 – 26,2	31,8 – 33,4	26,2 – 31,0
“Konwencjonalny” pomiar szybkości poboru tlenu (z ang. OUR)							
OUR <sub>Max</sub>	mg O <sub>2</sub> / (g <sub>s.m.o.</sub> ·h)	15,5 – 29,5	8,9 – 24,8	22,9 – 33,0	14,3 – 27,2	29,2 – 49,8	19,8 – 35,9
Y <sub>H</sub>	g ChZT/ g ChZT	0,60 – 0,71	0,62 – 0,70	0,67 – 0,68	0,61 – 0,71	0,62 – 0,72	0,56 – 0,68

## WYNIKI BADAŃ

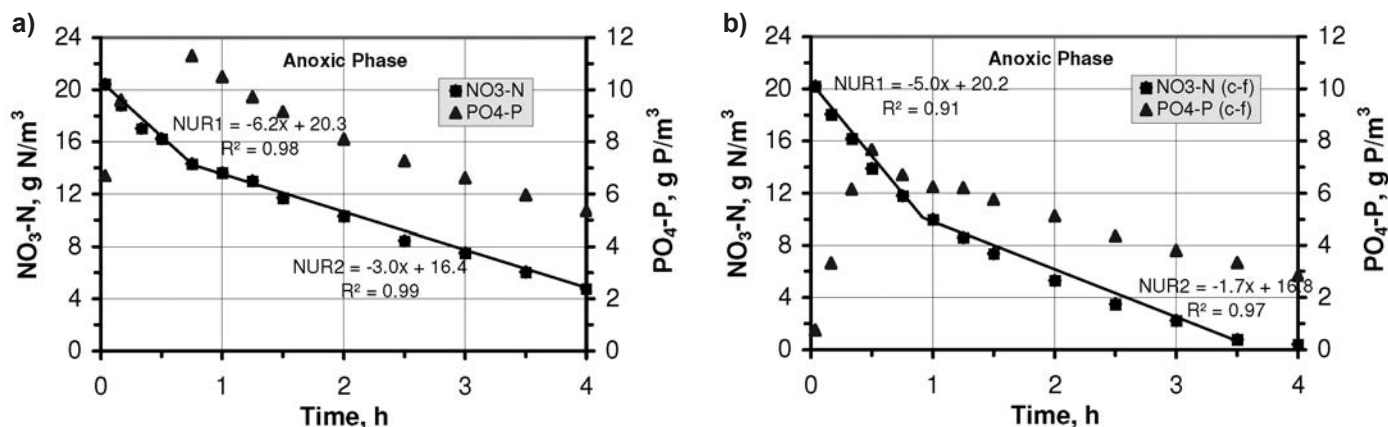
W tabl. 2 zestawiono zakresy uzyskanych wyników szybkości denitryfikacji (z ang. NUR), szybkości uwalniania P w warunkach beztlenowych (z ang. PRR) i poboru P w warunkach anoksydacyjnych lub tlenowych (z ang. PUR<sub>Anox/Aero</sub>) oraz szybkości poboru tlenu (z ang. OUR) w trzech seriach badawczych dla ścieków po oczyszczaniu mechanicznym bez podczyszczania oraz po koagulacji – flokulacji (c-f). Na rys. 4-7 przedstawiono przykładowe zmienności parametrów jakości ścieków w trakcie przeprowadzonych pomiarów laboratoryjnych.

### Konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji

W eksperymentach ze ściekami mechanicznymi (bez korekty ich składu) zaobserwowane szybkości denitryfikacji (NUR1

i NUR2) były związane z wykorzystaniem związków organicznych łatwo ulegających biodegradacji (S<sub>s</sub>) oraz wolnorozkładalnych związków organicznych (X<sub>s</sub>). W trakcie pomiarów uzyskano zróżnicowane wartości NUR1 zmieniające się w zakresie 3,7-5,0; 4,4-5,5 i 4,6-5,1 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h), odpowiednio, w serii zimowej, wiosennej i letnio-jesiennej. Natomiast wartości NUR2 zmieniały się w zakresie 1,3-1,4 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) (seria zimowa), 1,0-2,0 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) (seria wiosenna) oraz 1,6-1,7 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) w serii letnio-jesiennej. Podobną zmienność wyników, tj. NUR1 = 4,9-6,8 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) oraz NUR2 = 2,2-3,0 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h), obserwowano również podczas wcześniejszych badań przeprowadzonych w oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku [7].

