

Wpływ stężenia lotnych kwasów tłuszczowych na dynamikę usuwania fosforu w reaktorach biologicznych – badania w skali laboratoryjnej

The influence of volatile fatty acid concentration on the dynamics of phosphorus removal in biological reactors - research on a laboratory scale

Eugeniusz Klaczyński

Streszczenie

W procesie biologicznego oczyszczania ścieków komunalnych efektywność usuwania azotu (N) i fosforu (P), może być ograniczona ze względu na niedobór łatwo rozkładalnych związków węgla. Najlepiej przyswajalnym źródłem węgla są nisko-cząsteczkowe rozpuszczone łatwo rozkładalne biologiczne frakcje ChZT. W przypadku usuwania fosforu ze ścieków najbardziej istotna jest jedynie część tej frakcji, która obejmuje lotne kwasy tłuszczowe (LKT). Ścieki dopływające do reaktora biologicznego o wysokiej wartości wskaźnika LKT/P wymagają dłuższego czasu przetrzymania w strefie tlenowej, ponieważ proces poboru fosforu ze ścieków trwa dłużej. Natomiast efektywność usuwania ChZT, BZT₅ i LKT rośnie ze wzrostem wartości wskaźnika LKT/P.

Słowa kluczowe: lotne kwasy tłuszczowe LKT, efektywność usuwania azotu (N) i fosforu (P), wartości wskaźnika LKT/P

Abstract

In the process of biological treatment of municipal wastewater, the efficiency of nitrogen (N) and phosphorus (P) removal may be limited due to the shortage of easily degradable carbon compounds. The best assimilable source of carbon are low-molecular dissolved, easily degradable COD fractions. In the case of phosphorus removal from wastewater, only the part of this fraction, which includes volatile fatty acids (VFA), is the most important. Wastewater flowing into a biological reactor with a high VFA/P ratio requires a longer retention time in the aerobic zone, because the process of phosphorus uptake from wastewater takes longer. On the other hand, the efficiency of COD, BOD₅ and VFA removal increases with the increase in the value of the VFA/P ratio.

Keywords: VFA volatile fatty acids, efficiency of nitrogen (N) and phosphorus (P) removal, VFA/P ratio values

1. Wstęp

Bakterie denitryfikacyjne oraz bakterie akumulujące polifosforany (PAOs – ang. *Poly-phosphate Accumulating Organisms*), wykorzystują węgiel organiczny w procesach biochemicznych. Ścieki dopływające do oczyszczalni komunalnych zawierają rozkładalne biologicznie substancje organiczne w większości w postaci zawieszonyj – nierozpuszczonej (wolno rozkładalna frakcja ChZT), które mogą być wykorzystane przez mikroorganizmy dopiero po przeprowadzonej hydrolizie na proste lotne kwasy tłuszczowe (LKT), np. kwas masłowy, propionowy, octowy lub walerianowy. Powstają one przez rozkład złożonych związków organicznych zawartych w ściekach w procesach fermentacyjnych już w trakcie transportu ścieków siecią kanalizacyjną. Pobieranie przez bakterie LKT następuje w warunkach beztlenowych i są one magazynowane w komórkach w postaci polihydroksyalkanów (PHA), najczęściej poli-P-hydroksymaślanów (PHB), z równoczesnym uwal-

nianiem fosforanów do mieszaniny ścieków i osadu czynnego. Fosforany pochodzą ze zgromadzonych w komórkach zapasów PoliP (polifosforany). W dalszej części biologicznego oczyszczania ścieków w strefie napowietrzania mikroorganizmy pobierają ponownie fosforany ze ścieków (wydzielone w strefie beztlenowej i znajdujące się w ściekach dopływających do strefy). Naturalny przyrost liczby mikroorganizmów powoduje związanie energii chemicznej w postaci bogatych w energię cząstek ATP, zawierających wiązania fosforanowe i ostatecznie zmagazynowanie energii w postaci PoliP. Mikroorganizmy kumulujące fosfor w postaci PoliP są uprzywilejowaną grupą mikroorganizmów, które mogą swobodnie funkcjonować w warunkach beztlenowych - w odróżnieniu od bakterii „typowo” tlenowych, których mechanizmy pozyskiwania energii są bardziej skomplikowane. Z drugiej strony, zmagazynowanie PHB w strefie beztlenowej powoduje, że mikroorganizmy kumulujące fosfor w strefie tlenowej mają łatwiejszy dostęp do materii organicznej (wewnętrznej), zużywanej przez komórki, której

ilość obniża się, szczególnie w końcowej fazie procesu zachodzącego w reaktorze biologicznym.

Dynamika procesu uwalniania fosforu w strefie beztlenowej reaktora biologicznego połączona z magazynowaniem energii w postaci PHA przez organizmy PAOs jest uzależniona od ilości dostępnego LKT. Wysokie stężenie LKT prowadzi w konsekwencji do szybszego wzrostu PAOs i wzmoczonego usuwania fosforu. Niewykorzystanie LKT w strefie beztlenowej i wysokie jego stężenie w strefach niedotlenionej i tlenowej obniża efektywność pobierania fosforu ze ścieków do wartości nawet bliskich zeru. Przeprowadzone przez Pattarkine badania potwierdzają, że usuwanie fosforu w strefie tlenowej zachodzi dopiero po wykorzystaniu całego LKT [1]. Zalecany stosunek LKT/P w dopływie do strefy beztlenowej wynosi według Barnarda w granicach 5–6 [1] lub nawet 6–10 [6]. Według badań Comeau i innych 8 mg łatwo rozkładalnego ChZT jest zużywane na usunięcie 1 mg fosforu ze ścieków (autorzy przyjęli, że 1 mg łatwo rozkładalnego ChZT odpowiada w przybliżeniu 1 mg kwasu octowego) [5]. Często w literaturze podaje się zależność że od 6 do 9 mg LKT w przeliczeniu na kwas octowy jest zużywane do pobierania 1 mg fosforu. Według Gharagaha i Randalla dodanie 1 mg kwasu octowego wywoła usunięcie 0,37 mgP, natomiast 1 mg kwasu propionowego tylko 0,1 mgP [3].

2. Cel i zakres badań

Usuwanie fosforu ze ścieków jest procesem składającym się z serii kolejnych reakcji biochemicznych, a jego szybkość zależy od wielu czynników o charakterze fizyczno-chemicznym i technologicznym. Intensyfikacja procesu zachodzi poprzez uaktywnienie mikroorganizmów w zmieniających się kolejno warunkach: beztlenowych, anoksycznych i tlenowych. Efektywność procesu zależy od wskaźników fizyczno-chemicznych ścieków, np. ChZT, BZT₅, LKT, temperatury oraz od parametrów technologicznych, jak wiek osadu, obciążenie osadu związkami organicznymi i warunki tlenowe w reaktorze, dawki stosowanego koagulantu PIX.

