

Stanisław Krzanowski, Andrzej Wałęga

**WPLYW WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH
ŚCIEKÓW Z PRZEMYSŁU CUKIERNICZEGO
NA AKTYWNOŚĆ OSADU CZYNNEGO
I EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZWIĄZKÓW AZOTU**

***THE EFFECT OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF
SUGAR INDUSTRY WASTES ON ACTIVITY
OF ACTIVATED SLUDGE AND EFFICIENCY
OF NITROGEN COMPOUND REMOVAL***

Streszczenie

Celem artykułu jest rozpoznanie właściwości fizykochemicznych ścieków z przemysłu cukierniczego pod kątem ich podatności na procesy biologicznego oczyszczania, a głównie usuwania związków azotu.

Przedmiotowe badania prowadzono w skali laboratoryjnej, wykorzystując ciąg technologiczny, składający się z komory beztlenowej, gdzie realizowany był proces denitryfikacji i napowietrzanego zbiornika, w którym zachodził proces nityfikacji z wbudowanym współśrodkowo osadnikiem wtórnym.

Przeprowadzone badania wykazały, że skład analizowanych ścieków cukierniczych był zmienny w czasie i uzależniony od prowadzonego w zakładzie procesu produkcyjnego. Wykazano również, że analizowane ścieki są podatne na rozkład biologiczny, gdyż zawierają znaczny udział (92% całkowitego ChZT) substancji organicznej ulegającej biodegradacji. Utrzymywanie długiego wieku osadu (średnio 17 d) spowodowało ustabilizowanie się osadu, na co wskazywała niska wartość testu OUR równa $7,77 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Z powodu okresowych szczytowych obciążeń osadu ładunkiem azotu amonowego proces nityfikacji przebiegał niestabilnie (średnia szybkość nityfikacji wynosiła $0,67 \text{ mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Średnia szybkość denitryfikacji wynosiła $0,52 \text{ mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Słowa kluczowe: ścieki cukiernicze, nityfikacja, denitryfikacja, testy porcjowe

Summary

Biological methods have always played an important role in sludge treatment technology. Biological treatment may be conducted in various ways, in many cases as activated sludge method. Currently the processes and factors affecting efficient elimination of pollutants from municipal wastes have been relatively well identified. On the other hand the situation is different for industrial sludges. Efficiency of industrial sludge treatment plant depends mainly on physicochemical properties of sludge inflowing from individual enterprises.

The work aimed at identification of sugar industry waste composition in view of its susceptibility to the processes of biological treatment, mainly removal of nitrogen compounds.

The subject research was conducted in a laboratory model of bioreactor composed of an anoxic chamber where the denitrification process was conducted and aerated tank with a built-in secondary settlement tank in which nitrification process was taking place. Analyzed were sugar-mill wastes supplied from a factory and sewage treated in the analyzed model. Conditions in both chambers of the model treatment plant were monitored during the investigations. Activity of the activated sludge and the course of nitrification and denitrification processes were determined using OUR, AUR and NUR tests.

The analyses have revealed that sugar wastes composition is variable in time and dependant on the production process realized in the factory. The variability may negatively affect the future treatment plant operation, particularly the course of nitrification process. It has been also demonstrated that the analyzed sewages are susceptible to biological decomposition because they contain a considerable proportion of organic substance undergoing biodegradation (92% of the total COD). A considerable content of the degradable substance in raw sewage is advantageous for the proper course of denitrification process. Problems with proper course of nitrification process, caused mainly by the composition of inflowing sewage, were observed during the experiment. Periodical presence of surface-active substances and fats in sewage caused a development of thread bacteria and accompanying activated sludge swelling. Maintaining long sludge age (on average 17days) caused the sludge stabilization as has been evidenced by low value of OUR test equaling $7.77 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Due to periodical maximum loading of the sludge by ammonium nitrogen, nitrification process was unstable (mean nitrification rate was $0.67 \text{ mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) whereas maintaining long sludge age and high oxygen concentration in the aerated tank might be the cause of low nitrification rate ($0.52 \text{ mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) and small participation of denitrifying bacteria in the system (19% of all microorganism populations). Despite these operational problems a satisfactory reduction of ammonium nitrogen (61%) and total nitrogen (64.8%) from the sewage was obtained.

Key words: sugar-mill wastes, nitrification, denitrification, portion tests

WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich kilkadziesiąt lat nastąpił wyraźny postęp w rozpoznaniu procesów warunkujących skuteczną redukcję zanieczyszczeń biogenych ze ścieków komunalnych. Wpływ na to miały zmiany uregulowań

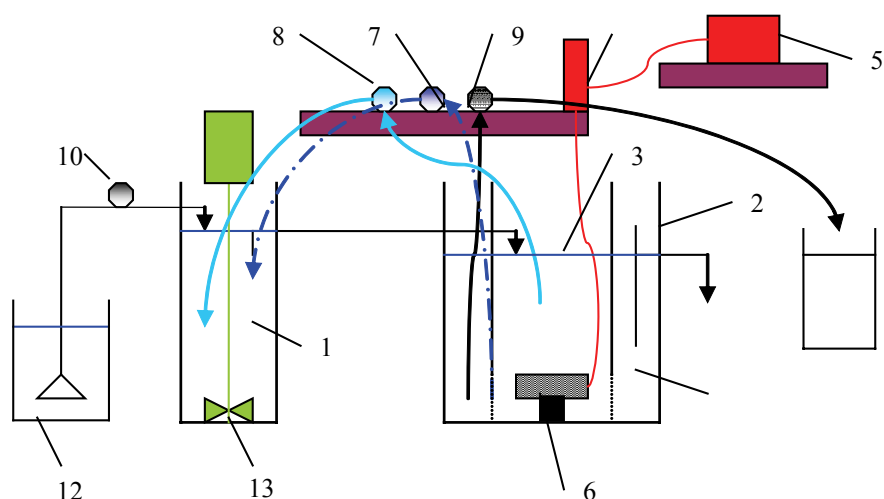
prawnych dotyczące poziomu tych zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach. Obok amonifikacji, nityfikacji i denityfikacji dysymilacyjnej, określanych mianem przemian klasycznych, odkryto nowe procesy umożliwiające w sposób alternatywny usuwanie głównie związków azotu ze ścieków. Do procesów tych należy zaliczyć: asymilacyjną redukcję azotanów, anaerobowe utlenianie amoniaku (powszechnie nazywane procesem ANAMMOX), tlenową denityfikację, tlenową deamonifikację i simultaniczną nityfikację i denityfikację [Montusiewicz 2002; Podedworna 2002; Szewczyk 2005]. Mało jest jednak doniesień literaturowych odnośnie przebiegu procesów usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłu cukierniczego. Dotychczas w naszym kraju nie zachodziła potrzeba dokładnego rozpoznania charakteru tych ścieków, gdyż ich ilość w ogólnym bilansie oczyszczanych ścieków była niewielka i tym samym nie wpływały one znacząco na przebieg procesów biologicznych w oczyszczalniach. Obecnie jednak można spotkać się w kraju z sytuacją, gdzie ścieki odprowadzane z zakładów produkujących wyroby cukiernicze stanowią zdecydowaną większość w stosunku do pozostałych rodzajów ścieków trafiających do kanalizacji. W przypadku, gdy ścieki takie trafią do oczyszczalni komunalnej, która nie jest przystosowana do ich oczyszczania mogą wystąpić problemy eksploatacyjne i w konsekwencji trudności w dotrzymaniu wymogów zawartych w pozwoleniu wodno-prawnym udzielonym zakładowi.