Wyznaczone w trakcie badań przedziały zmienności szybkości denitryfikacji są porównywalne z wartościami przedstawionymi w doświadczeniach wykonanych w oczyszczalniach zlokalizowanych w ośmiu miastach europejskich [10]. Szyb-



Rys. 4. Przykład jednofazowego doświadczenia laboratoryjnego pomiaru szybkości denitryfikacji z wykorzystaniem osadu czynnego ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (seria letnia T = 20,1°C)

a) bez podczyszczania (stężenie osadu = 2,5 kg<sub>s.m.o.</sub>/m<sup>3</sup>), b) po koagulacji – flokulacji (stężenie osadu = 2,4 kg<sub>s.m.o.</sub>/m<sup>3</sup>) z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku

kości denitryfikacji (NUR) związane z wykorzystaniem związków łatwo ulegających biodegradacji zmieniały się w zakresie 3,27-5,6 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h), a dla związków wolnorozkładalnych od 1,60 do 3,60 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h).

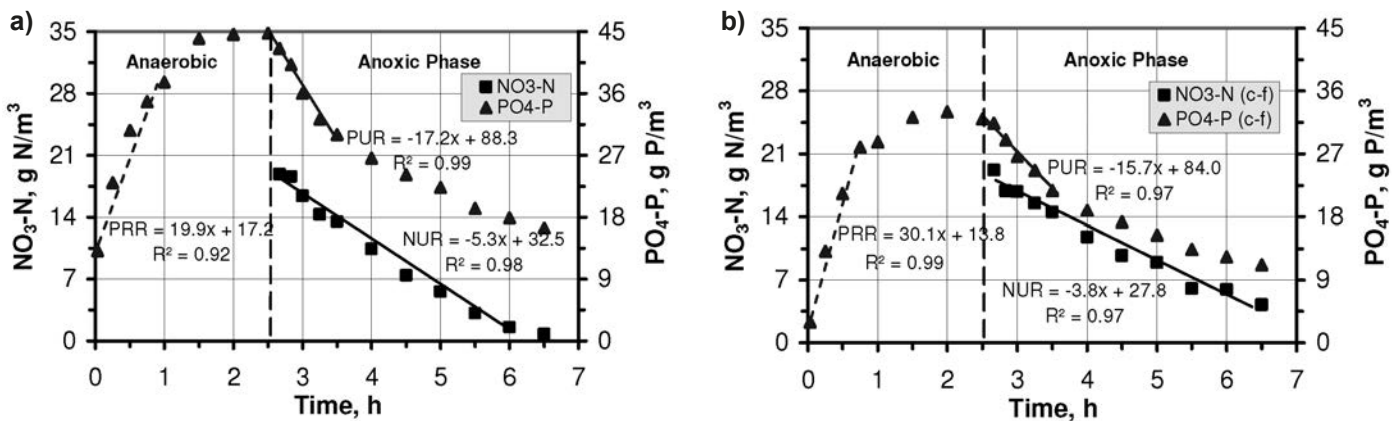
W doświadczeniach, w których zastosowano ścieki oczyszczone mechanicznie po procesie koagulacji – flokulacji, obserwowane wartości NUR były związane z wykorzystaniem frakcji łatwo rozkładalnej (S<sub>s</sub>) oraz pozostałej koloidalnej frakcji organicznej, stanowiącej część frakcji wolnorozkładalnej (X<sub>s</sub>). W efekcie wartości NUR1 i NUR2 były niższe (nawet o 30%) w porównaniu z równoległe prowadzonymi badaniami, w których stosowano ścieki oczyszczone mechanicznie. Wartości NUR1 były zróżnicowane i zmieniały się w zakresie 2,6-4,2 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) (seria zimowa), 3,4-3,7 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) (seria wiosenna) oraz 3,5-4,1 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) (seria letnio-jesienna). Natomiast wartości NUR2 w poszczególnych seriach wynosiły 1,0-1,1 (zima), 1,0-1,4 (wiosna) oraz 1,5-1,6 mg N/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) (lato-jesień).