Przeprowadzone badania na oczyszczalni ścieków w Śremie w warunkach bieżącej eksploatacji pokazały wzajemne nakładanie się oddziaływania wyżej wymienionych wskaźników na proces biologicznego usuwania fosforu [4].

Celem wyeliminowania tych zakłóceń wykonano testy na ściekach modelowanych, określając wpływ krótkołańcuchowych lotnych kwasów tłuszczowych w ściekach doprowadzonych do reaktorów biologicznych na biologiczne usuwanie fosforu ze ścieków.

Wykonano dwie serie testów laboratoryjnych, symulując warunki pracy trójfazowych reaktorów biologicznych łącznie z procesami sedymentacyjnymi zachodzącymi w osadnikach wtórnych. Analizowano wpływ wielkości wskaźnika LKT/P w ściekach modelowanych, doprowadzonych do reaktorów na proces usuwania fosforu.

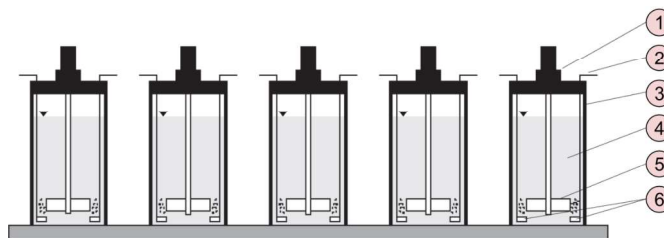
Badania obejmowały:

- analizy fizyczno-chemiczne ścieków poddawanych oczyszczaniu i ścieków oczyszczonych w reaktorach laboratoryjnych: ChZT, BZT₅, LKT, stężenie fosforu ogólnego (P_{og}), ortofosforanów (P-PO₄), zawiesiny ogólnej oraz temperatury i odczynu pH;

- wskaźniki charakteryzujące mieszaninę ścieków i osadu czynnego w reaktorach laboratoryjnych: stężenie suchej masy osadu (X) oraz obciążenie osadu ładunkiem ChZT (O_{ChZT});
- wpływ wartości wskaźnika LKT/P w ściekach na proces defosfatacji przez:
 - pomiar stężenia ortofosforanów w ściekach podczas biologicznego oczyszczania i sedymentacji,
 - określenie szybkości uwalniania i poboru ortofosforanów podczas biologicznego oczyszczania,
 - określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków oczyszczanych w reaktorach biologicznych w zakresie: ChZT, BZT₅, LKT, P_{og} i P-PO₄.

3. Opis stanowiska badawczego

Symulację warunków pracy trzystrefowych reaktorów biologicznych prowadzono w zmodyfikowanym Flocculatorze 2000 firmy Kemira, składającym się z pięciu pojemników o pojemności 2,5 L każdy, wyposażonych w mieszadła łapowe o wymiarach 5,6 x 3,1 cm z niezależnym napędem elektrycznym (rysunek 1.).



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1- statyw mieszadła z silniczkiem elektrycznym, 2- wążek doprowadzający powietrze, 3 - reaktor, 4 - mieszanina ścieków i osadu czynnego, 5 - mieszadło łapowe, 6 - kamień rozdrabniający powietrze [7]

Do każdego pojemnika doprowadzona była instalacja sprężonego powietrza zakończona dwoma kamieniami rozdrabniającymi powietrze. Całość instalacji sprężonego powietrza została połączona za pomocą trójników i przepustnic z dwiema membranowymi pompkami akwarystycznymi. Zawartość tlenu była regulowana na podstawie pomiarów kontrolnych prowadzonych sondą tlenową. Po zakończonych testach w reaktorach laboratoryjnych prowadzono sedymentację w lejach Imhoffa o pojemności 1 L. Po koagulacji prowadzono sedymentację w lejach Imhoffa.

4. Metodyka badań

Badania wykonano w dwóch seriach (seria 1. i seria 2.) na ściekach i osadzie czynnym z oczyszczalni ścieków w Śremie. Ścieki do badań pobierano po mechanicznym oczyszczeniu (po przejściu kraty schodkowej, piaskownika i osadników wstępnych), natomiast osad czynny z rurociągu recyrkulacji zewnętrznej na wylocie do komory defosfatacji reaktora biologicznego.

Testy wykonano na ściekach modelowanych przez dodanie do każdego reaktora innej dawki octanu sodu w celu uzyskania różnych wartości LKT/P w zakresie 1,88÷30,00 mgO₂/mgP. W reaktorach wytwarzano warunki anoksyczne przez dodanie do ścieków azotanów. Proporcje mieszaniny ścieków

i osadu ustalano na podstawie pomiaru suchej masy osadu, aby osiągnąć stężenie ok. 4,0 mgs.m./l.

Warunki pracy trójfazowych reaktorów biologicznych modelowano w reaktorach laboratoryjnych wytwarzając kolejno:

- warunki beztlenowe (DP) – mieszanie zawartości reaktora przez dwie godziny;
- warunki anoksydacyjne (DN) – dodanie do każdego reaktora takiej samej dawki KNO_3 (12,00 mg N- NO_3 /l) i mieszanie zawartości przez dwie godziny w serii 1. i przez trzy godziny w serii 2.;
- warunki tlenowe (N) – włączenie napowietrzania i utrzymywanie stężenia tlenu rozpuszczonego powyżej 2,0 mgO_2 /l w czasie czterech godzin w serii 1. oraz pięciu godzin w serii 2.

Następnie wykonano testy sedymentacyjne w lejach Imhoffa, które trwały przez sześć godzin w serii 1. i przez cztery godziny w serii 2. Całkowity czas procesu biologicznego oczyszczania ścieków i sedymentacji w warunkach laboratoryjnych w obu seriach trwał czternaście godzin.

Do modelowania ścieków i warunków anoksydacyjnych w reaktorach wykorzystano następujące odczynniki:

- roztwór octanu sodowego jako źródło LKT (0,1694 molowy – 1 ml roztworu CH_3COONa odpowiada 10 mg CH_3COOH);
- roztwór azotanu potasu jako źródło azotanów (0,714 molowy – 1 ml roztworu KNO_3 zawiera 10 mg N- NO_3).

Wskaźnik BZT5 oznaczano za pomocą analizatora OXI TOP® I26 firmy WTW wg DIN EN 1899-2 (H55). Ilość ortofosforanów ustalano metodą molibdenową z chlorkiem cynowym, jako reduktorem, zgodnie z normą PN-89/C-04537/02. Stężenie LKT określano przez destylację bezpośrednią ścieków [2]. Zawartość tlenu w strefie nityfikacji reaktora i temperaturę mierzono za pomocą technicznej sondy tlenowej Zullig. Pozostałe oznaczenia wykonywano zgodnie z Polskimi Normami. Natężenie przepływu ścieków określano na podstawie odczytów z przepływomierzy, zarchiwizowanych w postaci dobowych raportów pracy oczyszczalni ścieków.

