

Wpływ stężenia azotanów w strefie anoksycznej na dynamikę usuwania fosforu w reaktorach biologicznych – badania w skali laboratoryjnej

The influence of nitrate concentration in the anoxic zone on the dynamics of phosphorus removal in biological reactors - studies on a laboratory scale

Eugeniusz Klaczyński

Streszczenie

Proces efektywnego biologicznego usuwania fosforu ze ścieków zależy od zawartości dostępnego dla procesu związków węgla BZT₅, ChZT i LKT oraz stężeniem fosforu czy azotu ogólnego w dopływie do oczyszczalni biologicznej. Nowoczesne metody kontroli pracy reaktora biologicznego z wykorzystaniem sond do pomiaru stężenia: tlenu, amoniaku i azotanów umożliwiają optymalizację zachodzących procesów. Jednym z czynników które mogą intensyfikować ten proces realizowany w reaktorze biologicznym jest stężenia azotanów w strefie anoksycznej, których ilość zależy od stężenia azotanów w komorze nityfikacji i stopnia recyrkulacji mieszaniny osadu czynnego i ścieków do komory anoksycznej.

Słowa kluczowe: lotne kwasy tłuszczowe LKT, efektywność usuwania P, wartość wskaźnika LKT/P i N-NO₃/P

Abstract

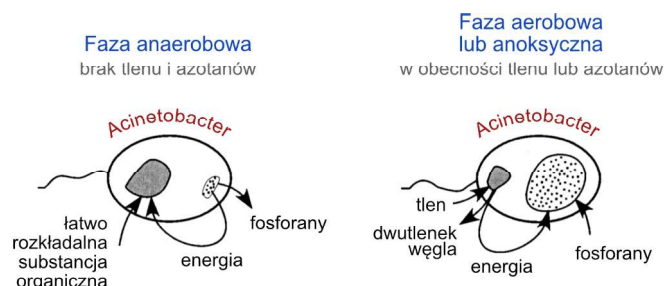
The process of effective biological removal of phosphorus from wastewater depends on the content of carbon compounds BOD₅, COD and VFA available for the process and the concentration of phosphorus or total nitrogen in the inflow to the biological treatment plant. Modern methods of controlling the operation of the biological reactor using probes to measure the concentration of oxygen, ammonia and nitrates enable the optimization of ongoing processes. One of the factors that may intensify this process carried out in a biological reactor is the concentration of nitrates in the anoxic zone, the amount of which depends on the concentration of nitrates in the nitrification chamber and the degree of recirculation of the activated sludge and sewage mixture to the anoxic chamber.

Keywords: VFA volatile fatty acids, efficiency and phosphorus (P) removal, VFA/P and N-NO₃/P ratio values

1. Wstęp

W trakcie prowadzonych prac nad usuwaniem fosforu metodą PhoStrip przełomowym odkryciem było zidentyfikowanie bakterii tlenowych, głównie z gatunku *Acinetobacter* przez Fuhsa i Chena w 1975 roku [1]. Bakterie te wykorzystują lotne kwasy tłuszczowe (LKT) w warunkach beztlenowych i magazynują w postaci polihydroksyalkanów (PHA), najczęściej jako poli-β-hydroksymaślan (PHB), z równoczesnym uwalnianiem fosforanów do mieszaniny ścieków i osadu czynnego. W strefie napowietrzania pobierają ponownie fosforany ze ścieków, powodując zwiążanie energii chemicznej w postaci bogatych w energię cząstek zawierających wiązania fosforanowe (rysunek 1).

Równocześnie z badaniami Fuhsa i Chena sformułowana została przez Barnarda teza o konieczności przejścia organizmów w celu biologicznego usuwania fosforu przez strefę beztlenową bez dostępu rozpuszczonego tlenu i azotanów [3]. Nicholls i Osborn stwierdzili, że brak azotanów w strefie beztlenowej daje *Acinetobacter* przewagę w selektywnym pobieraniu octanów z uwagi na brak innego akceptora elektronów, a ich zdolność kłaczkowania przyczynia się do polepszenia właściwości sedymentacyjnych osadu [4, 3].



Rys. 1. Transport fosforanów do i z bakterii przy biologicznym usuwaniu fosforanów [2]

Azotany w układach reaktorach biologicznych z zintegrowanym usuwaniem azotu i fosforu pochodzą głównie z zewnętrznej recyrkulacji osadu czynnego z osadników wtórnych. Dalsze badania potwierdziły wpływ inhibujący na proces biologicznej defosfatacji w strefie beztlenowej który powoduje, że azotany stają się ostatecznym akceptorem elektronów, obniżając tym samym stosunek NADH/NAD⁺ [5, 6]. Lotne kwasy tłuszczowe dostępne w tej strefie są zużywane przez bakterie denitryfikacyjne, które przekształcają azotany w N₂, N₂O i NO. Uwalnianie fosforanów występuje dopiero po zakończeniu denitryfikacji, a wzrost jego stężenia w ściekach zależy przede wszystkim od ilości LKT, jaka pozostała po procesie

denitryfikacji. Artan i inni zauważyli, że w obecności zewnętrznych źródeł węgla, takich jak glukoza i octany, usuwanie fosforu było bezpośrednio zależne od typu dodanego węgla [7]. W obecności azotanów, uwalnianie fosforanów pojawiło się tylko gdy źródłem węgla były octany, a nie glukoza. Podobnie, stopień pobierania azotanów był również o wiele niższy z glukozą niż z octanem.