### Pomiar szybkości uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych i ich pobór w warunkach anoksydacyjnych lub tlenowych

Metoda wyznaczania efektywności procesu denitryfikacji w wysokoefektywnych systemach osadu czynnego z biologicznym usuwaniem fosforu różni się od metody stosowanej

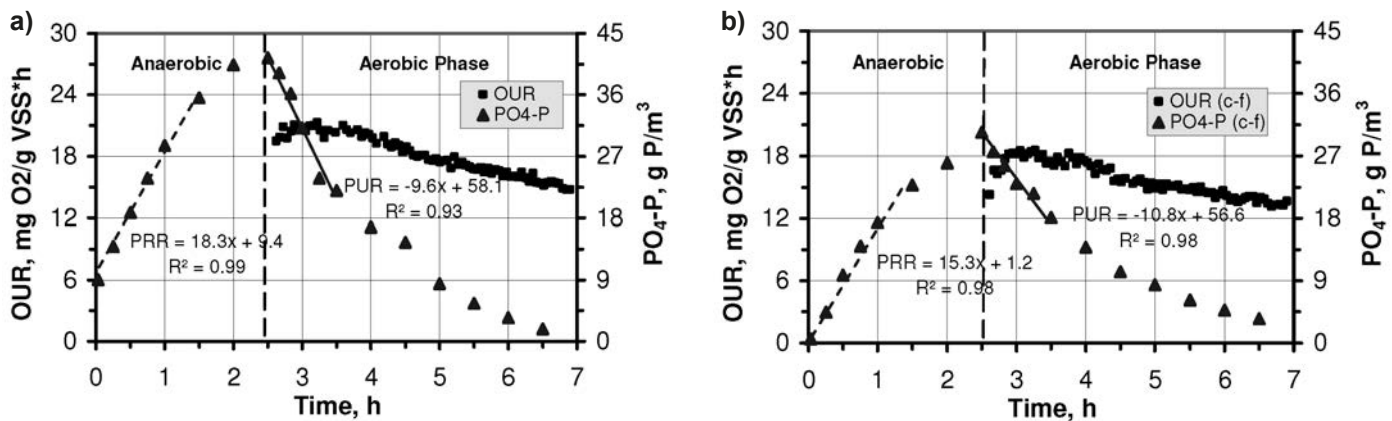
w odniesieniu do systemów, w których zachodzi jedynie usuwanie azotu (nitrifikacja – denitryfikacja). Wynika to z faktu, że prawie cała łatwo rozkładalna frakcja węgla organicznego jest zużywana w strefie beztlenowej oraz że znaczna część bakterii fosforowych jest zdolna do denitryfikacji z wykorzystaniem 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 lub poddane procesowi koagulacji – flokulacji [3, 9]. Jednostkowe szybkości denitryfikacji oraz uwalniania (z ang. PRR) i poboru fosforanów (z ang. PUR) w warunkach anoksydacyjnych/tlenowych obliczone na podstawie danych doświadczalnych zestawiono w tabl. 2, a wybrane wyniki pokazano na rys. 5 i 6.

W doświadczeniach, w których stosowano ścieki oczyszczone mechanicznie (bez korekty składu), maksymalne wartości PRR wahały się od 7,8 do 9,3 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) w serii zimowej, od 10,9 do 13 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) wiosennej i od 8,4 do 10,8 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) letniej. W wykonanych równoległe badaniami z zastosowaniem ścieków oczyszczonych mechanicznie po procesie koagulacji – flokulacji zanotowano wartości PRR niższe o około 10%. Oznacza to, że na szybkość uwalniania



Rys. 5. Przykład dwufazowego doświadczenia laboratoryjnego pomiaru szybkości uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych i ich poboru w warunkach anoksydacyjnych z wykorzystaniem osadu czynnego ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (seria letnia T = 20,2°C)

a) bez podczyszczania (stężenie osadu = 3,5 kg<sub>s.m.o.</sub>/m<sup>3</sup>), b) po koagulacji – flokulacji (stężenie osadu = 3,1 kg<sub>s.m.o.</sub>/m<sup>3</sup>) z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku



Rys. 6. Przykład dwufazowego doświadczenia laboratoryjnego pomiaru szybkości uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych i ich poboru w warunkach tlenowych z wykorzystaniem osadu czynnego ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (seria zimowa T = 13,5°C)

a) bez podczyszczania (stężenie osadu = 2,5 kg<sub>s.m.o.</sub>/m<sup>3</sup>), b) po koagulacji – flokulacji (stężenie osadu = 2,3 kg<sub>s.m.o.</sub>/m<sup>3</sup>) z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku

fosforanów w warunkach beztlenowych decydujący wpływ ma dostępność łatwo rozkładalnych związków organicznych. Uzyskane wartości PRR są porównywalne z danymi literaturowymi (6-12,3 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h)) przedstawionymi w [8] dla wielu różnych systemów biologicznego usuwania związków biogennych w badaniach obejmujących pełną, pilotową i laboratoryjną skalę.

