

MOŻLIWOŚĆ INTENSYFIKACJI PROCESU DENITRYFIKACJI W REAKTORZE TLENOWYM OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW CUKROWNICZYCH

**Bożenna Poleć, Andrzej Baryga, Tomasz Szymański, Wanda Wołyńska,
Małgorzata Kowalska**

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waława Dąbrowskiego
Zakład Cukrownictwa z siedzibą w Lesznie
ul. Inżynierska 4, 05-080 Leszno
b.polec@inspcukr.pl

Streszczenie

Celem pracy było opracowanie sposobu intensyfikacji procesu denitryfikacji w oczyszczalniach ścieków cukrowniczych, gwarantującego możliwość zrzucania na bieżąco oczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych, zgodnie z wymaganiami prawnymi obowiązującymi w tym zakresie.

Przeprowadzono 4 cykle badań technologicznych oczyszczania przefermentowanych ścieków cukrowniczych metodą osadu czynnego – jeden kontrolny cykl z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i trzy cykle z napowietrzaniem przerywanym. Poszczególne cykle różniły się przedziałem czasu jednorazowego wyłączenia napowietrzania, jak również łączną przerwą w napowietrzaniu ścieków.

Stwierdzono, że przerywane napowietrzanie w komorze nityfikacji wpływa korzystnie na proces denitryfikacji i usuwanie azotu ze ścieków. Ustalono, że łączna przerwa w napowietrzaniu ścieków, wynosząca ok. 30% całego czasu retencji ścieków w komorze nityfikacji, zapewnia odpowiedni poziom wszystkich form azotu w oczyszczonych ściekach, a jednocześnie nie powoduje obniżenia efektywności usuwania związków węgla (ChZT i BZT₅) i fosforu.

Słowa kluczowe: ścieki cukrownicze, tlenowe oczyszczanie ścieków, osad czynny, denitryfikacja, nityfikacja.

POSSIBILITY OF ENHANCED DENITRIFICATION THE OXYGEN SEWAGE TREATMENT PLANT REACTOR SUGAR

Summary

The aim of the work was to develop a method for intensifying the process of

denitrification in wastewater treatment plants sugar, guaranteeing the possibility of dropping to keep treated wastewater into surface waters, in accordance with the applicable legal requirements.

There were 4 cycles of technological research purifying sugar fermented sewage sludge method - one cycle control with the use of continuous aeration and three cycles of intermittent aeration. The various cycles differ in a single time interval exclusion aeration, as well as the total interruption of the aeration effluent.

It was found that intermittent aeration chamber nitrification positive influence on the process of denitrification and nitrogen removal from wastewater. It was found that the total gap in the aeration of waste water of approx. 30% of the retention time of the nitrification of waste water in the chamber, ensures an adequate level of all forms of nitrogen in the purified wastewater, and at the same time does not cause a reduction in the efficiency of removal of carbon compounds (COD and BOD₅), and phosphorus.

Key words: waste water, sugar, aerobic wastewater treatment, activated sludge, denitrification, nitrification.

WSTĘP

W niektórych oczyszczalniach ścieków cukrowniczych proces usuwania azotu nie przebiega z wystarczającą efektywnością, co skutkuje brakiem możliwości zrzucania na bieżąco oczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych.

Z przeprowadzonego rozeznania wynika, że powody mogą być różne, ale najczęstszym jest wysoki poziom azotu ogólnego w ściekach surowych, przekraczający 100 mg N/dm³ (co powoduje, że w przefermentowanych ściekach poziom azotu przekracza 70 mg N/dm³) i niewystarczająco efektywny proces denitryfikacji [Baryga, Połec 2012; Połec 2005; Połec 2007].

Oczyszczalnie ścieków cukrowniczych składają się z reaktora fermentacji metanowej (KF) oraz reaktora tlenowego, wyposażonego w dwie komory z osadem czynnym: komorę nitryfikacji (KN), komorę denitryfikacji (KD) oraz osadnik wtórny (OW) [Połec 1998].