Wskaźniki charakteryzujące ścieki i efektywność procesu obliczono według następujących zależności:

- stężenie LKT w ściekach modelowanych przed zmieszaniami z osadem czynnym:

$$\text{LKT} = \text{LKT}(2) + \text{DLKT} \quad [\text{mgCH}_3\text{COOH/l}] \quad (1)$$

gdzie:

LKT(2) – stężenie LKT w ściekach mechanicznie oczyszczonych pobranych z układu technicznego w punkcie pomiarowym 2 [$\text{mgCH}_3\text{COOH/l}$],

DLKT – dawka octanu sodu jako źródła LKT dodana do reaktora laboratoryjnego [$\text{mgCH}_3\text{COOH/l}$].

- wskaźnik LKT/P w ściekach modelowanych przed zmieszaniami z osadem czynnym:

$$\frac{\text{LKT}}{\text{P}} = \frac{\text{LKT}}{\text{P}_{\text{og}(2)}} \quad [\text{CH}_3\text{COOH/mgP}] \quad (2)$$

gdzie:

LKT – stężenie LKT w ściekach modelowanych przed zmieszaniami z osadem czynnym [$\text{mgCH}_3\text{COOH/l}$],

$\text{P}_{\text{og}(2)}$ – stężenie fosforu ogólnego w ściekach mechanicznie oczyszczonych pobranych z układu technicznego w punkcie pomiarowym 2 [mgP/l].

- wskaźnik N- NO_3 /P w mieszaninie ścieków modelowanych i osadu czynnego:

$$\frac{\text{N-NO}_3}{\text{P}} = \frac{\text{N-NO}_3}{\text{P}_{\text{og}(2)}} \quad [\text{mgN-NO}_3/\text{mgP}] \quad (3)$$

gdzie:

N- NO_3 – dawka azotanu potasu jako źródła azotanów dodana do reaktora laboratoryjnego w celu wytworzenia warunków anoksydacyjnych [mgN-NO_3],

$\text{P}_{\text{og}(2)}$ – stężenie fosforu ogólnego w ściekach mechanicznie oczyszczonych pobranych z układu technicznego w punkcie pomiarowym 2 [mgP/l].

- efektywność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków biologicznie oczyszczonych w reaktorach laboratoryjnych:

$$E = \frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4)$$

gdzie:

C_p – stężenie wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach modelowych, doprowadzonych do reaktorów [mg/l],

C_k – stężenie wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach oczyszczonych w reaktorze biologicznym (ścieki sączone) [mg/l].

- szybkość uwalniania (–) i poboru (+) ortofosforanów została obliczona na podstawie wzoru:

$$v = \frac{(\text{P-PO}_4)_p - (\text{P-PO}_4)_k}{X \cdot t} \quad \left[\frac{\text{mgP-PO}_4}{\text{g s.m.} \cdot \text{h}} \right] \quad (5)$$

gdzie:

$(\text{P-PO}_4)_p, (\text{P-PO}_4)_k$ – stężenie ortofosforanów odpowiednio na początku i na końcu poszczególnych przedziałów czasowych [mgP-PO_4 /l],

X – stężenie suchej masy osadu [g s.m./l],

T – czas pomiędzy pomiarami stężenia ortofosforanów [h].

5. Wyniki badań

Charakterystykę ścieków modelowanych poddawanych biologicznemu oczyszczeniu oraz mieszaniny ścieków i osadu czynnego doprowadzonych do reaktorów laboratoryjnych podano w tabeli 1. Ścieki w poszczególnych reaktorach zawierały różne dawki lotnych kwasów tłuszczowych, których stężenie w ściekach obliczone według wzoru 1. było w granicach 48,0 ÷ 447,0 $\text{mgCH}_3\text{COOH/l}$ w serii 1. oraz w granicach 60,0 ÷ 958,5 $\text{mgCH}_3\text{COOH/l}$ w serii 2.

Dodanie LKT do reaktorów spowodowało proporcjonalny wzrost ChZT, przedstawiony na rysunku 2. Ponieważ stężenie fosforu ogólnego i ortofosforanów we wszystkich reaktorach nie uległo zmianie, ze wzrostem stężenia lotnych kwasów tłuszczowych wzrastały odpowiednio wartości wskaźnika LKT/P, przyjmując wartości w zakresie 1,88 ÷ 30,00 $\text{mgCH}_3\text{COOH/mgP}$ oraz zwiększały się wartości wskaźnika CHZT/P w zakresie 15,36 ÷ 53,91 mgO_2/mgP (rysunek 3.). Wartości CHZT/P w serii 1. były ponad dwukrotnie wyższe niż w serii 2, z powodu mniejszego stężenia fosforu ogólnego w ściekach.

W trakcie badań w reaktorach laboratoryjnych oznaczano stężenie ortofosforanów i LKT w ściekach poddawanych

biologicznemu oczyszczaniu i sedymentacji (tabele 2. i 3.). Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono profile zmian stężenia ortofosforanów (rysunki 4. i 6.). Na początku prowadzenia procesu w warunkach beztlenowych (DP) obserwowano uwalnianie ortofosforanów, które zostało chwilowo zakłócone w serii 2. W strefie anoksydacyjnej (DN) proces był mało stabilny. Przy niskich wartościach wskaźnika LKT/P $\leq 3,22$ mgCH₃COOH/mgP, obserwowano zahamowanie uwalniania i początek poboru ortofosforanów ze ścieków, natomiast przy wyższych wartościach tego wskaźnika stężenie ortofosforanów wahało się, ulegając zarówno obniżaniu jak i zwiększaniu. W warunkach tlenowych (N) zachodziło pobieranie ortofosforanów ze ścieków, stabilizujące się dla wyższych wartości LKT/P dopiero po pierwszej godzinie prowadzenia procesu. Stężenie ortofosforanów w ściekach biologicznie oczyszczonych było wyższe dla większych wartości początkowych LKT/P.

Na podstawie pomiarów stężenia ortofosforanów obliczono według wzoru 5. szybkości uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w przedziałach kontrolnych prowadzonego procesu (tabela 4.). W strefie beztlenowej szybkość uwalniania ortofosforanów w serii 1. zależała od wartości wskaźnika

LKT/P, początkowo wzrastała ze wzrostem wskaźnika, a następnie malała. W serii 2. obserwowano podobną zależność, jednak po półgodzinie proces załamał się. Szybkość uwalniania (-) ortofosforanów w warunkach beztlenowych zwiększała się ze wzrostem wartości wskaźnika, osiągając najwyższą wartość $v_a = a - 4,639 \text{ amgP-PO}_4 / \text{mg s.m.} \cdot \text{h}$ dla LKT/P = 18 mgCH₃COOH/mgP. Wyższe wartości wskaźnika obniżały szybkość procesu.