Lee i inni stwierdzili, że niskie stężenia azotynów nie są szkodliwe dla pobierania fosforanów w strefie niedotlenionej, mogą służyć jako akceptory elektronowe w tym procesie [8]. Wysokie stężenia azotynów całkowicie zahamowały pobieranie fosforanów w warunkach niedotlenionych i silnie wstrzymywały pobieranie w warunkach tlenowych. Według Meinholda i innych efekt hamujący azotynów może trwać przynajmniej kilkanaście godzin od momentu ich pojawienia się w strefie niedotlenionej [9]. Według Ahna i innych ograniczenie ilości dostępnych octanów w ściekach i wysoki stopień nityfikacji powoduje w strefie beztlenowej wtórne uwalnianie fosforu z osadów.

Łatworozkładalne frakcje węgla w postaci LKT są także istotne dla procesu denitryfikacji. Oleszkiewicz podaje, że do zredukowania 1 grama azotu azotanowego potrzeba 2,47 g metanolu, w praktyce eksploatacyjnej rzeczywiste wartości sięgają od 2,5 do 3,0 g metanolu [10]. Bernacka i inni podają, że usunięcie 1 mg N-NO₃ obniża wartość ChZT o 4,76 mg O₂/L [11]. Wilson i inni stwierdzili, że przy pewnej zawartości azotanów w dopływie do osadników wtórnych następowało lepsze usuwanie fosforu, niż przy ich braku, uzasadniając to zjawisko hamowaniem przez azotany procesu uwalniania fosforu z osadu [12].

Wpływ na proces efektywnego biologicznego usuwania fosforu (EPBR) mają także zależności pomiędzy wartościami BZT₅, ChZT i stężeniem azotu ogólnego w dopływie do oczyszczalni biologicznej. Wysoka wartość wskaźnika BZT₅/N jest korzystna dla denitryfikacji azotanów, w razie ich pojawienia się w strefie beztlenowej. Najlepsze efekty otrzymuje się, gdy stosunek BZT₅/N osiąga wartości od 3 do 5 mg O₂/mg N [13, 14, 15] lub, jak podają inne źródła, dla wartości wyższych od 5 mg O₂/mg N [16]. Natomiast stosunek ChZT/N powinien być wyższy od 10 mg O₂/mg N i przy wartościach niższych od 9 mg O₂/mg N konieczne staje się wykorzystanie zewnętrznego źródła węgla [17]. Carucci i inni stwierdzili wzrost efektu usuwania fosforu z 61,6% do 93,5% przy wzroście wskaźnika ChZT/N od 9,3 do 16,1 mg O₂/mg N [18].

2. Cel i zakres badań

Proces biologicznego usuwania fosforu ze ścieków jest serią kolejnych reakcji biochemicznych, których szybkość zależy od wielu czynników o charakterze fizyczno-chemicznym i technologicznym. Intensyfikacja procesu wymaga uaktywnienia mikroorganizmów w zmieniających się kolejno warunkach: beztlenowych, anoksycznych i tlenowych. Efektywność zachodzących reakcji 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.

Wykonane badania na oczyszczalni ścieków w Śremie w trakcie bieżącej eksploatacji pokazały wzajemne nakładanie

się oddziaływania wyżej wymienionych wskaźników na proces biologicznego usuwania fosforu [19].

W celu wyeliminowania tych zakłóceń testy zostały wykonane na ściekach modelowanych, określając wpływ N-NO₃ azotanów dostępnych w warunkach anoksycznych. Zakładając że ze strefy beztlenowej dopływa mieszanina ścieków i osadu pozbawiona już azotanów, natomiast zawartość azotanów, które znajdują się w komorze anoksycznej jest wynikiem wyłącznie prowadzonej recyrkulacji wewnętrznej z komory nityfikacyjnej (strefy napowietrzania).

Wykonano dwie serie testów laboratoryjnych, symulując warunki pracy trójfazowych reaktorów biologicznych łącznie z procesami sedymentacyjnymi zachodzącymi w osadnikach wtórnych. Analizowano wpływ wielkości wskaźnika N-NO₃/P w warunkach anoksycznych 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 N-NO₃/P na początku strefy anoksycznej na proces defosfatacji:
 - 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.

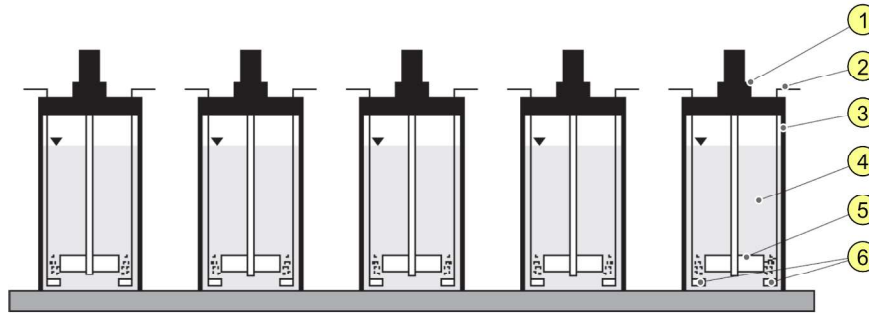
3. Opis stanowiska badawczego

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

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 – punkt pomiarowy 2 (po przejściu kraty schodkowej,



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego: 1- statyw mieszadła z silnikiem elektrycznym, 2- wężyk doprowadzający powietrze, 3 - reaktor, 4 - mieszanina ścieków i osadu czynnego, 5 - mieszadło łopowe, 6 - kamień rozdrabniający powietrze [20]

piaskownika i osadników wstępnych), natomiast osad czynny z rurociągu recyrkulacji zewnętrznej na wylocie do komory defosfatacji reaktora biologicznego.