Celem pracy jest rozpoznanie składu ścieków z zakładu przemysłu cukierniczego pod kątem ich podatności na proces biologicznego oczyszczania, a głównie na aktywność osadu czynnego i przebieg procesów usuwania azotu ogólnego.

METODYKA BADAŃ

Stanowisko badawcze. Badania technologiczne nad oczyszczaniem przedmiotowych ścieków prowadzono w warunkach laboratoryjnych, wykorzystując ciąg technologiczny stanowiący jednostopniowy reaktor biologiczny z osadem czynnym, przystosowany do zwiększonego usuwania związków azotu ze ścieków – rysunek 1. W skład ciągu technologicznego wchodziły następujące elementy: zbiornik sedymentacji wstępnej (\varnothing 400 mm, o objętości 120 dm³), pełniący dodatkową rolę komory denityfikacji (1) połączony szeregowo z bioreaktorem (2) (\varnothing 650 mm, o objętości 210 dm³). Bioreaktor składał się z dwóch współśrodkowo umieszczonych komór: wewnętrznej – spełniającej rolę komory napowietrzania (3), w której zachodził proces nityfikacji azotu amonowego i mineralizacji substancji organicznej oraz zewnętrznej – spełniającej rolę osadnika wtórnego (4). W dnie komory napowietrzanej wykonano szczeliny, przez które osad czynny przedostawał się do osadnika wtórnego. Podstawą prawidłowego funkcjonowania przyjętego układu było dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu zawartego w powietrzu do komory napowietrzania. Realizowano to

poprzez dostarczanie sprężonego powietrza za pomocą sprężarki typu HIBLOW HP-60 (5) do dyfuzora membranowego (6), umieszczonego w dnie komory wewnętrznej. Recyrkulację zewnętrzną (7) i wewnętrzną (8) osadu realizowano z wykorzystaniem pompki perystaltycznych typu PER-R 0601. Dzięki zainstalowanym pokrętkom regulacyjnym przy każdej z pompki możliwa była regulacja ilości recyrkulowanego osadu w zależności od warunków panujących w układzie. Powstający w układzie osad nadmierny, które tworzyły między innymi osłabione lub obumarłe komórki bakteryjne oraz nadmiar rozwijających się mikroorganizmów został odprowadzony poza układ za pomocą podobnej pompki perystaltycznej (9) jakiego stosowano do recyrkulacji osadu.



Rysunek 1. Schemat modelu laboratoryjnego reaktora do oczyszczania ścieków cukierniczych: 1 – zbiornik wstępnej sedymentacji, 2 – bioreaktor, 3 – komora napowietrzania, 4 – osadnik wtórny, 5 – sprężarka, 6 – dyfuzor membranowy, 7 – pompka perystaltyczna na ciągu recyrkulacji zewnętrznej, 8 – pompka perystaltyczna na ciągu recyrkulacji wewnętrznej, 9 – pompka perystaltyczna osadu nadmiernego, 10 – pompka perystaltyczna ścieków surowych, 11 – rotometr, 12 – zbiornik ścieków surowych, 13 – mieszadło

Figure 1. Design of laboratory reactor model for sugar-mill waste treatment:

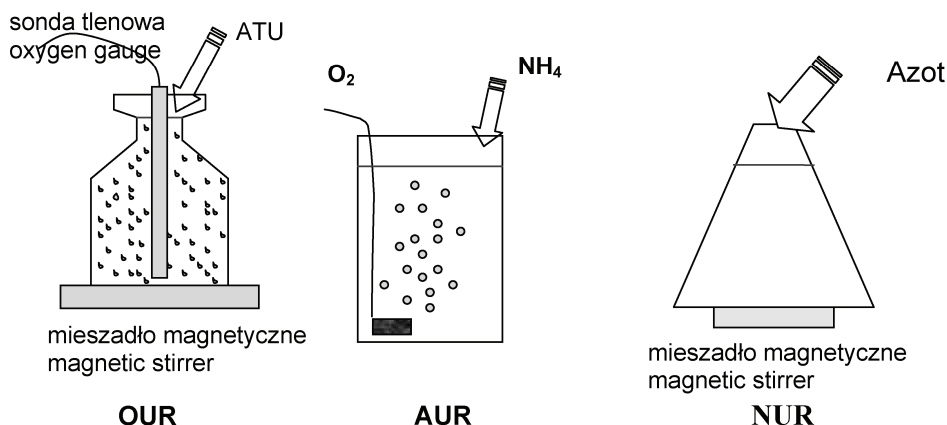
1 – primary sedimentation tank, 2 – bioreactor, 3 – aeration tank, 4 – secondary tank, 5 – compressor, 6 – membrane diffuser, 7 – peristaltic pump on external recirculation of line, 8 – peristaltic pump on inside recirculation of line, 9 – peristaltic pump of excessive sludge, 10 – peristaltic pump of raw sewages, 11 – rotameter, 12 – tank of raw sewages, 13 – stirrer