W strefie anoksydacyjnej proces był niestabilny, szczególnie w serii 2. i dopiero w strefie tlenowej stabilizował się. Zależność szybkości uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów od wskaźnika LKT/P przedstawiono dla serii 1. na rysunku 5. oraz dla serii 2. na rysunku 7. W serii 2. pominięto strefę anoksydacyjną ze względu na duże zakłócenia procesu.

W warunkach anoksydacyjnych przy niskich wartościach LKT/P $\leq 3,22$ mgCH₃COOH/mgP wystąpił bardzo wczesny pobór (+) ortofosforanów, natomiast przy wyższych wartościach tego wskaźnika występowało zarówno uwalnianie (-), jak i pobór (+) ortofosforanów.

Większe zakłócenia w serii 2. mogły być spowodowane ponad dwukrotnie większym stężeniem ortofosforanów

Tab. 1. Charakterystyka ścieków, mieszaniny ścieków i osadu czynnego oraz dawki reagentów

Parametr	Jednostka	Seria 1. Nr reaktora					Seria 2. Nr reaktora				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Charakterystyka ścieków modelowanych – dopływ do reaktorów											
		595,20	674,56	729,12	758,88	803,32	490,88	608,88	641,92	731,60	784,90
	[mgO ₂ /l]	455,00	465,00	606,60	693,30	593,30	378,00	450,00	475,00	540,00	580,00
LKT	[mgCH ₃ COOH/l]	48,0	178,8	268,2	357,6	447,0	60,0	287,6	511,2	734,9	958,5
Pog	[mgP/l]	14,90	14,90	14,90	14,90	14,90	31,95	31,95	31,95	31,95	31,95
P-PO ₄	[mgP-PO ₄ /l]	12,60	12,6	12,60	12,60	12,60	30,02	30,02	30,02	30,02	30,02
Zawiesina ogólna	[mg/l]	177,0	177,0	177,0	177,0	177,0	181,0	181,0	181,0	181,0	181,0
Temperatura	[°C]	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Odczyn pH	[-]	7,93	7,93	7,93	7,93	7,93	6,87	6,87	6,87	6,87	6,87
ChZT/BZT ₅	[mgO ₂ /mgO ₂]	1,31	1,45	1,20	1,09	1,35	1,30	1,35	1,35	1,35	1,35
ChZT/P	[mgO ₂ /mgP]	39,95	45,27	48,93	50,93	53,91	15,36	19,06	20,09	22,90	24,57
LKT/P	[mgCH ₃ COOH/mgP]	3,22	12,00	18,00	24,00	30,00	1,88	9,00	16,00	23,00	30,00
Charakterystyka mieszaniny ścieków i osadu czynnego w komorze beztlenowej reaktorów											
N-NO ₂	[mg N-NO ₂ /l]	2,09	1,60	1,56	1,16	1,27	7,20	5,70	5,70	5,30	5,90
N-NO ₃	[mg N-NO ₃ /l]	1,00	1,10	1,35	1,65	1,65	1,90	2,70	3,50	3,80	3,90
Wartości wskaźnika N-NO ₃ /P w warunkach anoksydacyjnych											
N-NO ₃ /P	[mgN-NO ₃ /mgP]	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Charakterystyka osadu czynnego w reaktorach											
X	[mg s.m./l]	4,355	4,195	4,085	3,815	4,250	3,895	4,015	4,150	4,215	4,355
O _{chZT}	[mgO ₂ /mg s.m.]	0,068	0,080	0,089	0,099	0,095	0,063	0,076	0,077	0,087	0,090
Dawki reagentów w badaniach laboratoryjnych											
CH ₃ COONa	[mgCH ₃ COOH/l]	0,00	130,80	220,20	309,60	399,00	0,00	227,55	451,20	674,85	898,50
KNO ₃	[mgN-NO ₃ /l]	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00

Tab. 2. Stężenie ortofosforanów w testach laboratoryjnych [mgP-PO₄/l]

		Seria 1																
Strefa reaktora		DP			DN			N			osadnik wtórny							
	Czas [h]	0	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14		
Nr reaktora	1		24,60	28,46	28,50	28,08	23,81	18,10	7,63	2,35	0,89	1,06	1,28	0,98	1,23	1,66		
	2	8,20	23,72	30,57	31,84	34,00	34,01	29,98	17,17	8,12	1,81	2,02	2,27	1,79	2,03	2,13		
	3	6,47	25,64	33,18	31,51	33,35	31,57	30,88	18,80	9,88	2,97	3,30	3,58	2,93	3,36	3,36		
	4	8,70	23,97	32,47	28,55	29,27	32,10	30,77	21,01	12,26	5,33	5,62	5,86	5,64	6,81	7,33		
	5	8,84	25,13	31,57	31,95	36,61	31,85	30,73	24,17	13,72	6,08	6,62	7,27	6,88	7,24	9,06		
		Seria 2																
Strefa reaktora		DP			DN			N			osadnik wtórny							
	Czas [h]	0	0,5	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Nr reaktora	1	25,93	28,82	18,74	31,59	30,71	29,29	24,94	24,15	11,10	3,92	1,68	0,95	0,20	0,61	0,93	0,87	1,09
	2	25,33	28,03	22,52	30,62	29,81	35,88	32,25	34,19	28,24	16,72	7,35	2,31	1,00	1,43	1,49	1,60	2,20
	3	25,00	27,84	21,87	27,92	28,95	30,67	31,95	29,87	32,28	29,74	19,30	8,57	4,09	4,88	4,62	4,86	6,28
	4	22,92	31,10	27,69	25,48	28,63	28,29	29,81	30,73	30,47	30,80	23,57	12,90	6,53	7,05	6,77	7,24	7,80
	5	22,64	30,13	24,06	37,40	29,55	33,43	26,78	29,85	29,57	27,15	24,64	13,05	7,26	7,69	7,63	7,80	8,21

Tab. 3. Stężenie LKT w testach laboratoryjnych [mgCH₃COOH/l]

Seria 1												
Strefa reaktora	DP			DN			N				osadnik wtórny	
Czas [h]	0	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	14	
Nr reaktora	1	41,0	24,0	20,0	17,0	20,0	18,0	18,0	18,0	12,0	12,0	12,0
	2	106,0	54,0	46,0	43,0	37,0	30,0	23,0	18,0	14,0	12,0	12,0
	3	145,0	68,0	49,0	43,0	39,0	36,0	18,0	22,0	12,0	18,0	12,0
	4	164,0	109,0	86,0	57,0	49,0	42,0	24,0	21,0	18,0	12,0	12,0
	5	185,0	131,0	89,0	54,0	48,0	40,0	30,0	19,0	18,0	12,0	12,0