Szybkość poboru fosforanów w warunkach anoksydacyjnych i tlenowych różniła się w zależności od rodzaju dostępnego źródła wewnętrznego węgla organicznego (ścieki oczyszczone mechanicznie bez korekty składu i po procesie koagulacji – flokulacji). Badania wykazały w poszczególnych seriach badawczych zróżnicowany poziom wartości PUR w warunkach anoksydacyjnych, które zmieniała się w zakresie 3,4-4,2; 5,9-6,6 i 4,1-4,4 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) dla ścieków oczyszczonych mechanicznie oraz 1,2-1,4; 5,3-6 i 1,2-1,9 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) dla ścieków po koagulacji – flokulacji (odpowiednio podczas serii zimowej, wiosennej i letnio-jesiennej). Wartości PUR zaobserwowane w warunkach tlenowych były znacznie wyższe i wynosiły 5,3-12,5; 11,4-13,8 i 6,1-6,8 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) dla ścieków oczyszczonych mechanicznie oraz 2,1-6,2; 10,1-12,6 i 2,8-5,7 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) dla ścieków po koagulacji – flokulacji.

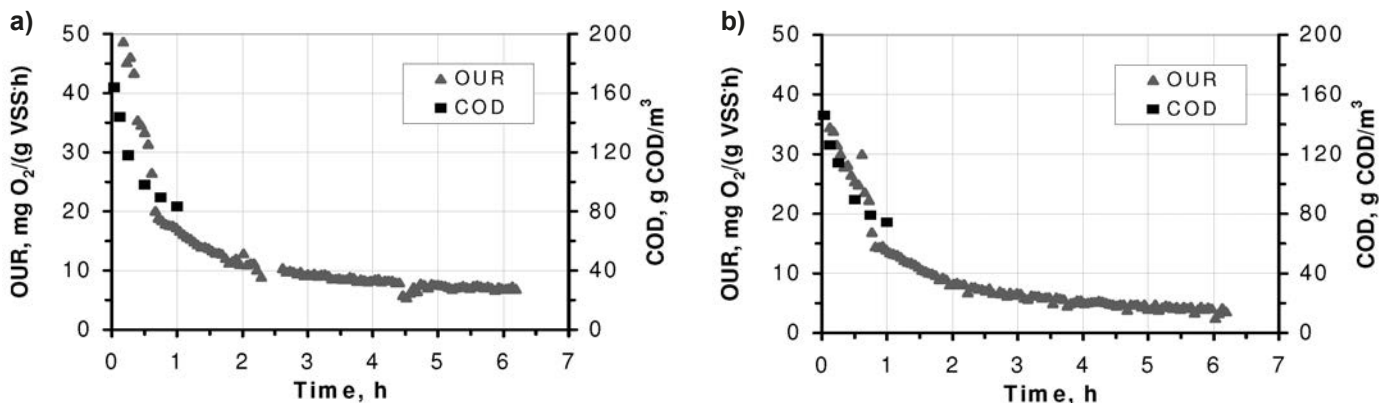
Uzyskane w trakcie przeprowadzonych badań wartości anoksydacyjnego pomiaru PUR są nieznacznie wyższe od szybkości procesów PUR<sub>Anox</sub> = 2,2-3,0 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) obserwowane podczas wcześniejszych badań [7] w oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Podobne wyniki badań uzyskano w oczyszczalni ścieków „Dębogórze” w Gdyni, gdzie wartości anoksydacyjnego PUR analogicznych badań mieściły się w zakresie 1,9-3,1 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) [7]. Natomiast w doświadczeniach [13] przedstawiono wyniki testów szybkości poboru fosforanów (PUR<sub>Anox/Aero</sub>) w skali technicznej dla dwóch równoległych ciągów badawczych (z/bez sedymentacji w osadniku wtórnym) biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego z podwyższoną efektywnością usuwania związków biogennych. Uzyskano wartości PUR podczas badań anoksydacyjnych / tlenowych na poziomie 3,6 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) dla ciągu badawczego ze wstępną sedymentacją, natomiast 6,0 mg P/(g<sub>s.m.o.</sub>·h) bez sedymentacji w osadniku. Porównując wyniki badań własnych z danymi literaturowymi wynika, że wartość PUR w warunkach zarówno anoksydacyjnych, jak i tlenowych, różniła się w zależności od rodzaju dostępnego źródła wewnętrznego węgla organicznego (tzn. ścieki oczyszczone mechanicznie bez podczyszczania i po korekcie ich składu).