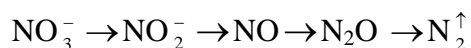
Proces usuwania azotu przebiega następująco [Dębowski, Zieliński 2012]: w KF następuje uwalnianie amoniaku ze związków organicznych w procesie amonifikacji przebiegającym zgodnie z reakcją: $N_{org} + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$. Pewna część azotu amonowego jest podczas fermentacji metanowej wykorzystywana do budowy nowych komórek bakteryjnych, część jest uwalniana w formie gazowej, stanowiąc jeden z głównych składników biogazu.

Zdecydowana większość, w postaci doskonale rozpuszczalnych soli amonowych, pojawia się jednak w odpływie z fermentora i przedostaje do reaktora tlenowego. Usuwanie azotu w fermentorze nie przekracza 30%.

W reaktorze tlenowym azot amonowy zużywany jest częściowo do wytwarzania biomasy, ale w większości przekształcany jest w azotany; przy czym produktem pośrednim są azotyny. Dwustopniowe utlenianie azotu amonowego (NH_4^+) do azotanów (NO_3^-) nosi nazwę nityfikacji i przebiega zgodnie z reakcjami:

$\text{NH}_4^+ + 1,5 \text{O}_2 + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (nityfikacja I°) i $\text{NO}_2^- + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ (nityfikacja II°).

W oczyszczalniach z nityfikacją i denityfikacją azotany powstające w procesie nityfikacji są redukowane do azotu cząsteczkowego, który w formie gazowej ulatnia się do atmosfery. Tylko denityfikacja jest procesem, w wyniku którego w dużej ilości usuwany jest z układu oczyszczania azot zawarty w ściekach. Proces denityfikacji określa równanie:



Brak warunków do prawidłowego przebiegu procesu nityfikacji (utleniania azotu amonowego do azotanów) w reaktorze tlenowym oczyszczalni ścieków może być istotną przyczyną niewłaściwego przebiegu procesu usuwania azotu w komorze denityfikacji. Dzieje się tak dlatego, że końcowe produkty nityfikacji związków azotowych (azotany) stanowią substrat dla bakterii denityfikacyjnych. Ich brak uniemożliwia rozwój bakterii denityfikacyjnych. Zaś brak warunków do prawidłowego przebiegu procesu denityfikacji (redukcji azotanów do azotu gazowego) uniemożliwia przebieg procesu uwalniania azotu gazowego ze ścieków).

W prawidłowo pracującej oczyszczalni ścieków muszą być zachowane odpowiednie warunki dla przebiegu obydwu procesów usuwania związków azotowych (nityfikacji i denityfikacji). Realizacja procesów nityfikacji i denityfikacji w reaktorze tlenowym wymaga utrzymania odpowiednich, różnych warunków i stosowania specjalnych operacji technologicznych [Bartoszewski i in. 1997; Dymaczewski, Sozański 1995; Połec 1998].

Warunki niezbędne dla procesu nityfikacji to m.in. stała ilość tlenu – nie mniej niż $1,5 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, optymalna temperatura $25\text{--}28^\circ\text{C}$, obciążenie osadu czynnego $<0,15 \text{ kg BZT}_5 / \text{kg s.m.} \times \text{d}$, odczyn ścieków 7,5 do 9,0 pH. Natomiast warunki niezbędne dla procesu denityfikacji to m.in. stężenie wolnego tlenu $<0,5 \text{ g O}_2/\text{dm}^3$, optymalna temperatura $20\text{--}30^\circ\text{C}$, obciążenie osadu czynnego $1\text{--}2 \text{ kg BZT}_5 / \text{kg s.m.} \times \text{d}$, odczyn ścieków 6,5–7,5 pH.