Zakres i metodyka badań laboratoryjnych. Badania laboratoryjne obejmowały analizy fizykochemiczne i mikrobiologiczne ścieków i osadów po kolejnych stopniach oczyszczania. Próbkę ścieków do badań fizykochemicznych pobierane były w następujących punktach: ścieki surowe z pojemników, w których były dostarczane z zakładu cukierniczego, zbiornika wstępnej sedymentacji i z odpływu po osadniku wtórnym. W ramach analizy fizykochemicznej badano następujące wskaźniki zanieczyszczeń: zawiesinę ogólną, odczyn – pH, zasadowość, BZT₅, ChZT_{Cr}, azot – amonowy, azotanowy i ogólny oraz fosfor ogólny. Zawiesinę ogólną oznaczano metodą wagową, zasadowość określano względem metylooranżu, odczyn – pH mierzono pH/tlenomierzem typu CPO – 401 zaopatrzoną w elektrodę typu EPS-1, BZT₅ – na podstawie pomierzonego stężenia tlenu metodą Winklera bezpośrednio po poborze próby i po 5 dobach inkubacji, ChZT_{Cr}, związki azotu i fosfor ogólny za pomocą testów kuwetowych z użyciem spektrofotometru typu Spectro3 Photometer firmy AQUANAL. W celu ustalenia podatności ścieków cukierniczych na biologiczne oczyszczanie określono zawartość ChZT w ściekach surowych po przefiltrowaniu oraz proporcje pomiędzy ilością substancji organicznej a koncentracją związków azotu [Barnard, Oleszkiwiecz 2000]. Wszystkie analizy chemiczne ścieków wykonywano na próbach niesączonych. W trakcie prowadzonych badań dokonywano pomiarów: stężenia suchej masy osadu czynnego w komorze napowietrzania, osadu recykulowanego z osadnika wtórnego i osadu nadmiernego metodą wagową oraz indeksu objętościowego osadu w leju Imhoffa. Pomiary fizykochemiczne ścieków i osadów wykonywano z częstotliwością pięć razy w tygodniu w okresie od listopada 2006 do końca stycznia 2007 r.

W początkowym okresie rozruchu parametry procesu w badanym układzie kontrolowane były dwa razy w ciągu doby, a po wpracowaniu się osadu czynnego jeden raz na dobę. Badania te obejmowały pomiar następujących parametrów ścieków: temperatury, stężenia tlenu rozpuszczonego, odczynu – pH i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego w zbiorniku wstępnym i w komorze napowietrzania. Wszystkie pomiary wykonywano pH/tlenomierzem typu CPX wyposażonym w odpowiednie sondy pomiarowe: tlenową – typ COG-1, elektrodę pH – EPS-1 oraz do pomiaru potencjału redox – elektrodę zespoloną platynową PEPT-13. Poza tym prowadzono również pomiar poziomu procesu zachodzącego w komorze napowietrzania za pomocą testów OUR, AUR i NUR – rysunek 2.

Test szybkości poboru tlenu przez osad (OUR) wykonywano raz w tygodniu. Do butelki o objętości 500 ml pobierano 300 ml osadu czynnego z komory napowietrzania i poddawano go kilkugodzinnemu napowietrzaniu. Następnie butelkę z osadem czynnym dopełniano surowymi ściekami stanowiącymi pożywkę dla mikroorganizmów. W mieszaninie osadu i ścieków oznaczano zawartość suchej masy. W celu zatrzymania procesu nityfikacji dodawano do przygotowanej mieszaniny inhibitor nityfikacji w postaci n-allilotiomicznika w ilości 6 g·dm⁻³. Właściwy pomiar szybkości poboru tlenu polegał na pomiarze

za pomocą pH/tlenomierza stężenia tlenu w próbce mieszaniny ścieków i osadu w czasie 10 min. Przez cały czas wykonywania testu zawartość próbki mieszano mieszadłem magnetycznym typu ES 21H. Wynik testu odczytywano z krzywej nachylenia zużycia tlenu i wyrażano w $\text{mgO}_2 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [Kristensen i in. 1992].



Rysunek 2. Schematy przeprowadzania testów porcjowych
Figure 2. Designs of conducted portion tests

Test szybkości nityfikacji (AUR) przeprowadzano na osadzie czynnym pobranym z komory napowietrzania. Przed wykonaniem testu określano zawartość suchej masy osadu. Następnie do próbki osadu o objętości 1 dm^3 dodawano 150 ml 25% roztworu wodorotlenku amonu (NH_4OH) stanowiącego źródło azotu amonowego dla bakterii nityfikacyjnych. Wykonanie testu polegało na pomiarze stężenia azotu azotanowego w osadzie ciągle napowietrzanym w czasie 2 godzin. Częstość poboru prób wynosiła 30 min. Pomiar zawartości azotu azotanowego w osadzie wykonywany był za pomocą testów kuwetowych z użyciem wymienionego wcześniej spektrofotometru. Pomiar wykonywano w próbach niesączonych. Wynik testu odczytywano z krzywej nachylenia stężeń azotu azotanowego i wyrażano w $\text{mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [Kristensen i in. 1992].

Test szybkości denityfikacji (NUR) wykonywano na ściekach pobieranych z komory denityfikacji z dodatkiem ścieków surowych jako źródła łatwo rozkładalnego węgla organicznego w proporcji 1:1. Przed wykonaniem badania określono zawartość suchej masy mieszaniny. Do objętości 1 dm^3 mieszaniny dodawano 0,15 g KNO_3 , stanowiącego źródło azotu azotanowego dla bakterii denityfikacyjnych. W trakcie wykonywania testu stężenie tlenu w badanej próbce nie przekraczało $0,1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Przez cały czas wykonywania badania próbka ścieków była mieszana mieszadłem magnetycznym. Wykonanie testu polegało na pomiarze stężenia azotu azotanowego w ściekach w czasie 2 godzin.

Częstość poboru prób wynosiła 30 min. Pomiar zawartości azotu azotanowego w próbce ścieków przeprowadzono za pomocą podobnej metodyki, jak w przypadku testu AUR. Wynik testu odczytywano z krzywej nachylenia stężeń azotu azotanowego i wyrażano w $\text{mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [Kristensen i in. 1992].