Seria 2												
Strefa reaktora	DP			DN			N				osadnik wtórny	
Czas [h]	0	0,5	1	2	2,5	3	4	5	6	7	10	14
Nr reaktora	1	54,0	36,0	30,0	24,0	24,0	18,0	18,0	18,0	12,0	12,0	12,0
	2	180,0	120,0	96,0	84,0	72,0	60,0	48,0	42,0	24,0	18,0	12,0
	3	360,0	180,0	132,0	120,0	108,0	96,0	66,0	42,0	30,0	24,0	12,0
	4	420,0	300,0	192,0	132,0	114,0	90,0	66,0	48,0	42,0	30,0	12,0
	5	480,0	360,0	258,0	168,0	156,0	138,0	90,0	66,0	60,0	42,0	12,0

Tab. 4. Szybkość uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w procesie biologicznego oczyszczania ścieków [mgP-PO₄/mg s.m.*h]

Seria 1																
Strefa reaktora	DP		DN			N						osadnik wtórny				
Czas [h]	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14		
Nr reaktora	1	-3,791	-0,886	-0,018	0,096	0,980	1,311	2,404	1,212	0,335	-0,039	-0,051	0,069	-0,057	-0,049	
	2	-3,700	-1,633	-0,605	-0,515	-0,002	0,961	3,054	2,157	1,504	-0,050	-0,060	0,114	-0,057	-0,012	
	3	-4,693	-1,846	0,818	-0,450	0,436	0,169	2,957	2,184	1,692	-0,081	-0,069	0,159	-0,105	0,000	
	4	-4,003	-2,228	2,055	-0,189	-0,742	0,349	2,558	2,294	1,817	-0,076	-0,063	0,058	-0,307	-0,068	
	5	-3,833	-1,515	-0,179	-1,096	1,120	0,264	1,544	2,459	1,798	-0,127	-0,153	0,092	-0,085	-0,214	

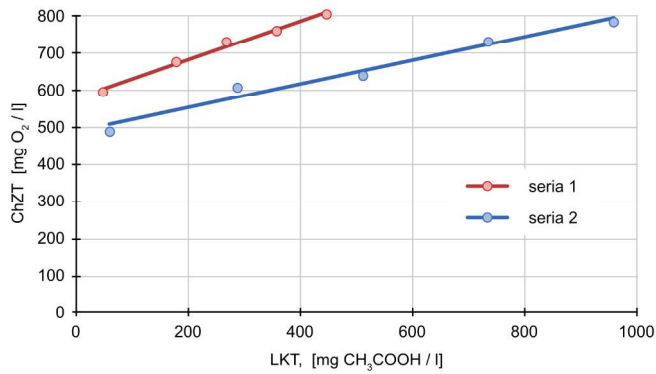
Seria 2																	
Strefa reaktora	DP			DN			N						osadnik wtórny				
Czas [h]	0,5	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Nr reaktora	1	-1,484	2,588	-3,299	0,452	0,365	1,117	0,203	3,350	1,843	0,575	0,187	0,193	-0,105	-0,082	0,015	-0,056
	2	-1,345	1,372	-2,017	0,403	-1,512	0,904	-0,483	1,482	2,869	2,334	1,255	0,326	-0,107	-0,015	-0,027	-0,149
	3	-1,369	1,439	-1,458	-0,496	-0,414	-0,308	0,501	-0,581	0,612	2,516	2,586	1,080	-0,190	0,063	-0,058	-0,342
	4	-3,881	0,809	0,524	-1,495	0,081	-0,361	-0,218	0,062	-0,078	1,715	2,531	1,511	-0,123	0,066	-0,112	-0,133
	5	-3,440	1,394	-3,063	3,605	-0,891	1,527	-0,705	0,064	0,556	0,576	2,661	1,330	-0,099	0,014	-0,039	-0,094

Tab. 5. Wpływ LKT/P w ściekach na średnią szybkość procesu w okresie intensywnego poboru ortofosforanów

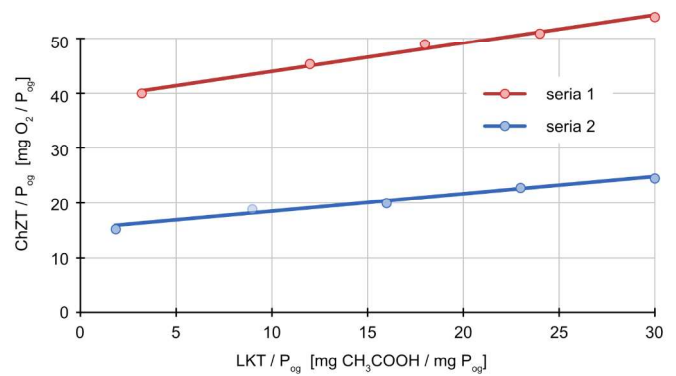
Nr serii	Nr reaktora	LKT/P [mgCH ₃ COOH/mgP]	Seria 1. + 2.										Szybkość procesu [mgP-PO ₄ /mg s.m.*h]
			Okres intensywnego poboru P-PO ₄ między godzinami		Czas trwania Intensywnego poboru P-PO ₄			Stężenie P-PO ₄		Stężenie s.m. osadu		v	
			początek	koniec	t	początkowe	końcowe	X					
			[h]	[h]	[h]	[mgP/l]	[mgP/l]	[mg/l]					
1	1	3,00	3	7	4	28,08	2,35	4,355	1,477				
	2	12,00	4	8	4	34,01	1,81	4,195	1,919				
	3	18,00	5	8	3	30,88	2,97	4,085	2,277				
	4	24,00	5	8	3	30,77	5,33	3,815	2,223				
	5	30,00	5	8	3	30,73	6,08	4,250	1,933				
2	1	1,88	2	8	6	31,59	1,68	3,895	1,280				
	2	9,00	5	9	4	34,19	2,31	4,015	1,985				
	3	16,00	7	10	3	29,74	4,09	4,150	2,060				
	4	23,00	7	10	3	30,80	6,53	4,215	1,919				
	5	30,00	8	10	2	24,64	7,26	4,355	1,995				

Tab. 6. Charakterystyka ścieków po testach biologicznych i efektywność usuwania zanieczyszczeń