Podczas fazy anoksydacyjnej i tlenowej badania PRR/PUR wykonywano dodatkowy pomiar szybkości procesów NUR i OUR. W eksperymentach ze ściekami mechanicznymi (bez korekty ich składu) zaobserwowane szybkości denitryfikacji (NUR) były wyższe (o 30-60%) w stosunku do wartości uzyskanych w ściekach oczyszczonych mechanicznie poddanych koagulacji – flokulacji. Natomiast podczas pomiarów badania PRR/PUR w warunkach tlenowych zanotowano mniejsze różnice wartości OUR<sub>Max</sub> (w większości przypadków do 20%) pomiędzy ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez podczyszczania i po korekcie ich składu (tabl. 2).

### Pomiar szybkości poboru tlenu wraz z wyznaczeniem heterotroficznego współczynnika przyrostu osadu

Wyznaczone profile szybkości poboru tlenu (z ang. OUR) są dobrym wskaźnikiem ukazującym aktywność biologiczną mikroorganizmów osadu czynnego podczas rozkładu zanieczyszczeń zawartych w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym (bez korekty) i po koagulacji – flokulacji. W większości przypadków analiza profilu OUR wykazała, że procesy zachodzą wolniej (średnio o 15-20%) w ściekach poddanych koagulacji – flokulacji w porównaniu do ścieków oczyszczonych mechanicznie. W obu próbkach można zaobserwować w początkowym okresie porównywalne wysokie szybkości poboru tlenu, co wynikało ze znacznej ilości substratu łatwo rozkładalnego. Natomiast w miarę upływu czasu, gdy w reaktorze z próbką ścieków po koagulacji – flokulacji kończył się substrat łatwo rozkładalny, różnica pomiędzy wartościami OUR pogłębiała się, co wynikało z różnej dostępności substratu wolnorozkładalnego w ściekach oczyszczonych mechanicznie i po koagulacji – flokulacji (rys. 5). Pomiary OUR prowadzono aż do uzyskania stabilnego profilu na najniższym poziomie (związany z hydrolizą i endogennym oddychaniem) w celu wyznaczenia OUR<sub>net</sub> (tzn. szybkości poboru tlenu uwzględniającej endogenną respirację). Przeprowadzone w ten sposób doświadczenie wraz z wykonanym równoległym pomiarem ChZT w trakcie badania OUR pozwoliło na wyznaczenie heterotroficznego współczynnika przyrostu osadu  $Y_H$  zgodnie z równaniem:

$$Y_H = \frac{\Delta \text{ChZT} - \int_{t_0}^{t_p} \text{OUR}_{\text{net}} \cdot V dt}{\Delta \text{ChZT}}$$



Rys. 7. Przykład jednofazowego doświadczenia laboratoryjnego pomiaru szybkości poboru tlenu wykonanego w serii letniej ( $T = 20,2^{\circ}\text{C}$ ) z wykorzystaniem osadu czynnego wraz ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie  
a) bez podczyszczania (stężenie osadu =  $1,87 \text{ kg}_{\text{s.m.o.}}/\text{m}^3$ ), b) po koagulacji – flokulacji (stężenie osadu =  $1,65 \text{ kg}_{\text{s.m.o.}}/\text{m}^3$ ) z oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku

gdzie:

- $Y_H$  – heterotroficzny współczynnik przyrostu osadu [g ChZT (biomasa) / g ChZT (substrat)],  
 $\Delta\text{ChZT}$  – różnica stężeń substratu na początku i na końcu doświadczenia [g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>]  
 $t_0 / t_e$  – początkowy/końcowy czas doświadczenia [h],  
 $\text{OUR}_{\text{net}}$  – szybkość poboru tlenu netto (bez endogennej respiracji) [g O<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup>·h)],  
 $V$  – pojemność reaktora [m<sup>3</sup>].

W tabl. 2 zestawiono wyniki doświadczeń szybkości poboru tlenu, które pozwoliły na wyznaczenie na podstawie pomiarów w serii zimowej, wiosennej i letniej heterotroficznego współczynnika przyrostu osadu  $Y_H$ . Współczynnik  $Y_H$  uzyskany w badaniach był różny w każdej z poszczególnych serii badań i wynosił 0,60-0,72 g ChZT (biomasa) / g ChZT (substrat) dla ścieków oczyszczonych mechanicznie po koagulacji – flokulacji oraz 0,56-0,71 g ChZT (biomasa) / g ChZT (substrat) dla próbki ścieków oczyszczonych mechanicznie bez korekty składu. W [12] podano otrzymane tą metodą zbliżone wartości na poziomie  $Y_H = 0,64$ .