ANALIZA WYNIKÓW

Charakterystyka ścieków cukierniczych. O powodzeniu procesów usuwania azotu na drodze biologicznej decyduje skład dopływających do oczyszczalni ścieków oraz warunki panujące w bioreaktorze. Na etapie projektowania nowych oczyszczalni ścieków jedną z najistotniejszych informacji, jaką musi posiadać projektant jest udział ilościowy poszczególnych frakcji substancji organicznej rozpuszczonej i cząsteczkowej, zarówno rozkładalnej jak i trudno, a nawet niepodlegającej biologicznemu rozkładowi [Mąkinia 1998; Barnard, Oleszkiewicz 2000]. W tabeli 1 przedstawiono średnie, minimalne, maksymalne oraz odchylenia standardowe podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w badanych ściekach surowych, a w tabeli 2 podano udział poszczególnych frakcji substancji organicznej wyrażanej wartością ChZT oraz proporcje pomiędzy zawartością ChZT a azotem ogólnym i fosforem ogólnym. Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, iż zawartość substancji organicznej i zawiesiny ogólnej w ściekach cukierniczych odpowiada przeciętnej koncentracji tych wskaźników w ściekach bytowych [Henze i in. 2002]. W przypadku wymienionych wskaźników zanieczyszczeń widoczna jest ich znaczna zmienność wywołana sposobem realizacji procesu produkcji w zakładzie cukierniczym. Charakteryzuje się ona bowiem występowaniem okresów wzmożonej produkcji wyrobów cukierniczych, jak i przestojów na liniach technologicznych, w czasie których prowadzi się konserwację i płukanie urządzeń ciągu technologicznego. W czasie przestojów występują zrzuty do kanalizacji wewnątrzzakładowej większych ilości wód z płukania urządzeń linii technologicznych, które są obciążone znacznymi ilościami zanieczyszczeń.

Przeciętne stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych wynosiło $82,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ – tabela 1. Również w tym przypadku znaczna zmienność koncentracji tego wskaźnika zanieczyszczeń spowodowana była okresowym płukaniem urządzeń linii produkcyjnej. Z porównania stężeń związków azotu daje się zauważyć, że dominującą formą tego wskaźnika w ściekach była frakcja organiczna, stanowiąca 53% azotu ogólnego. Tak znaczna ilość azotu organicznego jest charakterystyczna dla zakładów z branży spożywczej, gdzie przy produkcji używa się znacznej ilości białek.

Obecność formy amonowej azotu w dowożonych ściekach była spowodowana znacznym udziałem odpływów z wewnątrzzakładowej kanalizacji sanitarnej. Średnia koncentracja azotu amonowego – N_{NH_4} w dowożonych ściekach wynosiła $39,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i wahała się w granicach od 9,61 do $78 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ – tabela 1.

Tak znaczne wahania tej formy azotu mogą powodować utrudnienia w procesie nityfikacji, bowiem bakterie realizujące procesy usuwania azotu amonowego są wrażliwe na duże i nierównomierne stężenia N-NH₄ w ściekach. Udział formy amonowej azotu w azocie ogólnym wyniósł 47%. Jest to wartość nieco niższa niż dla typowych ścieków bytowych odpływających z kanalizacji sanitarnej, która wynosi około 60% [Bever i in. 1997].

Tabela 1. Wartości podstawowych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach cukierniczych
Table 1. Values of basic pollution indices in sugar-mill wastes

Wskaźnik zanieczyszczenia Indicator of pollution	Średnia Average [mg·dm ⁻³]	Minimum Minimum [mg·dm ⁻³]	Maksimum Maximum [mg·dm ⁻³]	Odchylenie standardowe Standard deviation [mg·dm ⁻³]
BZT ₅ BOD ₅	339,3	119,6	807,3	213,0
ChZT COD	640,1	180,0	1500,0	383,4
Zawiesina ogólna Total suspended	345,7	12,4	1940,8	409,7
Azot ogólny Total nitrogen	82,8	44,4	280,0	56,2
Azot amonowy Ammonium nitrogen	39,4	9,6	78,0	14,8
Fosfor ogólny Total phosphorus	3,80	0,3	14,7	3,4

Obecność fosforu ogólnego w ściekach jest w głównej mierze spowodowana stosowaniem detergentów i środków czystości w zakładzie. Stąd też okresowo obserwuje się wzrost koncentracji tego wskaźnika. Średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych wynoszące 3,8 mg·dm⁻³ było na stosunkowo niskim poziomie, nawet jak dla ścieków bytowych.

Jakość ścieków dopływających do komory osadu czynnego ma istotny wpływ na funkcjonowanie systemu, szczególnie dotyczy to usuwania azotu i fosforu. Podstawowym kryterium podziału związków organicznych jest szybkość ich biodegradacji. W tabeli 2 przedstawiono udział poszczególnych frakcji substancji organicznej, wyrażonej przez ChZT, w ściekach cukierniczych. Analizując przedstawione wyniki, można zauważyć, że frakcja rozpuszczona stanowiła 75% całkowitego ChZT (480,1 mgO₂·dm⁻³), co jest wartością zbliżoną do zawartości w ściekach bytowych [Bernat i in. 2003]. Badane ścieki można uznać za podatne na biologiczny rozkład, co może gwarantować wysoką skuteczność redukcji azotu i fosforu w bioreaktorze. Ogólny udział substancji organicznej rozkładalnej wynosi 92% całkowitego ChZT (588,9 mgO₂·dm⁻³) i jest wyższy od spotykanego w ściekach miejskich, który waha się w granicach 75–80% całkowitego ChZT [Mąkinia 1998; Barnard, Oleszkiewicz 2000]. Stosunek ChZT do BZT₅ badanych ścieków wynoszący 1,89 – tabela 2, jest typowy dla ścieków komunalnych. Proporcja pomiędzy zawartością substancji organicznej a azotem

