

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

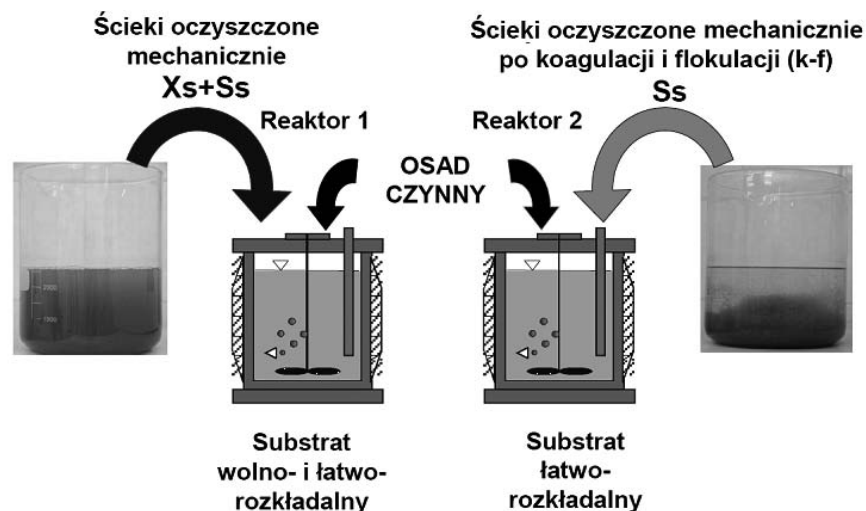
Dr inż. Jakub Drewnowski

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 ZnSO_4 przy $\text{pH} = 10,5$. 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.

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 mg N/dm^3 dodawano 525 mg azotanu potasu (KNO_3). Z reaktora pobierano próbki o objętości 50 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 mg N/dm^3 , do reaktora dodawano 525 mg azotanu potasu (KNO_3). Próbkę o objętości 50 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

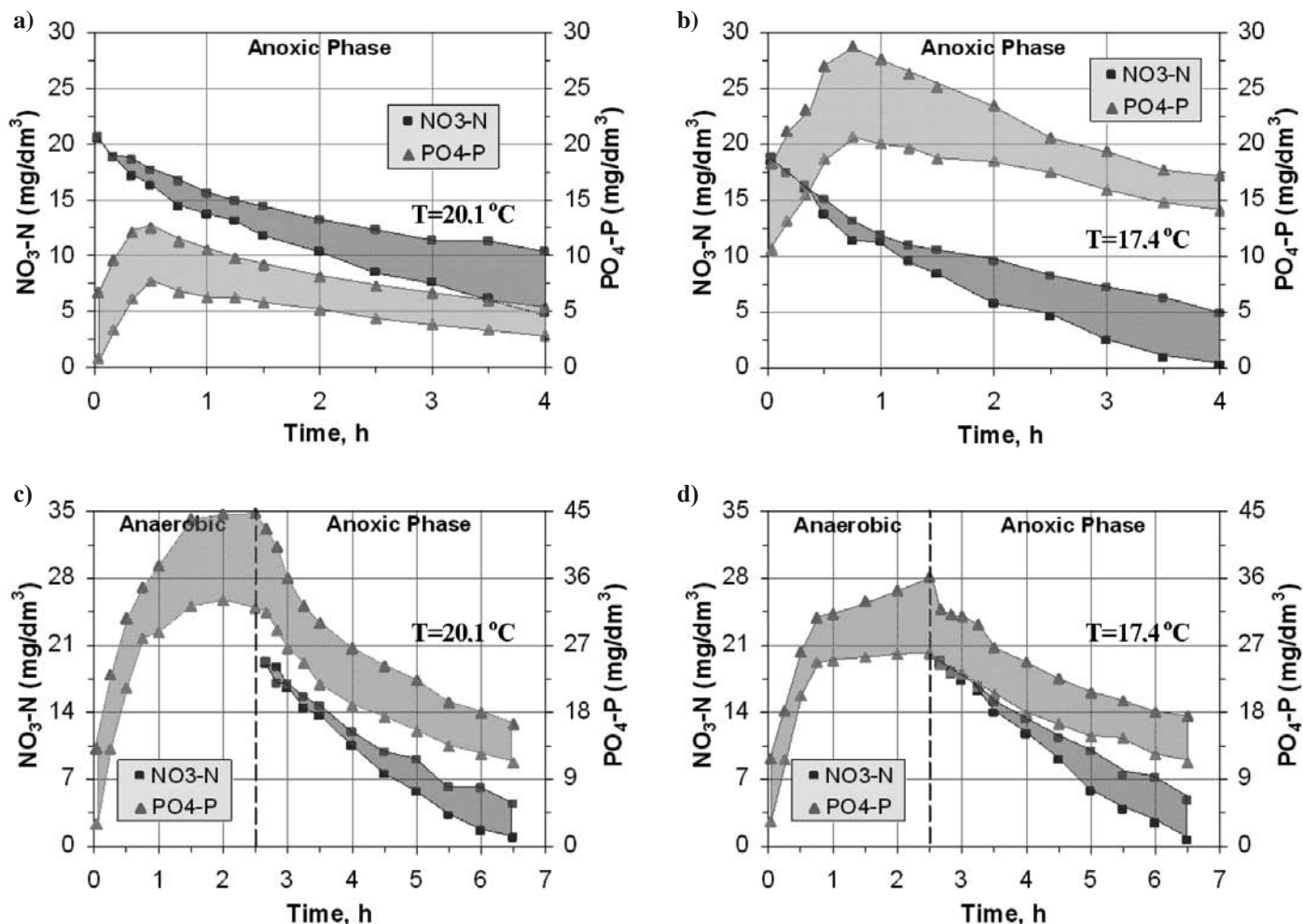
Zawiesina ogólna i organiczna była mierzona metodą grawimetryczną według Polskich Norm (PN-72/C-04559). Całkowitą i/lub rozpuszczoną frakcję ChZT, $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ oznaczano metodą badań kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 (Hach Lange GmbH, Niemcy). Zastosowane w pracach 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°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°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.