W oczyszczalniach ścieków cukrowniczych komora denitryfikacji znajduje się przed komorą napowietrzania. W układzie tym ścieki przefermentowane, osad czynny powrotny (tzw. recyrkulacja zewnętrzna) i ścieki z osadem czynnym z komory nityfikacji – zawierające azotany (tzw. recyrkulacja wewnętrzna) są zmieszane w komorze denitryfikacji, bez wprowadzenia tlenu (w warunkach niedotlenienia, tzw. anoksycznych).

Przy wysokim stężeniu azotu w ściekach surowych (ponad 100 mg/dm³) istnieje konieczność stosowania bardzo wysokiego stopnia recyrkulacji ścieków i osadu (rzędu kilkuset procent). Przy wysokich wartościach recyrkulacji tlen z procesu nityfikacji zostaje przenoszony do komór anoksycznych, ograniczając proces denitryfikacji, i efekty redukcji azotu nie są wystarczające.

Autorzy pracy zakładali, że w istniejących układach oczyszczalni jest możliwe rozwiązanie problemu przez wprowadzenie tzw. napowietrzania przerywanego w komorze nityfikacji, co spowoduje wprowadzanie do komory denitryfikacji mniejszych ilości tlenu i wpłynie na intensyfikację procesu uwalniania azotu. W literaturze istnieją doniesienia na temat stosowania przerywanego napowietrzania do oczyszczania innego rodzaju ścieków [Borowski 2006; Heinrich, Witkowski 2006; Klimiuk, Łebkowska 2008; Kubica i in. 2001; Makowska i in. 2004; Oleszkiewicz 1997; Siuta 2006; Szewczyk 2005]. Przeprowadzone badania technologiczne, których wyniki stanowią przedmiot niniejszej publikacji, potwierdziły założenia autorów pracy.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiły: ścieki przefermentowane, pobierane z osadnika wtórnego po reaktorze fermentacji metanowej, oraz osad czynny pobierany z osadnika wtórnego po reaktorze tlenowym, pracujących w skali technicznej.

Badania prowadzono równolegle w modelach do badań mikrotechnicznych procesu oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego.

W skład aparatury wchodziły następujące urządzenia: komora denitryfikacji (KD) o pojemności 1000 cm³, komora nityfikacji (KN) o pojemności 5000 cm³, mieszadło, osadnik wtórny po komorze nityfikacji (OW) o pojemności 1000 cm³, pompa napowietrzająca, pompy: podająca ścieki i zawracające osad czynny, automatyczny wyłącznik czasowy napowietrzania ścieków.

Na początku każdego cyklu badań komory nityfikacji zaszczepiano osadem czynnym (tak, aby stężenie osadu wynosiło ok. 6,0 g s.m./dm³).

We wszystkich cyklach badań do komór denitryfikacji dopływały ścieki przefermentowane w sposób ciągły, kontrolowany, z wykorzystaniem dozującej pompki perystaltycznej. Zawartość komory denitryfikacji mieszano za pomocą mieszadła. Z komory denitryfikacji ścieki z osadem czynnym przepływały grawitacyjnie do komory nityfikacji. Napowietrzanie zawartości komory nityfikacji odbywało się z zastosowaniem pompki napowietrzającej, a cała zawartość mieszana była za pomocą mieszadła. Napowietrzanie prowadzono z wydajnością zapewniającą ilość tlenu ok. 3 mg O₂/dm³. Z komory nityfikacji ścieki z osadem czynnym były recykulowane w sposób ciągły za pomocą pompki perystaltycznej do komory denitryfikacji (recyrkulacja wewnętrzna) w ilości 300% w stosunku do ilości ścieków dopływających i przepływały grawitacyjnie do osadnika wtórnego. Osad czynny z osadnika wtórnego zawracano (recyrkulacja zewnętrzna) w sposób ciągły do komory denitryfikacji za pomocą pompki perystaltycznej. Stopień recyrkulacji wynosił 300% w stosunku do ilości ścieków dopływających. Osad czynny nadmierny odrzucano codziennie w ilości 4% w stosunku do ilości ścieków dopływających. Oczyszczone ścieki odpływały grawitacyjnie do zbiornika ścieków oczyszczonych.