Do badanych ścieków dodano stałą dawkę octanu sodu, aby uzyskać we wszystkich reaktorach laboratoryjnych taką samą wartość wskaźnika LKT/P. Ścieki i osad czynny mieszano w proporcji zapewniającej uzyskanie stężenia suchej masy osadu ok. 4,0 mg s.m./L. W trakcie symulacji warunków anoksydacyjnych dodano do każdego reaktora inną dawkę azotanów dla uzyskania różnych wartości wskaźnika N-NO₃/P.

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 różnej dawki KNO₃ w zakresie od 5,00 do 33,00 mg N-NO₃/L i mieszanie zawartości przez trzy godziny;
- warunki tlenowe (N) – włączenie napowietrzania i utrzymywanie stężenia tlenu rozpuszczonego powyżej 2,0 mgO₂/L w czasie pięciu godzin w serii 1 oraz pięciu i pół godziny w serii 2.

Następnie wykonano testy sedymentacyjne w lejach Imhoffa, trwające cztery godziny w serii 1 oraz trzy i pół godziny w serii 2. Proces biologicznego oczyszczania ścieków i sedymentacji w warunkach laboratoryjnych trwał w każdej serii czternaście godzin.

Stałą wartość wskaźnika LKT/P w ściekach dostarczanych do reaktorów oraz założone wartości wskaźnika N-NO₃/P na początku strefy anoksydacyjnej modelowano dodając następujące odczynniki:

- roztwór octanu sodowego jako źródło LKT (0,1694 mola – 1 ml roztworu CH₃COONa odpowiada 10 mg CH₃COOH);
- roztwór azotanu potasu jako źródło azotanów (0,714 mola – 1 ml roztworu KNO₃ zawiera 10 mg N-NO₃).

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 [21]. Zawartość tlenu w strefie nityfikacji reaktora i temperaturę mierzone 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 zmieszaniem z osadem czynnym:*

$$LKT = LKT_{(2)} + D_{LKT} \quad [\text{mg CH}_3\text{COOH/L}] \quad (1)$$

gdzie:

- LKT₍₂₎ – stężenie LKT w ściekach mechanicznie oczyszczonych pobranych z układu technicznego w punkcie pomiarowym 2; [mg CH₃COOH/L],
- D_{LKT} – dawka octanu sodu jako źródła LKT dodana do reaktora laboratoryjnego; [mg CH₃COOH/L],

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

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

gdzie:

- LKT – stężenie LKT w ściekach modelowanych przed zmieszaniem z osadem czynnym; [mg CH₃COOH/L],
- P_{og(2)} – stężenie fosforu ogólnego w ściekach mechanicznie oczyszczonych pobranych z układu technicznego w punkcie pomiarowym 2; [mg P/L],

- *wskaźnik N-NO₃/P w mieszaninie ścieków modelowanych i osadu czynnego:*

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

gdzie:

- N-NO₃ – dawka azotanu potasu jako źródła azotanów dodana do reaktora laboratoryjnego w celu wytworzenia warunków anoksydacyjnych; [mg N-NO₃],
- P_{og(2)} – stężenie fosforu ogólnego w ściekach mechanicznie oczyszczonych pobranych z układu technicznego w punkcie pomiarowym 2; [mg P/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 modelowanych, 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:

$$v = \frac{(P - PO_4)_p - (P - PO_4)_k}{X \cdot t} \left[\frac{\text{mg P-PO}_4}{\text{g s.m.} \cdot \text{h}} \right] \quad (5)$$

gdzie:

$(P - PO_4)_p$ – stężenie ortofosforanów na początku poszczególnych przedziałów czasowych; [mg P-PO₄/l],

$(P - PO_4)_k$ – stężenie ortofosforanów na końcu poszczególnych przedziałów czasowych; [mg P-PO₄/l],

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

t – czas pomiędzy pomiarami stężenia ortofosforanów; [h].

5. Wyniki badań

Charakterystykę ścieków modelowanych, mieszaniny ścieków i osadu czynnego oraz dawki reagentów podano w tabeli 1.

Do ścieków w poszczególnych seriach dodawano taką samą ilość lotnych kwasów tłuszczowych, aby otrzymać w obu seriach taką samą wartość wskaźnika LKT/P = 9,00 mg CH₃COOH/mg P. Dawki LKT wynosiły 150,33 mg CH₃COOH/L w se-

rii 1 oraz 323,79 mg CH₃COOH/L w serii 2. W strefie anoksydacyjnej dodawano do każdego reaktora różne dawki azotanów, których stężenie w ściekach w obu seriach było w zakresie 5,00 ÷ 33,00 mg N-NO₃/L, co odpowiadało wartościom wskaźnika N-NO₃/P w zakresie 0,12 ÷ 1,41 mg N-NO₃/mg P.

Prowadząc serie testów w reaktorach laboratoryjnych i symulując warunki pracy trójfazowych reaktorów biologicznych oznaczano stężenie ortofosforanów i LKT w ściekach (tabela 2 i 3). Uzyskane wyniki posłużyły do sporządzenia profili zmian stężenia ortofosforanów (rysunki 3 i 5). W warunkach beztlenowych (DP) w obu seriach stwierdzono w pierwszej godzinie uwalnianie ortofosforanów, natomiast w drugiej godzinie rozpoczęło się ich pobieranie. W strefie anoksydacyjnej (DN) proces był mało stabilny, występowało zarówno obniżanie jak i zwiększanie stężenia ortofosforanów w ściekach. W warunkach tlenowych (N) zachodziło głównie pobieranie ortofosforanów ze ścieków.