ogólnym również wydaje się korzystna dla zapewnienia wymaganej redukcji azotu ze ścieków. Przeciętny stosunek ChZT/N_{og} wyniósł dla badanych ścieków 7,73 – tabela 2. Jak podaje literatura [Komorowska-Kaufman, Majcherek 2005], wymagane stężenie azotu ogólnego w odpływie poniżej 15 mg·dm⁻³ można osiągnąć, gdy wartość stosunku ChZT/N_{og} jest wyższa od 5,88 latem i 6,13 zimą. Badany układ technologiczny powinien zapewnić stabilne warunki przebiegu procesu denitryfikacji nawet przy wysokich stężeniach azotu ogólnego w dopływie, osiągającego nawet 280,0 mg·dm⁻³, bowiem stosunek BZT₅/N_{og} jest wyższy od 4,0 (wynosi 4,10). Taki stosunek BZT₅/N_{og} zapewnia stabilne i skuteczne usuwanie azotu wykorzystując proces denitryfikacji wstępnej, z wykorzystaniem recyrkulacji wewnętrznej [Stelmach, Malicki 1997]. Korzystnie również przedstawiają się badane ścieki cukiernicze jeśli chodzi o ich podatność na proces biologicznego usuwania fosforu. Wyliczony stosunek ChZT/P równy 168,4 świadczy o obecności wystarczającej ilości substancji organicznej do realizacji procesu biologicznej defosfatacji. Dla przeprowadzenia skutecznej defosfatacji nie zachodzi również potrzeba projektowania dodatkowej strefy beztlenowej, gdyż w samych ściekach surowych jest wystarczająca ilość łatwo rozkładalnych związków organicznych. Świadczy o tym stosunek BZT₅/P równy 83,3 : 1. Barnard [2000] podaje, że w przypadku gdy w ściekach nie zaszła w sposób odpowiedni fermentacja, a więc jest mało łatwo rozkładalnych związków organicznych stosunek ten jest mniejszy od 20 : 1.

Tabela 2. Zawartość poszczególnych frakcji ChZT oraz proporcje pomiędzy zawartością substancji organicznej a azotem i fosforem w ściekach cukierniczych

Table 2. Content of individual COD fractions and proportions between organic substance content and nitrogen and phosphorus in sugar-mill wastes

Frakcje ChZT Fraction of COD	Wartości Values
Rozpuszczona słabo lub nie rozkładalna, mg·dm ⁻³ Soluble slowly or non-biodegradable, mg·dm ⁻³	19,2
Rozpuszczona dobrze i szybko rozkładalna, mg·dm ⁻³ Soluble very and high biodegradable, mg·dm ⁻³	460,9
Cząsteczkowa, mg·dm ⁻³ Particulate, mg·dm ⁻³	160,0
Cząsteczkowa słabo lub nierozkładalna, mg·dm ⁻³ Particulate slowly or non-biodegradable, mg·dm ⁻³	32,0
Cząsteczkowa rozkładalna biologicznie, mg·dm ⁻³ Particulate biodegradable, mg·dm ⁻³	128,0
ChZT/BZT ₅ COD/BOD ₅	1,89
ChZT/N _{og} COD/N _{tot}	7,73
ChZT/P _{og} COD/P _{tot}	168,4

Warunki panujące w bioreaktorze. Podstawą poprawnej i skutecznej pracy oczyszczalni ścieków jest wytworzenie się optymalnych warunków w bioreaktorze, umożliwiających rozwój pożądaných grup mikroorganizmów redukujących zanieczyszczenia zawarte w doprowadzanych ściekach. Powszechnie przyjmuje się, że denitryfikacja zachodzi w warunkach niskiego stężenia tlenu ($S_{O_2} \leq 0,5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$), a źródłem tlenu dla bakterii są azotany lub w szczególnych przypadkach azotyny [Szewczyk 2005]. Średnie stężenie tlenu w komorze denitryfikacji równe $0,11 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ było optymalne dla przebiegu tego procesu. W jednym przypadku w wyniku okresowego napowietrzania komory denitryfikacji w celu wyeliminowania zagniwania ścieków stężenie tlenu wzrosło do poziomu $0,88 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. W komorze denitryfikacji ustabilizowały się warunki beztlenowe i niedotlenione, o czym świadczą wartości potencjału ox-redox. Przez cały okres badań wartość potencjału utrzymywała się poniżej 0 mV (wyjątek stanowił rozruch procesu oczyszczania, kiedy dodatnie wartości tego parametru w komorze denitryfikacji świadczyły o panujących tam warunkach tlenowych). Przeciętna temperatura ścieków w komorze denitryfikacji wynosiła $16,35^\circ\text{C}$, przy wahaniach od $13,3$ do $18,1^\circ\text{C}$. Jest to zakres optymalnego przebiegu procesu denitryfikacji.

Tabela 3. Parametry technologiczne panujące w komorze napowietrzania
Table 3. Technological parameters in aeration tank

Parametr Parameter	Ilość pomiarów Number of measures	Średnia Average	Mediana Median	Minimum Minimum	Maksimum Maximum
Potencjał ox-redox, Mv Oxydation and reduction potential, mV	124	236,3	256,6	25,06	438,50
Stężenie tlenu, $\text{mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ Concentration of oxygen, $\text{mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$	140	5,3	5,0	0,12	8,48
Odczyn – pH, Reaction	140			7,43	9,73
Temperatura ścieków, $^\circ\text{C}$ Temperature of sewage, $^\circ\text{C}$	139	16,0	16,2	12,50	17,50
Temperatura powietrza, $^\circ\text{C}$ Temperature of air, $^\circ\text{C}$	133	16,7	17,1	12,50	19,10
$X_{s_{mo}}$, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	7	108,7	100,0	2,40	228,00
X_{sm} , $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	53	189,9	153,0	0,80	570,00
IO, $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	47	571,1	98,0	1,3	4065,0
WO, d	32	17,0	7,0	0,27	93,20
OŁ, $\text{kgBZT}_5 \cdot \text{kg sm}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	26	0,528	0,14	0,024	4,82

$X_{s_{mo}}$ – stężenie suchej masy organicznej /concentration of organics sludge/, X_{sm} – stężenie suchej masy osadu /concentration of sludge/, IO – indeks osadu /index of sludge/, WO – wiek osadu /sludge of age/, OŁ – obciążenie osadu substancją organiczną /organic loading of activated sludge/

W komorze napowietrzania (nityfikacji) panowały warunki tlenowe (średnia wartość potencjału ox-redox wynosiła +236,3 mV). Stężenie tlenu utrzymywało się na poziomie od 0,12 do 8,48 mgO₂·dm⁻³, przy średniej 5,3 mgO₂·dm⁻³. Na uwagę zasługuje minimalna wartość stężenia tlenu równa 0,12 mgO₂·dm⁻³. Niskie stężenie tlenu występowało mimo znacznej ilości doprowadzanego powietrza. Jednak z uwagi na silne pienienie się zawartości komory napowietrzania (spowodowane obecnością w ściekach substancji powierzchniowo czynnych i detergentów), pęcherzyki powietrza były wynoszone na powierzchnię zwierciadła ścieków w komorze, co nie powodowało wzbogacania w tlen osadu czynnego.