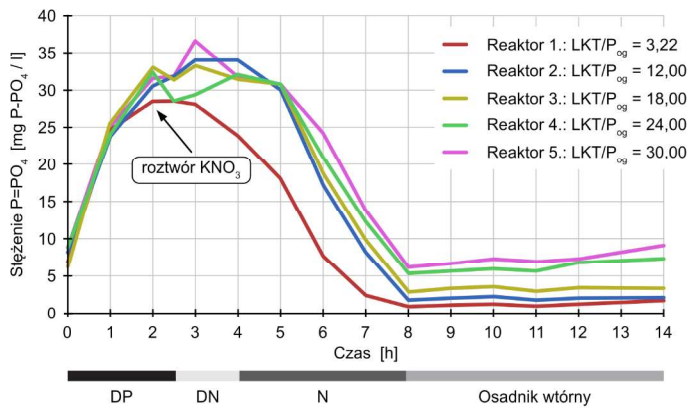
Parametr	Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach biologicznie oczyszczonych					Efektywność usuwania zanieczyszczeń w reaktorach biologicznych					
	ChZT [mgO ₂ /l]	BZT ₅ [mgO ₂ /l]	LKT [mgCH ₃ COOH/l]	P _{og} [mgP/l]	P-PO ₄ [mgP-PO ₄ /l]	ChZT [%]	BZT ₅ [%]	LKT [%]	P _{og} [%]	P-PO ₄ [%]	
Seria 1											
Nr reaktora	1	69,44	20,00	12,00	1,49	0,89	88,33	95,60	75,00	90,00	92,94
	2	59,52	40,00	12,00	3,19	1,81	91,18	91,40	93,29	78,59	85,63
	3	74,40	30,00	18,00	3,79	2,97	89,80	95,05	93,29	74,56	76,43
	4	54,56	30,00	12,00	5,74	5,33	92,81	95,67	96,64	61,48	57,70
	5	34,72	20,00	12,00	6,25	6,08	95,68	96,63	97,32	58,05	51,75
Seria 2											
Nr reaktora	1	61,36	45,00	12,00	1,13	0,20	87,50	88,10	80,00	96,46	99,33
	2	66,08	50,00	12,00	1,32	1,00	89,15	88,89	95,83	95,87	96,67
	3	75,52	55,00	18,00	4,47	4,09	88,24	88,42	96,48	86,01	86,38
	4	66,08	50,00	12,00	7,61	6,53	90,97	90,74	98,37	76,18	78,25
	5	51,92	40,00	12,00	7,86	7,26	93,39	93,10	98,75	75,40	75,82



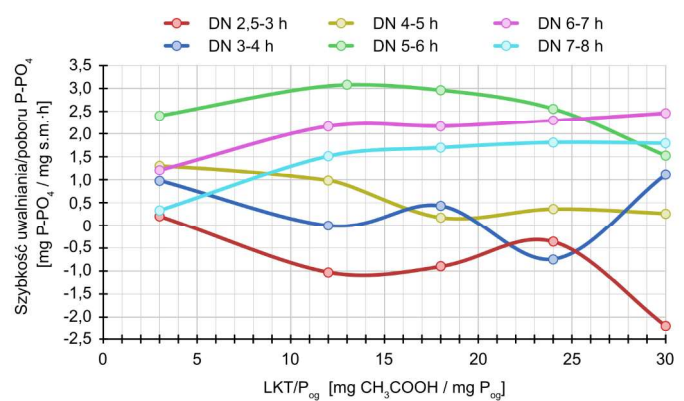
Rys. 2. Wpływ zmiany stężenia LKT na zmiany stężenia CHZT w ściekach [7]



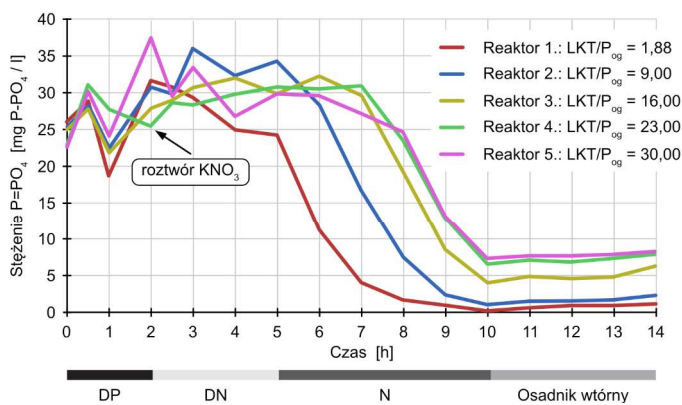
Rys. 3. Wpływ zmiany wartości wskaźnika LKT/P na zmiany wskaźnika CHZT/P w ściekach [7].



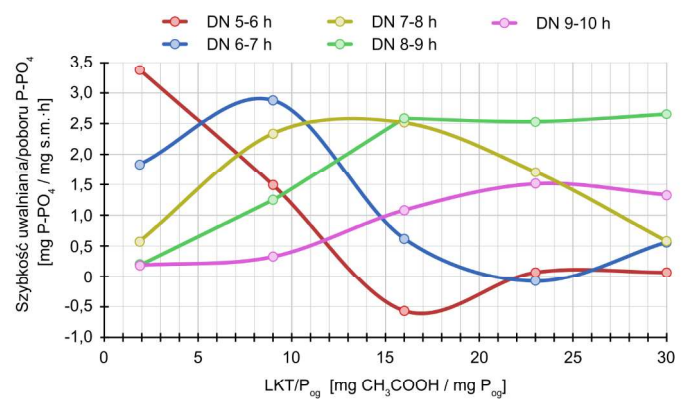
Rys. 4. Wpływ LKT/P na zmiany stężenia ortofosforanów w ściekach (seria 1.) [7]



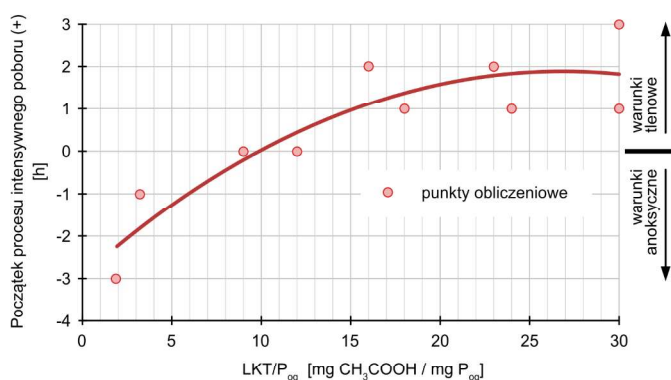
Rys. 5. Wpływ LKT/P na szybkość uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w przedziałach kontrolnych procesu oczyszczania ścieków (seria 1.) [7]



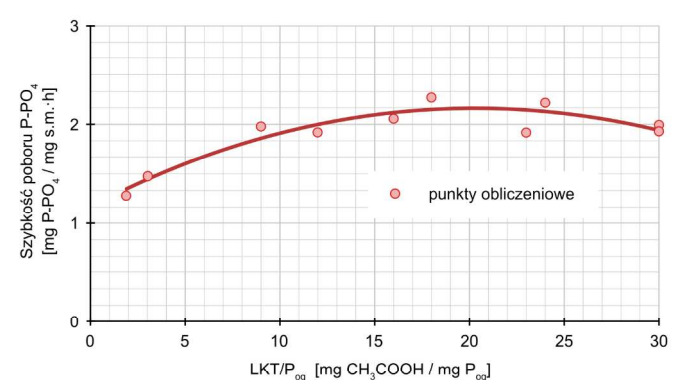
Rys. 6. Wpływ LKT/P na zmiany stężenia ortofosforanów w ściekach (seria 2.) [7]



Rys. 7. Wpływ LKT/P na szybkość uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w przedziałach kontrolnych procesu oczyszczania ścieków (seria 2.) [7]



Rys. 8. Wpływ LKT/P w ściekach na czas rozpoczęcia intensywnego poboru (+) ortofosforanów (seria 1. + 2.) [7]



Rys. 9. Wpływ LKT/P w ściekach na średnią szybkość procesu w okresie intensywnego poboru (+) ortofosforanów (seria 1. + 2.) [7]

w ściekach dostarczonych do reaktorów w porównaniu z serią 1.