Pomiary stężenia ortofosforanów posłużyły do obliczenia na podstawie wzoru 5. szybkości uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w przedziałach kontrolnych prowadzonego procesu (tabela 4). W warunkach beztlenowych obserwowano

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

Parametr	Jednostka	Seria 1					Seria 2				
		Numer reaktora					Numer reaktora				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Charakterystyka ścieków modelowanych – doptyły do reaktorów											
ChZT	[mg O ₂ /L]	832,48	832,48	832,48	832,48	832,48	663,68	663,68	663,68	663,68	663,68
BZT ₅	[m gO ₂ /L]	600,00	600,00	600,00	600,00	600,00	440,00	440,00	440,00	440,00	440,00
LKT	[mg CH ₃ COOH/L]	210,33	210,33	210,33	210,33	210,33	318,0	318,0	318,0	318,0	318,0
P _{org}	[mg P/L]	23,37	23,37	23,37	23,37	23,37	41,31	41,31	41,31	41,31	41,31
P-PO ₄	[mg P-PO ₄ /L]	22,92	22,92	22,92	22,92	22,92	33,91	33,91	33,91	33,91	33,91
Zawiesina ogólna	[mg/L]	208,0	208,0	208,0	208,0	208,0	257,0	257,0	257,0	257,0	257,0
Temperatura	[°C]	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Odczyn pH	[-]	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,01	7,01	7,01	7,01	7,01
ChZT/BZT ₅	[mg O ₂ /mg O ₂]	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
ChZT/P	[mg O ₂ /mg P]	35,62	35,62	35,62	35,62	35,62	16,07	16,07	16,07	16,07	16,07
LKT/P	[mg CH ₃ COOH/mg P]	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00	9,00
Charakterystyka mieszaniny ścieków i osadu czynnego w komorze beztlenowej reaktorów											
N-NO ₂	[mg N-NO ₂ /L]	8,90	8,70	8,60	6,80	7,10	8,50	8,00	6,80	6,80	7,50
N-NO ₃	[mg N-NO ₃ /L]	5,40	5,40	5,80	6,30	6,00	1,80	1,90	2,20	1,90	2,20
Wartości wskaźnika N-NO ₃ /P w warunkach anoksydacyjnych											
N-NO ₃ /P	[mg N-NO ₃ /mg P]	0,21	0,51	0,81	1,11	1,41	0,12	0,29	0,46	0,63	0,80
Charakterystyka osadu czynnego w reaktorach											
X	[mg s.m./L]	3,685	3,805	3,525	3,905	4,075	4,720	4,465	4,530	4,680	4,460
O _{chZT}	[mg O ₂ /mg s.m.]	0,113	0,109	0,118	0,107	0,102	0,070	0,074	0,073	0,071	0,074
Dawki reagentów w badaniach laboratoryjnych											
CH ₃ COONa	[mg CH ₃ COOH/L]	150,33	150,33	150,33	150,33	150,33	323,79	323,79	323,79	323,79	323,79
KNO ₃	[mg N-NO ₃ /L]	5,00	12,00	19,00	26,00	33,00	5,00	12,00	19,00	26,00	33,00

Tab. 2. Stężenie ortofosforanów w testach laboratoryjnych [mg P-PO₄/L]

		Seria 1																
Strefa reaktora	DP	DN					N					osadnik wtórny						
		0	0,5	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Nr reaktora	1	18,10	26,40	32,81	29,94	31,12	32,02	31,68	34,46	31,38	24,62	13,35	4,82	2,05	1,75	2,01	2,28	2,33
	2	17,65	26,85	31,48	30,02	28,20	28,95	29,74	30,88	29,68	18,57	9,15	2,76	1,49	1,45	1,79	1,96	2,24
	3	17,97	26,44	30,58	29,02	28,20	28,37	28,76	31,80	26,05	14,88	7,61	2,43	1,49	1,47	2,07	2,13	2,39
	4	17,30	27,00	32,98	29,83	28,50	26,63	26,38	27,62	26,93	15,03	8,40	2,99	1,64	1,47	1,98	2,18	2,35
	5	16,94	26,81	30,56	27,00	30,58	30,41	29,12	30,54	26,70	17,13	8,74	3,57	1,94	2,09	2,46	2,39	2,95
		Seria 2																
Strefa reaktora	DP	DN					N					osadnik wtórny						
		0	0,5	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	10,5	11,5	12,5	13,5
Nr reaktora	1	29,36	35,19	40,32	38,35	37,64	34,66	34,85	35,56	35,22	33,63	25,09	14,02	4,82	4,09	4,32	5,55	6,53
	2	28,84	33,46	35,28	33,73	33,54	33,89	34,04	31,80	31,65	31,46	23,20	10,97	4,37	3,72	3,89	4,92	5,87
	3	28,14	34,06	34,12	32,92	30,62	29,06	31,65	31,01	31,57	27,04	16,47	6,49	3,87	3,21	3,36	4,67	5,57
	4	27,13	33,80	30,39	29,77	32,02	26,25	27,90	29,34	29,34	24,06	12,97	5,46	3,19	2,78	3,04	4,26	5,40
	5	28,80	32,25	32,00	31,12	30,99	28,03	30,28	29,08	29,51	22,02	12,11	5,14	2,86	2,63	2,93	4,47	5,42

największą szybkość uwalniania (-) ortofosforanów w ciągu pierwszej godziny prowadzenia procesu i zużycie około połowy dostępnych w ściekach lotnych kwasów tłuszczowych. W drugiej godzinie pobór lotnych kwasów tłuszczowych był już niewielki, wystąpiło zahamowanie uwalniania ortofosforanów i rozpoczął się powolny ich pobór.

W strefie anoksydacyjnej dodanie różnych dawek azotanów nie miało wyraźnego wpływu na proces i obserwowano zarówno uwalnianie (-) jak i pobór (+) ortofosforanów.