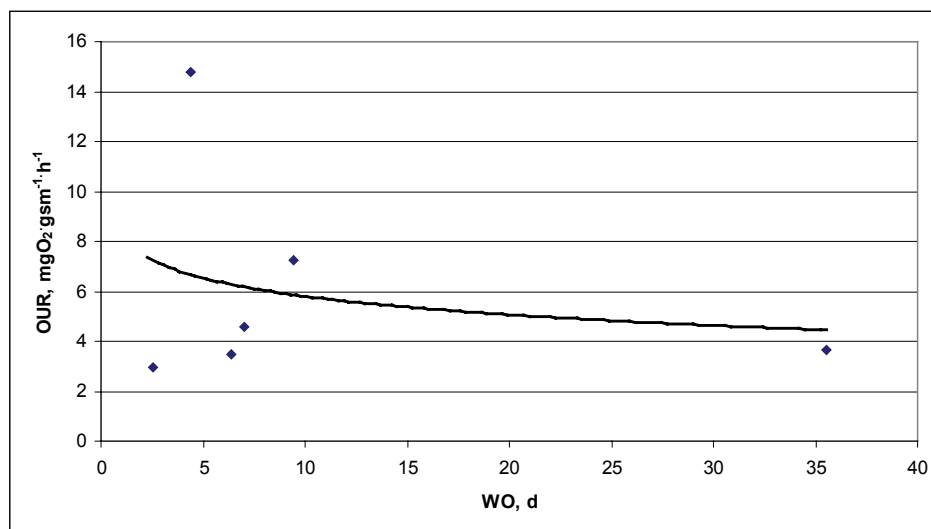
W przypadku badanego układu średnie stężenie suchej masy osadu wynosiło 189,9 mg·dm⁻³, co jest wartością stosunkowo niewielką w porównaniu do danych z oczyszczalni pracujących w technologii osadu czynnego, jednak pod koniec okresu badań stężenie suchej masy osadu wzrosło do wartości 570,0 mg·dm⁻³. Stosunkowo niewielka zawartość suchej masy osadu była wynikiem długiego okresu wpracowywania się osadu z uwagi na charakter poddawanych oczyszczaniu ścieków. Średnie stężenie suchej masy organicznej, wynoszące 108,7 mg·dm⁻³, stanowiło ponad 57% suchej masy całkowitej. Jest to typowy procentowy udział mikroorganizmów w osadzie czynnym. Buraczewski [1994], za Rudolfsem podaje, że typowy osad czynny zawiera 60-80% suchej masy organicznej w całkowitej suchej masie. Indeks osadu jest bardzo ważnym wskaźnikiem mówiącym o zdolności osadu do sedymentacji. Jak podaje literatura [Kalisz 1978], indeks osadu charakteryzującego się dobrymi zdolnościami do sedymentacji powinien wynosić poniżej 100 ml·g⁻¹. Wyższe wartości indeksu wskazują na zjawisko puchnięcia osadu. Osad spuchnięty ma dużą objętość, źle sedymentuje i w związku z tym często trafia do odpływu z osadników wtórnych, zmniejszając tym samym końcowy efekt oczyszczania ścieków. W osadzie wtórnym powstającym w czasie prowadzenia badań modelowych często występowało zjawisko puchnięcia osadu, o czym świadczy wysoka wartość indeksu osadu oraz obecność bakterii nitkowatych. Średnia wartość indeksu osadu wynosiła 571,1 ml·g⁻¹. W okresach podwyższonego indeksu osadu obserwowano również intensywne pienienie się ścieków, co może potwierdzić tezę, iż na warunki panujące w komorze napowietrzania decydujący wpływ wywiera jakość ścieków poddawanych oczyszczaniu, a zwłaszcza obecność w nich tłuszczu i substancji powierzchniowo czynnych. Doświadczenia z oczyszczalni Psyttalia, obsługującej obszar Wielkich Aten, w której realizowany jest proces nityfikacji i denityfikacji wykazują, że komory osadu czynnego przyjmujące ścieki o dużej zawartości olejów i tłuszczów są narażone na problemy z pienieniem, ze względu na nadmierny wzrost mikroorganizmów nitkowatych *M. parvicella* i podobnych do *Gordona amare* [Mamais i in. 2005].

Aktywność osadu czynnego. W ciągu całego okresu badań osad charakteryzował się małą aktywnością, o czym świadczą wyniki testu szybkości zuży-

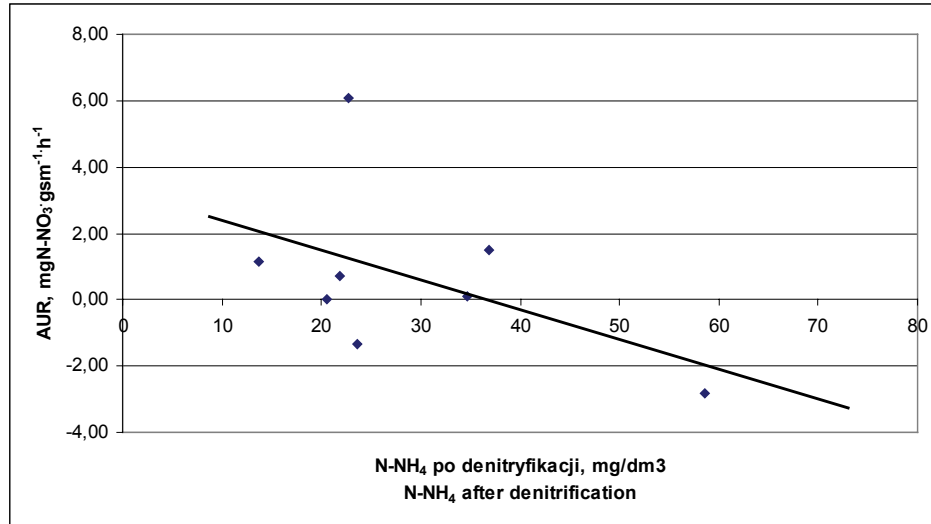
cia tlenu. Średnia wartość testu OUR wynosiła $7,77 \text{ mgO}_2 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ – tabela 4. Według Henze i innych [2002], niskie wartości tego testu mogą świadczyć o zatruciu osadu lub o jego stabilizacji. W rozpatrywanym przypadku, z uwagi na to, iż proces oczyszczania prowadzony był przy stosunkowo długim wieku osadu, niskie wartości testu OUR mogą sugerować jego ustabilizowanie się. Podobne, a nawet mniejsze wartości zużycia tlenu w osadzie ustabilizowanym obserwowali w swych badaniach Kristensen i inni [1992]. Ponadto należy zwrócić również uwagę na fakt, iż w miarę wzrostu wieku osadu zmniejszeniu ulega jego aktywność – rys. 3, co również potwierdza tezę, iż badany osad był ustabilizowany.