Przeprowadzono 4 cykle badań – 1 cykl z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i 3 cykle z napowietrzaniem przerywanym.

W cyklu 1. badania prowadzono w układzie z ciągłym napowietrzaniem komory nityfikacji. Okres tlenowy stanowił 100% całego czasu retencji ścieków w komorze nityfikacji.

W cyklu 2. badania prowadzono w układzie następujących po sobie okresów w komorze nityfikacji: 10 godzin napowietrzania – 2 godziny bez napowietrzania – 10 godzin napowietrzania i 2 godziny bez napowietrzania. Okres beztlenowy wynosił 4 godziny, co stanowiło 16,7% całego czasu retencji ścieków w komorze nityfikacji.

W cyklu 3. badania prowadzono w układzie następujących po sobie okresów w komorze nityfikacji: 8 godzin napowietrzania – 4 godziny bez napowietrzania – 8 godzin napowietrzania i 4 godziny bez napowietrzania. Okres beztlenowy wynosił 8 godzin, co stanowiło 33,3% całego czasu retencji ścieków w komorze.

W cyklu 4. badania prowadzono w układzie następujących po sobie okresów w komorze nityfikacji: 6 godzin napowietrzania – 6 godzin bez napowietrzania – 6 godzin napowietrzania i 6 godzin bez napowietrzania. Okres beztlenowy wynosił 12 godzin, a więc przerwa w napowietrzaniu stanowiła 50% całego czasu retencji ścieków w komorze.

Czas trwania poszczególnych cykli badań wynosił od 12 do 18 dni. Badania w każdym cyklu prowadzono do momentu ustabilizowania wartości ChZT w ściekach oczyszczonych.

Codziennie wykonywano analizy kontrolne. W artykule zamieszczono w tabelach i na rysunkach dane średnie z poszczególnych cykli badań lub dodatkowo wartości minimalne i maksymalne.

Badania prowadzono według następujących procedur badawczych:

- pH – metoda potencjometryczna: PB-PGWiOŚ-02, wyd. 2
- Tlen rozpuszczony – metoda jodometryczna: PN – EN 25813:1997
- ChZT_{Cr} – metoda dwuchromianowa: PN – ISO 6060:2006
- BZT₅ – metoda rozcieńczeń: PN – EN 1899-1:2002, PN – EN 25813: 1997
- Zawiesina ogólna i organiczna – metoda wagowa: [Hermanowicz i in. 1999]
- Indeks objętości osadu – metoda obliczeniowa [Hermanowicz i in. 1999]
- Azot wg Kjeldahla – metoda destylacyjna po mineralizacji z selenem: PN – EN 25663:2001
- Azot azotanowy – metoda redukcyjna: PB-PGWiOŚ-04, wyd. 1
- Azot azotynowy – metodą dwuazowania: PB-PGWiOŚ-05, wyd. 1
- Azot amonowy – metoda destylacyjna: PN-ISO 5664:2002
- Azot całkowity – metoda obliczeniowa: PB-PGWiOŚ-01, wyd. 2
- Fosfor ogólny – metoda molibdenowanadowa: PB-PGWiOŚ-03, wyd. 1
- Bakterie nityfikacyjne i denityfikacyjne – metoda próbkowa [Grabińska-Łoniewska 1996].