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Optymalizacja procesów denitryfikacji, biologicznego podwyższonego usuwania fosforu oraz utleniania związków organicznych w sposób istotny zależy od właściwie przeprowadzonej charakterystyki ścieków.
- Do oceny roli koloidalnych i zawieszonych związków organicznych w technologii oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogenych przydatna okazała się nowatorska procedura oparta na badaniach z użyciem dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych z wykorzystaniem osadu czynnego ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez podczyszczania oraz po koagulacji – flokulacji.
- Usunięcie ze ścieków frakcji koloidalnej i zawieszonych poprzez koagulację – flokulację spowodowało obniżenie szybkości denitryfikacji średnio 30% (NUR1) i 25% (NUR2) (pomiar „konwencjonalny” NUR) oraz o 60% dla NUR podczas anoksydacyjnego poboru fosfora.
- W przypadku badania PRR/PUR zanotowano niewielkie różnice (do 10%) w fazie uwalniania fosfora, natomiast w przypadku poboru fosfora w warunkach anoksydacyjnych/ tlenowych (nawet do 300%) w zależności od danej serii badawczej.
- Zdecydowanie mniejsze różnice wartości  $\text{OUR}_{\text{Max}}$  (w większości przypadków o około 15-20%) pomiędzy ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez podczyszczania i po koagulacji – flokulacji uzyskano zarówno w fazie tlenowej badania PRR/PUR, jak i badania OUR.
- Wyznaczone profile OUR okazały się dobrym wskaźnikiem ukazującym aktywność biologiczną mikroorganizmów osadu czynnego podczas rozkładu zanieczyszczeń zawartych w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym i po koagulacji – flokulacji, a równoległy pomiar ChZT

pozwoił dodatkowo na wyznaczenie wartości heterotroficznego współczynnika przyrostu osadu  $Y_H$ .

- Otrzymana baza danych stanowi podstawę do modelowania matematycznego procesu hydrolizy frakcji wolno-rozkładalnej ChZT w aspekcie optymalizacji procesów biochemicznych zachodzących w komorach 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. Drewnowski J.: Wpływ wewnętrznych źródeł węgla organicznego na efektywność usuwania związków biogenych metodą osadu czynnego. Inżynieria Morska i Geotechnika, nr 2/2013.
4. Drewnowski J. i Mąkinia J.: The role of colloidal and particulate organic compounds in denitrification and EBPR occurring in a full-scale activated sludge system. Water Sci. Technol., 63, 2/2011.
5. 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, London 1987.
6. Mamais D., Jenkins D., Pitt P.: A rapid physical chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. Water Res. (G.B.), 27, 1993.
7. Makinia J., Dobiegala E. and Swinarski M.: The Polish perspective on adopting EU standards for nitrogen removal at large WWTP's – case studies. Water Sci. Technol., 50, 7/2004.
8. 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.
9. Mąkinia J., Drewnowski J., Swinarski M., Czerwionka K., Kraszevska M., Majtacz J.: Wewnętrzne i zewnętrzne źródła węgla organicznego dla wspomaganie efektywności procesu denitryfikacji. Inżynieria Morska i Geotechnika, nr 2/2010.
10. Naidoo, V., Urbain, V., Buckley, C.A.: Characterisation of wastewater and activated sludge from European municipal wastewater treatment plants using the NUR test. Wat. Sci. Tech., 38, 1/1998.
11. Oleszkiewicz, J. A., Kalinowska, E., Dold, P., Barnard, J. L., Bieniowski, M., Ferenc, Z., Jones, R., Rypina, A., Sudol, J.: Feasibility studies and pre-design simulation of Warsaw's new wastewater treatment plant. Env. Tech., 25, 2004.
12. Sollfrank U., Gujer W.: Characterisation of domestic wastewater for mathematical modelling of the activated sludge process. Wat. Sci. Tech., 23, 1991.
13. Tuncal T., Pala A. and Uslu O.: Importance of particulate biodegradable organic compounds in performance of full-scale biological phosphorus removal system. Water Environ. Res. 81 (2009)
14. Van Haandel A.C.; Ekama G.A.; Marais G.v.R.: The Activated Sludge Process – Single Sludge Denitrification. Water Res., 15 (1981)
15. Wanner J.: Activated sludge population dynamics. Wat. Sci. Tech., 30, 11/1994.