Tabela 4. Wyniki testów porcjowych badanego osadu czynnego
Table 4. Portion test results for analyzed activated sludge

Rodzaj testu / Kind of test	Jednostka / Unit	Wynik / Result
Szybkość poboru tlenu OUR Oxygen respiration rate	$\text{mgO}_2 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	7,77
Szybkość nityfikacji AUR Nitrification rate	$\text{mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	0,67
Szybkość denityfikacji NUR Denitrification rate	$\text{mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	0,52



Rysunek 3. Wartości testu OUR w zależności od wieku osadu
Figure 3. Values of OUR test depending on sewage age



Rysunek 4. Przebieg nityfikacji w zależności od stężenia azotu amonowego w ściekach
Figure 4. Course of nitrification depending on ammonium nitrogen concentration in sewage

Średnia szybkość nityfikacji w całym okresie badań była nieznaczna i wynosiła $0,67 \text{ mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ – tabela 4. Proces nityfikacji był limitowany składem ścieków dopływających do komory napowietrzania. Jak wynika z rysunku 4, wraz ze wzrostem stężeniu azotu amonowego w ściekach zasilających komorę napowietrzania obserwowano spadek wydajności tego procesu. Jak wykazują badania Gee i innych [1990], wyższe stężenia azotu amonowego w ściekach wpływają hamująco na drugi etap nityfikacji, czyli utlenianie azotynów do azotanów. Wyznaczona wartość szybkości denitryfikacji, na poziomie $0,52 \text{ mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ – tabela 4, była zbliżona do uzyskanej przez Bernat i in. [2003] dla ścieków wiejskich oczyszczanych w reaktorze o czasie napowietrzania równym 24 h. Zbliżoną wartość szybkości denitryfikacji, równą $0,4 \text{ mgN-NO}_3 \cdot \text{gsm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ uzyskali Kristensen i inni [1992] na oczyszczalni w Sjøelso, gdzie prowadzony jest wyłącznie proces nityfikacji przy długim wieku osadu. Badania procesu denitryfikacji autorzy przeprowadzili na ściekach pobranych z osadnika wstępnego, a więc podobnie jak w przypadku omawianych ścieków cukierniczych. Równoległe prowadzone oznaczenia szybkości respiracji tlenu (test OUR) oraz redukcji azotanów (test NUR) pozwalają na określenie bezwzględnego udziału bakterii denitryfikujących w osadzie [Henze i in. 2002]. Udział bakterii denitryfikujących wyrażany symbolem η_g wyraża stosunek wskaźnika NUR do OUR z uwzględnieniem równoważników utleniania. W badanym modelu bioreaktora udział bakterii denitryfikacyjnych w osadzie wynosił

19%. Tak niewielki udział bakterii denitryfikacyjnych jest spowodowany długim wiekiem osadu (średnia 17 d), niskim jego obciążeniem substancją organiczną, a także wysokim stężeniem tlenu w reaktorze. A więc można stwierdzić, że w badanym bioreaktorze azot był usuwany ze ścieków głównie na drodze nitryfikacji i asymilacji w biomacie bakterii. W ciągu badanego okresu średnia redukcja azotu amonowego w testowanym układzie wyniosła 61%. W klasycznych systemach z nitryfikacją redukcja azotu amonowego osiąga poziom ponad 90%. W badanym przypadku, z uwagi na znaczne problemy z zachowaniem optymalnych parametrów tego procesu oraz specyfiką oczyszczanych ścieków, redukcja była niższa od spotykanej na innych obiektach. Przyczyną niższej redukcji azotu amonowego w badanym układzie były również okresowe problemy z zagniwaniem osadu zalegającym na dnie osadnika wtórnego. Świadczy o tym nieznaczny wzrost zasadowości ogólnej w ściekach oczyszczonych. Biorąc pod uwagę azot ogólny, średnia redukcja tego wskaźnika wyniosła 64,8%. W przypadku tego wskaźnika o jego stężeniu w odpływie z bioreaktora decydował niewystarczający stopień denitryfikacji.

WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski:

1. Zawartość substancji organicznej i zawiesiny ogólnej w badanych ściekach cukierniczych odpowiada przeciętnej ich koncentracji w ściekach bytowych. Powodem tego jest fakt, iż ścieki z linii produkcyjnych odprowadzane są do kanalizacji zbiorczej po uprzednim wymieszaniu ze ściekami bytowymi powstającymi na terenie zakładu.

2. Badane ścieki przemysłowe charakteryzują się znaczną zmiennością właściwości fizykochemicznych zależną od prowadzonego procesu produkcyjnego w zakładzie. Zmienność ta może niekorzystnie wpływać na procesy oczyszczania w bioreaktorze, zwłaszcza na przebieg nitryfikacji.

3. Ścieki cukiernicze zawierają znaczne ilości azotu organicznego, stanowiącego 53% azotu ogólnego. Tak znaczna ilość azotu organicznego jest charakterystyczna dla zakładów z branży spożywczej, gdzie przy produkcji używa się znacznej ilości białek.