W strefie tlenowej zachodził pobór (+) ortofosforanów, przy czym szybkość procesu zależała wyraźnie od wartości wskaźnika LKT/P. Przy niskich wartościach wskaźnika wystąpiła w obu seriach duża szybkość poboru ortofosforanów już na początku warunków tlenowych, natomiast przy wyższych wartościach tego wskaźnika proces osiągał dużą szybkość dopiero po godzinie w serii 1. i po dwóch godzinach w serii 2. Ilustrują to rysunki 4 – 7. Szybkość procesu osiągnęła najwyższe wartości $v = 3,35 \text{ mgP-PO}_4/\text{mg s.m.}^*\text{h}$ dla $\text{LKT/P} = 1,88 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$ w pierwszej godzinie warunków tlenowych oraz odpowiednio 2,87 i 3,054 $\text{mgP-PO}_4/\text{mg s.m.}^*\text{h}$ dla $\text{LKT/P} = 9,0$ i 12,0 $\text{mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$ w drugiej godzinie warunków tlenowych.

Na podstawie profili stężenia ortofosforanów w trakcie badań prowadzonych w poszczególnych reaktorach wyznaczono okresy intensywnego poboru (+) ortofosforanów i obliczono dla nich średnią szybkość procesu (tabela 5). Wpływ LKT/P w ściekach na czas rozpoczęcia intensywnego poboru (+) ortofosforanów przedstawiono na rysunku 8., gdzie poziom zero dla skali czasu przyjęto na początku warunków tlenowych. Analiza wykazała, że wzrost wskaźnika LKT/P powodował opóźnienie intensywnego poboru (+) ortofosforanów, który dla $\text{LKT/P} \leq 9 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$ rozpoczynał się w strefie anoksycznej, następnie przesuwał się do strefy tlenowej i po osiągnięciu wartości $\text{LKT/P} = 16 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$ rozpoczynał się po około dwóch godzinach warunków tlenowych.

Zależność średniej szybkości procesu w okresie intensywnego poboru (+) ortofosforanów od wartości LKT/P pokazano na rysunku 9. Stwierdzono, że szybkość ta rosła ze wzrostem LKT/P do wartości 9,00 $\text{mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$ i przy dalszym wzroście tego wskaźnika stabilizowała się na poziomie około 2,0 $\text{mgP-PO}_4/\text{mg s.m.}^*\text{h}$.

Na podstawie charakterystyki ścieków biologicznie oczyszczonych w reaktorach laboratoryjnych obliczono efektywności usuwania zanieczyszczeń (tabela 6.). Stwierdzono wzrost efektywności usuwania ChZT , BZT_5 wraz ze wzrostem wartości wskaźnika LKT/P. Efektywności usuwania ze ścieków fosforu ogólnego (Pog) i ortofosforanów (P-PO_4) obniżała się dla wyższych wartości wskaźnika LKT/P. Świadczy to o konieczności zwiększenia w tym przypadku czasu trwania warunków tlenowych, co może mieć duże znaczenie w skali technicznej w trakcie optymalizacji wielkości strefy nityfikacji reaktorów biologicznych.

Po biologicznym oczyszczeniu ścieków w reaktorach laboratoryjnych prowadzono sedymentację mieszaniny ścieków i osadu czynnego w lejach Imhoffa. Po czterech godzinach sedymentacji stwierdzono wzrost stężenia ortofosforanów w ściekach biologicznie oczyszczonych, świadczący o wtórnym uwalnianiu ortofosforanów z osadów.

6. Podsumowanie

Wpływ lotnych kwasów tłuszczowych na proces usuwania fosforu ze ścieków w trzystrefowych reaktorach biologicznych badano w zakresie wartości wskaźnika $\text{LKT/P} = 1,88 \div 30,00 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$. Wyniki badań pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- W warunkach beztlenowych szybkość uwalniania (–) ortofosforanów zwiększała się ze wzrostem wartości wskaźnika, osiągając najwyższą wartość $v = -4,639 \text{ mgP-PO}_4/\text{mg s.m.}^*\text{h}$ dla $\text{LKT/P} = 18 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$. Wyższe wartości wskaźnika obniżały szybkość procesu.
- W warunkach anoksycznych przy niskich wartościach wskaźnika $\text{LKT/P} \leq 3,22 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$ rozpoczynał się wolny, stabilny pobór ortofosforanów. Przy wyższych wartościach wskaźnika proces destabilizował się i zachodziło zarówno uwalnianie, jak i pobór ortofosforanów.
- W warunkach tlenowych szybkość poboru ortofosforanów zależała od wartości wskaźnika LKT/P. Przy niskich wartościach wskaźnika uzyskano wysoką szybkość poboru bardzo wcześnie po wytworzeniu warunków tlenowych, natomiast wzrost wartości wskaźnika powodował opóźnienie procesu.
- Okres intensywnego poboru ortofosforanów rozpoczynał się w warunkach anoksycznych dla $\text{LKT/P} \leq 9,00 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$, natomiast przy wyższych wartościach wskaźnika intensywny pobór zachodził w strefie tlenowej. Początek tego okresu opóźniał się ze wzrostem wartości wskaźnika i rozpoczynał się po około dwóch godzinach warunków tlenowych dla $\text{LKT/P} \geq 16 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$. W okresie intensywnego poboru ortofosforanów szybkość procesu rosła do wartości około $v = 2,0 \text{ mgP-PO}_4/\text{mg s.m.}^*\text{h}$ przy wzroście wartości wskaźnika LKT/P do 9,00 $\text{mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$. Przy większych wartościach wskaźnika szybkość poboru była ustabilizowana na tym samym poziomie.
- Ścieki o wysokim wskaźniku LKT/P wymagają dłuższego czasu przetrzymania w strefie tlenowej, gdyż proces później się rozpoczyna i dłużej trwa. Przy wartościach $\text{LKT/P} \leq 12 \text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{mgP}$ i czasie przetrzymania w warunkach tlenowych cztery do pięciu godzin uzyskano stężenie ortofosforanów w ściekach biologicznie oczyszczonych $\leq 1,81 \text{ mgP-PO}_4$. Przy wyższych wartościach wskaźnika proces nie został zakończony i stężenie fosforu było wyższe.
- Efektywność usuwania ChZT , BZT_5 i LKT rosła ze wzrostem wartości wskaźnika LKT/P.
- Wzrost wartości wskaźnika LKT/P zwiększa proporcjonalnie wartość wskaźnika ChZT/P w ściekach.