W strefie tlenowej stabilizował się pobór (+) ortofosforanów. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono dla tej strefy wykresy zależności szybkości uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w przedziałach kontrolnych od wartości

wskaźnika $N-NO_3/P$, przedstawione na rysunkach 4 i 6. Wysoka szybkość poboru (+) ortofosforanów wystąpiła po pierwszej godzinie w serii 1 i po dwóch godzinach w serii 2. Maksymalna szybkość procesu osiągnęła wartość $v=3,171 \text{ mg P-PO}_4/\text{mg s.m.} \times \text{h}$ dla $N-NO_3/P=0,81 \text{ mg N-NO}_3/\text{mg P}$.

Profile stężenia ortofosforanów w trakcie prowadzonych badań w poszczególnych reaktorach wykorzystano do wyznaczenia okresów intensywnego poboru (+) ortofosforanów i obliczenia szybkości procesu w tych okresach (tabela 5). Analiza wyników przedstawiona na rysunkach 7 i 8 wykazała, że wzrost wartości wskaźnika $N-NO_3/P$ powyżej $0,5 \text{ mg N-NO}_3/\text{mg P}$ powodował nieznaczne obniżenie szybkości intensywnego poboru ortofosforanów w warunkach tlenowych.

Tab. 3. Stężenie LKT w testach laboratoryjnych [$\text{mg CH}_3\text{COOH/L}$]

Seria 1													
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	114,0	102,0	78,0	66,0	60,0	54,0	42,0	36,0	30,0	24,0	18,0	12,0
	2	108,0	96,0	72,0	66,0	60,0	48,0	42,0	30,0	24,0	24,0	18,0	12,0
	3	108,0	102,0	78,0	66,0	54,0	54,0	36,0	30,0	24,0	18,0	12,0	12,0
	4	114,0	96,0	72,0	60,0	54,0	48,0	36,0	24,0	18,0	12,0	12,0	12,0
	5	114,0	96,0	72,0	60,0	48,0	42,0	30,0	24,0	18,0	12,0	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	10,5	13,5	
Nr reaktora	1	252,0	192,0	126,0	108,0	96,0	84,0	72,0	54,0	36,0	30,0	12,0	12,0
	2	252,0	192,0	132,0	108,0	96,0	84,0	66,0	48,0	36,0	24,0	12,0	12,0
	3	246,0	186,0	132,0	102,0	90,0	78,0	66,0	36,0	24,0	24,0	12,0	12,0
	4	252,0	186,0	126,0	102,0	90,0	78,0	60,0	36,0	30,0	30,0	18,0	12,0
	5	246,0	186,0	126,0	102,0	90,0	78,0	54,0	30,0	30,0	24,0	12,0	12,0

Tab. 4. Szybkość uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w procesie biologicznego oczyszczania ścieków [$\text{mg P-PO}_4/\text{mg s.m.} \times \text{h}$]