4. Badane ścieki można uznać za podatne na biologiczny rozkład, co może gwarantować wysoką skuteczność redukcji azotu i fosforu w bioreaktorze. Ogólny udział substancji organicznej rozkładalnej wynosi 92% całkowitego ChZT. Badany układ technologiczny powinien zapewnić stabilne warunki przebiegu procesu denitryfikacji nawet przy wysokich stężeniach azotu ogólnego w dopływie, bowiem stosunek BZT_5/N_{og} wynosi 4,10. Taki stosunek BZT_5/N_{og} zapewnia stabilne i skuteczne usuwanie azotu w procesie denitryfikacji wstępnej, z wykorzystaniem recykulacji wewnętrznej. Wyliczony stosunek ChZT/P równy 168,4

świadczy o obecności wystarczającej ilości substancji organicznej do realizacji procesu biologicznej defosfatacji.

5. Przez znaczną część okresu badań obserwowano podwyższony indeks osadu (średnio $571,1 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$). W okresach, kiedy był wysoki indeks osadu obserwowano również intensywne pienienie się ścieków, wywołane prawdopodobnie obecnością tłuszczu i substancji powierzchniowo czynnych charakterystycznych dla zakładów przemysłu spożywczego.

6. Średnia wartość testu OUR wynosiła $7,77 \text{ mgO}_2\cdot\text{gsm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, co świadczy, że badany osad charakteryzował się małą aktywnością. Spowodowane to było jego ustabilizowaniem się, o czym świadczy średni wiek osadu na poziomie 17 d.

7. Średnia szybkość nityfikacji w całym okresie badań była nieznaczna i wynosiła $0,67 \text{ mgN-NO}_3\cdot\text{gsm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ – tabela 4. Proces nityfikacji był limitowany składem ścieków dopływających do komory napowietrzania. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia azotu amonowego w ściekach dopływających do komory napowietrzania powyżej $40 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ zmniejszała się szybkość nityfikacji.

8. Wyznaczona wartość szybkości denityfikacji dla ścieków pobranych z komory beztlenowej wyniosła $0,52 \text{ mgN-NO}_3\cdot\text{gsm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. W badanym modelu bioreaktora udział bakterii denityfikacyjnych w osadzie wynosił 19%. Tak niewielki udział bakterii denityfikacyjnych jest spowodowany długim wiekiem osadu, niskim jego obciążeniem substancją organiczną a także wysokim stężeniem tlenu w reaktorze.

9. W ciągu badanego okresu średnia redukcja azotu amonowego w testowanym układzie wyniosła 61%, a azotu ogólnego – 64,8%. Wielkość redukcji tych wskaźników w badanym modelu bioreaktora była limitowana szybkością procesu nityfikacji i denityfikacji, oraz znacznymi wahaniami składu ścieków surowych.

BIBLIOGRAFIA

- Barnard J. *Projektowanie oczyszczalni z osadem czynnym usuwających związki biogenne*. Materiały seminarium szkoleniowego nt: „Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków”, 28–29.06.2000, s. 13–59.
- Barnard J. L., Oleszkiewicz J. A. *Charakterystyka ścieków i przykłady jej wpływu na wielkość komory osadu czynnego*. Materiały seminarium szkoleniowego nt: „Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków”, 28–29.06.2000, Kraków, 239–248.
- Bernat K., Wojnowska-Baryła I., Dobrzyńska A. *Nitrogen oxidation and reduction in aerated single-stage activated sludge process*. Polish Journal of Environmental Studies, 2003, 12, 4, s. 387–394.
- Bever J., Stein A., Teichmann H. *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1997.
- Buraczewski G. *Biotechnologia osadu czynnego*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
- Gee C. S., Sudan M. T., Pfeiffer J. T. *Modelling of nitrification under substrate inhibiting conditions*. J. Environ. Eng., 1990, 116, s. 18–31.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J., Arvin E. *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne*. Wyd. Polit. Świętokrzyskiej, Kielce 2002.

- Kalisz L. *Mikroorganizmy nitkowe i puchnięcie osadu czynnego*. Instytut Kształtowania Środowiska, Warszawa 1978.
- Komorowska-Kaufman M., Majcherek H. *Wpływ mechanicznego oczyszczania ścieków na biologiczne usuwanie azotu*. Materiały Międzynarodowej Konferencji IWA nt. „Usuwanie związków biogenych ze ścieków i wód poosadowych”, Kraków 19–21.09.2005.
- Kristensen G. H., Jorgensen P. E., Henze M. *Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR and OUR*. Wat. Sci. Tech., 1992, vol. 25, 6, s. 43–57.
- Mamais D., Noutsopoulos C., Andreadakis A., Droubogianni J., Georgakopoulos A., Tsepapadakis E., Mariolos J. *Rozruch i optymalizacja usuwania azotu w oczyszczalni Psytalia*. Materiały Międzynarodowej Konferencji IWA nt. „Usuwanie związków biogenych ze ścieków i wód poosadowych”, Kraków 19–21.09.2005.
- Mąkinia J. *Przegląd zaleceń w sprawie eksploatacji wielofazowych komór osadu czynnego*. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna nt. „Eksploatacja systemów wodociągowo-kanalizacyjnych. Doświadczenia krajowe i zagraniczne”, Gdańsk, 26–27.11.1998.
- Montusiewicz A. *Parametry warunkujące proces symultanicznej nitryfikacji/denitryfikacji SND w układach oczyszczania ścieków*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2002, 12, s. 305–317.
- Podedworna J. *Zintegrowane usuwanie azotu i fosforu w reaktorze SBR z długotrwałym dawkowaniem ścieków poprzez selektor*. Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Inżynieria Środowiska, 2002, 41.
- Stelmach K., Malicki J. *Ograniczenia w stosowaniu klasycznego bioreaktora Bardenpho w modernizowanych oczyszczalniach ścieków*. Mat. IX Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej z cyklu „Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych”, Rajgród 16–24 czerwca 1997.
- Szewczyk K., W. *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2005.

Prof. dr hab. inż. Stanisław Krzanowski
Dr inż. Andrzej Wałęga
Akademia Rolnicza w Krakowie
Zakład Gospodarki Wodnej i Ochrony Wód
30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 24/28
tel. (012) 662-40-29
e-mail: rmkrazano@cyf-kr.edu.pl,
awalega@ar.krakow.pl

Recenzent: Prof. dr hab. Jan Pawełek