Głównym źródłem węgla w procesie biologicznego usuwania fosforu są przede wszystkim ścieki dopływające. Podczas przepływu ścieków siecią kanalizacyjną zachodzą zmiany jakościowe wywołane czasem ich retencji, wzrostem biomasy lub rozpuszczaniem cząstek organicznych. Zhydrolizowanie związków organicznych zależy w znacznym stopniu od stężenia rozpuszczonego w ściekach tlenu. W sprzyjających warunkach obserwuje się stosunkowo duży spadek wartości BZT_5 , który świadczy o możliwości wystąpienia w kanalizacji procesów samooczyszczania.

Organizmy uczestniczące w biologicznym usuwaniu fosforu pobierają ze ścieków LKT na przykład kwas octowy lub propionowy. Bardziej złożone związki są najpierw poddawane hydrolizie czyli rozkładowi do związków prostych, który przebiega już w trakcie transportu ścieków siecią kanalizacyjną. Związki organiczne zawarte w ściekach charakteryzują się różną podatnością na hydrolizę. Jakość ścieków dopływających siecią kanalizacyjną do krajowych oczyszczalni charakteryzuje

się dużą dynamiką zmian. Proces mechanicznego oczyszczania ścieków (np. kraty, sita i piaskowniki) dodatkowo pogarsza wartości podstawowych wskaźników, charakteryzujących ścieki dopływające do części biologicznej oczyszczalni (np. ChZT/P, BZT₅/P i LKT/P). Jednym ze sposobów na poprawienie podstawowych wskaźników jest uwzględnienie w procesie inwestycyjnym, przez projektanta technologa, dodatkowego źródła węgla, najczęściej w postaci gotowego produktu handlowego. Istnieje również możliwość wykorzystania w tym celu na przykład cieczy osadowej, zawierającej duże ilości lotnych kwasów tłuszczowych, powstałych w wyniku fermentacji osadu wstępnego. Pod warunkiem że oczyszczalnia jest wyposażona w osadniki wstępne które generują osad wstępny. Określenie właściwego bilansu ilości LKT dostarczonego do układu biologicznego oczyszczalni jest istotne dla właściwego określenia wielkości poszczególnych stref prowadzenia procesu biologicznego. Nadmierne pobieranie LKT w strefie defosfatacji może ograniczyć ich niezbędną ilość w strefie denitryfikacji, zakłócając proces usuwania azotanów. W związku z tym równowaga w dostępie do lotnych kwasów musi być zachowana nie tylko w stosunku do ilości fosforu dopływającego do oczyszczalni, ale również do zachodzących równocześnie w reaktorze przemian biochemicznych azotu. Gwarantuje to uzyskanie właści-

wej redukcji zarówno fosforu, jak i azotu w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni do środowiska.

Literatura

- [1] Barnard J.L., Projektowanie oczyszczalni z osadem czynnym usuwających związki biogenne, Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków. Materiały seminarium szkoleniowego, Kraków, LEM PROJEKT s.c., 28 – 29.06.2000, s. 13 – 59.
- [2] Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Praca zbiorowa pod redakcją J. Dojlido, Warszawa, Arkady, 1999.
- [3] Gharagah A., Randall H.C, The effect of organic compounds on biological phosphorus removal, J. Water Sci. Tech., 1991, 23, s. 585 – 594.
- [4] Klaczyński E., Wpływ czynników charakteryzujących ścieki na chemiczne i biologiczne usuwanie fosforu, Przegląd Komunalny 5 (188) 2007, s. 67 – 70.
- [5] Llabres P., Pavan P., Battistoni P., Cecchi F., Mata-Alvarez J., The use of organic fraction of municipal solid waste hydrolysis products for biological nutrient removal in wastewater treatment plants, Wat. Res., 1999, 33, 1, s. 214 – 222.
- [6] Malej J., Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem cyrkulacyjnych komór osadu czynnego – wybrane zagadnienia technologiczne, Poznań, PZITS Oddział w Poznaniu, 1999.
- [7] Klaczyński E., Komunalne oczyszczalnie ścieków. Podstawy projektowania i eksploatacji, Envirotech, Poznań 2016.

dr Eugeniusz Klaczyński

Dyrektor ds. Kontraktów w Envirotech sp. z o.o. w Poznaniu



Politechnika
Śląska

studia
podyplomowe

SYSTEMY BEZPIECZEŃSTWA ZAOPATRZENIA W WODĘ

JUŻ W PAŹDZIERNIKU

TRZECIA EDYCJA STUDIÓW PODYPLOMOWYCH



Katedra Inżynierii Wody i Ścieków na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach

jest organizatorem rocznych studiów podyplomowych **Systemy Bezpieczeństwa Zaopatrzenia w Wodę**, które poświęcone są zarządzaniu ryzykiem w zaopatrzeniu w wodę.

Studia zostały uruchomione w związku z nową dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE 2020/2184). Dwusemestralne studia podyplomowe zostały uruchomione z myślą o przygotowaniu kadr do przeprowadzania ocen ryzyka i wdrażania Planów Bezpieczeństwa Wody (PBW). Dają możliwość zdobycia interdyscyplinarnej wiedzy dotyczącej zarówno identyfikacji sytuacji i zdarzeń niebezpiecznych, mogących mieć wpływ na wystąpienie zagrożeń zdrowotnych, jak i ryzyka jakie niosą one dla zdrowia publicznego. Program przewiduje 187 godzin zajęć teoretycznych i uwzględnia najnowszą wiedzę niezbędną do skutecznego zarządzania, opartego na minimalizowaniu ryzyka związanego z potencjalnymi zdarzeniami niebezpiecznymi i związanymi z nimi zagrożeniami oraz ewentualnymi skutkami ich wystąpienia. Zajęcia odbywają się w trybie hybrydowym łączącym zajęcia w trybie online z wykorzystaniem Platformy Zdanej Edukacji z stacjonarnymi sobotnio-niedzielnymi zjazdami. Integralnym elementem programu studiów jest wizyta studyjna na wybranych obiektach wodociągowych.

Więcej informacji pod adresami:



<https://www.polsl.pl/rie4/>



<https://rekrutacja.polsl.pl/kierunek/spd-sbzw/>