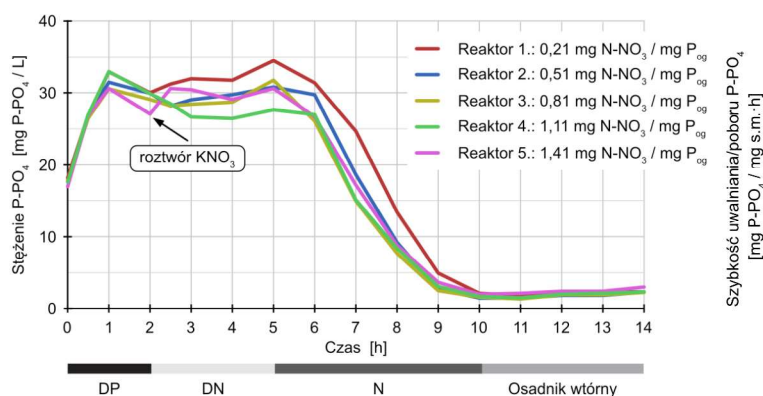
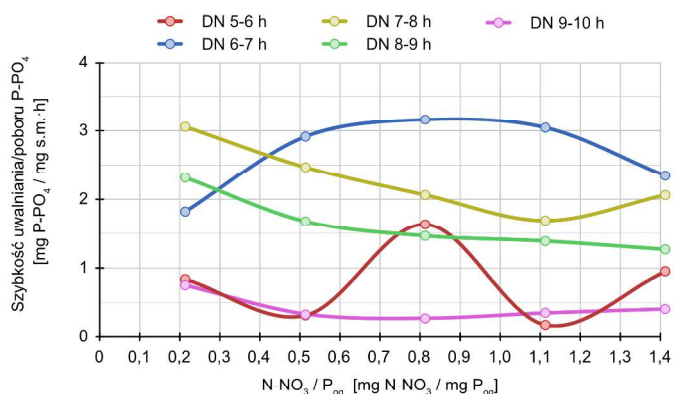
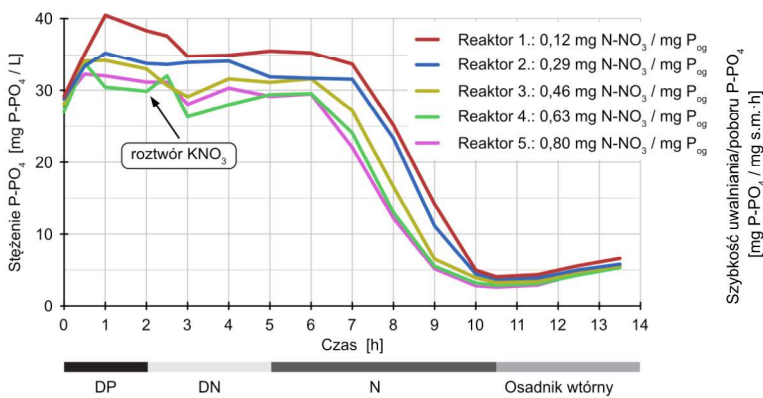
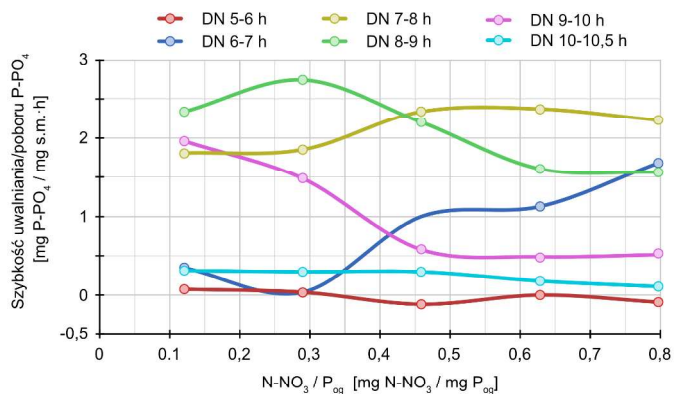
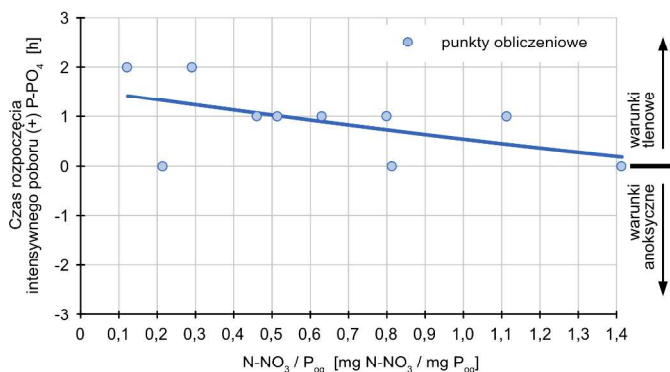
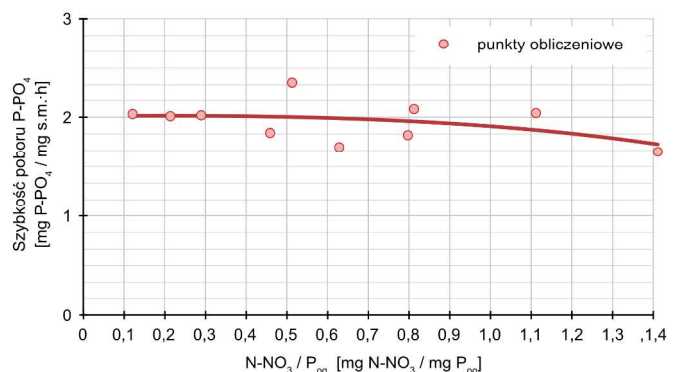
Seria 1																	
Strefa reaktora	DP			DN					N					osadnik wtórny			
Czas [h]	0,5	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Nr reaktora	1	-4,506	-1,741	0,780	-0,640	-0,245	0,093	-0,757	0,838	1,834	3,056	2,317	0,751	0,082	-0,070	-0,076	-0,012
	2	-4,838	-1,218	0,383	0,958	-0,197	-0,209	-0,299	0,316	2,921	2,475	1,680	0,333	0,011	-0,090	-0,045	-0,073
	3	-4,808	-1,175	0,444	0,463	-0,049	-0,110	-0,864	1,631	3,171	2,063	1,467	0,268	0,006	-0,170	-0,018	-0,073
	4	-4,966	-1,533	0,808	0,681	0,478	0,066	-0,319	0,176	3,049	1,698	1,384	0,346	0,044	-0,132	-0,049	-0,044
	5	-4,843	-0,921	0,874	-1,758	0,042	0,316	-0,347	0,942	2,348	2,058	1,269	0,400	-0,037	-0,089	0,016	-0,137
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	10,5	11,5	12,5	13,5	
Nr reaktora	1	-2,473	-1,086	0,418	0,301	0,632	-0,041	-0,150	0,073	0,336	1,809	2,345	1,950	0,309	-0,050	-0,259	-0,209
	2	-2,066	-0,408	0,347	0,085	-0,077	-0,034	0,500	0,034	0,043	1,850	2,739	1,480	0,288	-0,038	-0,231	-0,211
	3	-2,614	-0,014	0,265	1,013	0,346	-0,573	0,142	-0,123	0,999	2,335	2,202	0,578	0,294	-0,033	-0,289	-0,199
	4	-2,851	0,729	0,133	-0,963	1,233	-0,353	-0,307	-0,001	1,128	2,370	1,604	0,486	0,174	-0,055	-0,261	-0,243
	5	-1,549	0,058	0,197	0,058	0,664	-0,505	0,269	-0,096	1,679	2,222	1,563	0,510	0,106	-0,067	-0,346	-0,212

Tab. 5. Wpływ $N-NO_3/P$ w strefie DN na średnią szybkość procesu w okresie intensywnego poboru ortofosforanów

Seria 1 + 2									
Nr serii	Nr reaktora	$N-NO_3/P$ [$\text{mg N-NO}_3/\text{mg P}$]	Okres intensywnego poboru $P-PO_4$ między godzinami		Czas trwania intensywnego poboru $P-PO_4$ t [h]	Stężenie $P-PO_4$		Stężenie s.m. osadu X [mg/L]	Szybkość v [$\text{mg P-PO}_4/\text{mg s.m.} \times \text{h}$]
			początek [h]	koniec [h]		początkowe [mg P/L]	końcowe [mg P/L]		
3	1	0,21	5	9	4	34,46	4,82	3,685	2,011
	2	0,51	6	9	3	29,68	2,76	3,805	2,359
	3	0,81	5	9	4	31,80	2,43	3,525	2,083
	4	1,11	6	9	3	26,93	2,99	3,905	2,044
	5	1,41	5	9	4	30,54	3,57	4,075	1,654
4	1	0,12	7	10	3	33,63	4,82	4,720	2,035
	2	0,29	7	10	3	31,46	4,37	4,465	2,023
	3	0,46	6	9	3	31,57	6,49	4,530	1,845
	4	0,63	6	9	3	29,34	5,46	4,680	1,701
	5	0,80	6	9	3	29,51	5,14	4,460	1,821

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	BZT ₅	LKT	P _{og}	P-PO ₄	ChZT	BZT ₅	LKT	P _{og}	P-PO ₄	
Jednostka	[mg O ₂ /L]	[mg O ₂ /L]	[mg CH ₃ COOH/L]	[mg P/L]	[mg P-PO ₄ /L]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
Seria 1											
Nr reaktora	1	82,28	50,00	18,00	2,18	2,05	90,12	91,67	91,44	90,67	91,06
	2	77,44	40,00	18,00	1,68	1,49	90,70	93,33	91,44	92,81	93,50
	3	62,92	40,00	12,00	1,68	1,49	92,44	93,33	94,29	92,81	93,50
	4	58,08	40,00	12,00	1,71	1,64	93,02	93,33	94,29	92,68	92,84
	5	58,08	40,00	12,00	2,05	1,94	93,02	93,33	94,29	91,23	91,53
Seria 2											
Nr reaktora	1	43,92	25,00	12,0	4,15	4,09	93,38	94,32	96,77	89,95	87,95
	2	73,20	30,00	12,0	4,44	3,72	88,97	93,18	96,77	89,25	89,02
	3	63,44	25,00	12,0	3,51	3,21	90,44	94,32	96,77	91,50	90,54
	4	53,68	20,00	18,0	3,42	2,78	91,91	95,45	95,16	91,72	91,81
	5	82,96	35,00	12,0	3,01	2,63	87,50	92,05	96,77	92,71	92,25


 Rys. 3. Wpływ N-NO₃/P w strefie DN na zmiany stężenia ortofosforanów w ściekach (seria 1.) [20]

 Rys. 4. Wpływ N-NO₃/P w strefie DN na szybkość uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w przedziałach kontrolnych procesu oczyszczania ścieków (seria 1.) [20]

 Rys. 5. Wpływ N-NO₃/P w strefie DN na zmiany stężenia ortofosforanów w ściekach (seria 2.) [20]

 Rys. 6. Wpływ N-NO₃/P w strefie DN na szybkość uwalniania (-) i poboru (+) ortofosforanów w przedziałach kontrolnych procesu oczyszczania ścieków (seria 2.) [20]

 Rys. 7. Wpływ N-NO₃/P w strefie DN na rozpoczęcie intensywnego poboru (+) ortofosforanów w warunkach tlenowych [20]

 Rys. 8. Wpływ N-NO₃/P na średnią szybkość procesu w okresie intensywnego poboru (+) ortofosforanów [20]

Efektywność usuwania zanieczyszczeń w reaktorach laboratoryjnych podano w tabeli 6. Stwierdzono, że efektywność usuwania ChZT, BZT₅ i LKT nie zależy od wartości wskaźnika N-NO₃/P.

Po biologicznym oczyszczeniu ścieków w reaktorach laboratoryjnych prowadzono proces sedymentacji mieszaniny ścieków i osadu czynnego w lejach Imhoffa. W drugiej godzinie sedymentacji stwierdzono wzrost stężenia ortofosforanów w ściekach biologicznie oczyszczonych, świadczący o ich wtórnym uwalnianiu z osadów.

6. Podsumowanie

Wpływ stężenia azotanów w strefie anoksydacyjnej na proces defosfatacji badano w zakresie wartości wskaźnika N-NO₃/P w zakresie 0,12 ÷ 1,41 mg N-NO₃/mg P i dla stałej wartości wskaźnika LKT/P=9,00 mg O₂/mg P. W wyniku badań stwierdzono:

- W warunkach anoksydacyjnych występowało zarówno uwalnianie (-) jak i pobór (+) ortofosforanów. Wartość wskaźnika N-NO₃/P nie miała wyraźnego wpływu na proces.
- W warunkach tlenowych pobór ortofosforanów zależał w małym stopniu od wartości wskaźnika N-NO₃/P. Wzrost wartości tego wskaźnika powyżej 0,50 mg N-NO₃/mg P spowodował nieznaczne obniżenie średniej szybkości tego procesu.
- Efektywność usuwania ChZT, BZT₅ i LKT nie zależała od wartości wskaźnika N-NO₃/P.

Głównymi wyznacznikami stosowanym do określania efektywnego biologicznego usuwania fosforu (EPBR) ze ścieków są zależności które występują pomiędzy zawartością dostępnych dla procesu związków węgla BZT₅, ChZT i LKT a stężeniem fosforu czy azotu ogólnego w dopływie ścieków do oczyszczalni biologicznej. Najczęściej używanym przez technologów oczyszczalni jest wartość wskaźnika ChZT/P, czyli stosunek pomiędzy zawartością ChZT i stężeniem fosforu ogólnego w dopływie do reaktora. Tak samo istotne są warunki prowadzenia procesu na przykład: temperatura, obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, wiek osadu, stężenie tlenu w komorze nityfikacji czy stopień recyrkulacji wewnętrznej i zewnętrznej. Stosowanie coraz bardziej zaawansowanych metod kontroli pracy reaktora biologicznego z wykorzystaniem sond do pomiaru nie tylko stężenia tlenu ale również amoniaku i azotanów umożliwia optymalizację zachodzących procesów. Szczególnie w zakresie utrzymywania właściwego stężenia tlenu w komorze tlenowej oraz w zakresie prowadzenia recyrkulacji wewnętrznej. Z punktu widzenia optymalizacji i podwyższenia efektywności biologicznego usuwania fosforu ze ścieków, czynnikiem który może intensyfikować proces jest stężenie azotanów w strefie anoksydacyjnej, których wartość i zależy od stężenia azotanów w komorze nityfikacji oraz stopnia recyrkulacji mieszaniny osadu czynnego i ścieków do komory anoksydacyjnej (pompowo prowadzona recyrkulacja wewnętrzna z nityfikacji do denityfikacji).

Badanie przeprowadzone na ściekach i osadzie czynnym z pracującej komunalnej oczyszczalni ścieków dla stałej wartości wskaźnika LKT/P=9,00 mg O₂/mg P w dopływie do komory defosfatacji i zmiennych wartości wskaźnika N-NO₃/P w strefie anoksydacyjnej w zakresie 0,12 ÷ 1,41 mg N-NO₃/mg P

nie wykazało większego wpływu na proces biologicznego usuwania fosforu ze ścieków.

Literatura

- [1] Fuhs G.W., Chen M., Phosphate Removal in the Activated Sludge Process, *Microbial Ecology*, 1975, s. 2 - 119.
- [2] Henze M., Harremoës P., la Cour Jansen J., Arvin E., Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne, Kielce, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach, 2000.
- [3] Barnard L.J., Osadniki wtórne w biologicznym usuwaniu związków biogenych, *Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków. Materiały seminarium szkoleniowego*, Kraków, LEM PROJEKT s.c., 28-29.06.2000, s. 171 - 190.
- [4] Barnard L.J., Biologiczne usuwanie fosforu, *Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej*, Kraków, 16 - 18.06.1997., s. 4.1 - 4.18.
- [5] Gruszecka K., Jaroszyński T., Dymaczewski Z., Wpływ fermentacji osadu wstępnego na efektywność biologicznego usuwania fosforu na podstawie wstępnych badań w oczyszczalni pilotowej w Poznaniu, *Rozwój technologii w ochronie wód. III Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna Międzyzdroje*, Szczecin, PZITS Oddział w Szczecinie, 23 - 25.06.1999, s. 211 - 224.
- [6] Malej J., Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem cyrkulacyjnych komór osadu czynnego - wybrane zagadnienia technologiczne, Poznań, PZITS Oddział w Poznaniu, 1999.
- [7] Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, *Praca zbiorowa pod redakcją J. Dojlido*, Warszawa, Arkady, 1999.
- [8] Lee D.S., Jeon C.O., Park J.M., Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system, *Water Res.* 2001, 35, s. 3968 - 3976.
- [9] Meinhold J., Arnold E., Isaacs S., Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge, *Water Res.*, 1999, 33, s. 1871 - 1883.
- [10] Oleszkiewicz J.A., Biologiczne usuwanie azotu, *Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej*, Kraków, 16 - 18.06.1997, s. 3.1 - 3.37.
- [11] Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L., *Usuwanie związków biogenych ze ścieków miejskich*, Warszawa, Instytut Ochrony Środowiska, 1992.
- [12] Klaczyński E., Komorowska M., Majcherek H., *Rola sedymentacji wtórnej w procesie biologicznego oczyszczania ścieków*, *Gaz, woda i technika sanitarna*, 2003, 7 - 8, s. 260 - 263.
- [13] Bever J., Stein A., Teichmann H., *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*, Bydgoszcz, Projprzem – Eko, 1997.
- [14] Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady, Warszawa, 1999.
- [15] Bernacka J., Kurbiel J., Królikowski W., *Usuwanie substancji biogenych metodą biologiczną. Wytyczne technologiczne projektowania procesów usuwania ze ścieków substancji biogenych metodą biologiczną. Podstawy i zasady procesów*, Warszawa, Biuro Projektów Gospodarki Wodno – Ściekowej PROSAN, 1990.
- [16] Nowicka K., High nutrient removal with the Thre – Sludge Sewage Treatment System – pilot plant result and effect of nitrate on the phosphorus removal. Department of Environmental Technology, Wageningen Agricultural University, October, 1994.
- [17] Barnard L. J., Zintegrowane usuwanie azotu i fosforu, *Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej*, Kraków 16 - 18.06.1997., s. 5.1 - 5.18.
- [18] Klimiuk E., *Kinetyka przemian związków azotu i fosforu w osadzie czynnym w warunkach beztlenowo – tlenowych*, rozprawa habilitacyjna, Olsztyn, Wydawnictwo Akademii Rolniczo-Technicznej, 1998.
- [19] Barnard L.J., *Biologiczne usuwanie fosforu, Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej*, Kraków, 16 - 18.06.1997., s. 4.1 - 4.18.
- [20] Klaczyński E., *Komunalne oczyszczalnie ścieków. Podstawy projektowania i eksploatacji*, Envirotech, Poznań 2016.
- [21] Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, *Praca zbiorowa pod redakcją J. Dojlido*, Warszawa, Arkady, 1999.

dr Eugeniusz Klaczyński

dyrektor ds. kontraktów, Envirotech Sp. z o.o. w Poznaniu