Podstawowe parametry procesu obliczano wg niżej przedstawionych wzorów:

Czas retencji

$$T = \frac{V \times 24}{Q}, \text{ gdzie:}$$

T – czas retencji ścieków w urządzeniu oczyszczalni, w h

V – pojemność urządzenia oczyszczalni, w dm³

Q – natężenie przepływu ścieków, w dm³/d

Obciążenie hydrauliczne

$$q = \frac{Q}{V \times 24}, \text{ gdzie:}$$

- q – obciążenie hydrauliczne urządzenia oczyszczalni, w $\text{dm}^3/\text{dm}^3 \times \text{h}$
Q – natężenie przepływu ścieków, w dm^3/d
V – pojemność urządzenia oczyszczalni, w dm^3

Obciążenie urządzeń oczyszczalni ładunkiem zanieczyszczeń

$$A = \frac{S \times Q}{1000 \times V}, \text{ gdzie:}$$

- A – obciążenie urządzenia oczyszczalni ładunkiem zanieczyszczeń ChZT lub BZT₅, w $\text{kg O}_2/\text{m}^3 \times \text{d}$
S – stężenie zanieczyszczeń w ściekach poddawanych oczyszczaniu, wyrażone w ChZT lub BZT₅, w $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$
Q – natężenie przepływu ścieków, w m^3/d
V – pojemność urządzenia oczyszczalni, w m^3
T – czas retencji ścieków, w d

Obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń

$$A' = \frac{S \times Q}{1000 \times V \times X}, \text{ gdzie:}$$

- A' – obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, wyrażone w ChZT lub BZT₅, w $\text{kg O}_2/\text{kg s.m.} \times \text{d}$
S – stężenie zanieczyszczeń w ściekach poddawanych oczyszczaniu, wyrażone w ChZT lub BZT₅, w $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$
Q – natężenie przepływu ścieków, w m^3/d
V – pojemność urządzenia oczyszczalni, w m^3
T – czas retencji ścieków, w d
X – stężenie osadu czynnego, w kg/m^3

Indeks objętości osadu czynnego

$$I_o = \frac{v}{X}, \text{ gdzie:}$$

- I_o – indeks objętości osadu czynnego, w cm^3/g
v – objętość osadu po 30' sedimentacji w leju Imhoffa, w cm^3/dm^3
X – stężenie suchej masy lub zawartość zawiesin osadu czynnego, w g/dm^3
X – stężenie suchej masy osadu (lub zawartość zawiesin), w g/dm^3
v – objętość osadu po 30' sedimentacji w leju Imhoffa, w cm^3/dm^3

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań parametrów procesu oczyszczania ścieków prefermentowanych metodą osadu czynnego z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i przerywanego zamieszczono w tabelach 1–4.

Tabela 1. Podstawowe parametry pracy komory denitryfikacji i nitryfikacji
Basic parameters in the denitrification and nitrification chamber

Cykl badań	Czas fazy beztlenowej [% czasu retencji]	Dane	Czas retencji [h]		Obciążenie hydrauliczne [dm ³ /dm ³ x h]		Obciążenie komór ładunkiem zanieczyszczeń				Obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń			
							[kg ChZT/m ³ × d]		[kg BZT ₅ /m ³ × d]		[kg ChZT/kg sm × d]		[kg BZT ₅ /kg sm × d]	
			KD	KN	KD	KN	KD	KN	KD	KN	KD	KN	KD	KN
1.	0	min.	4,8	24,0	0,21	0,56	0,56	0,56	0,56	0,012	0,56	0,020	0,12	0,0020
		maks.	4,7	23,5	0,21	0,65	0,65	0,65	0,65	0,015	0,65	0,023	0,14	0,0025
		śr.	4,8	24,0	0,21	0,57	0,57	0,57	0,57	0,014	0,57	0,022	0,13	0,0023
2.	16,7	min.	4,8	24,0	0,21	0,37	0,37	0,37	0,37	0,015	0,37	0,019	0,09	0,0020
		maks.	4,7	23,5	0,21	0,55	0,55	0,55	0,55	0,020	0,55	0,019	0,11	0,0027
		śr.	4,8	24,0	0,21	0,50	0,50	0,50	0,50	0,018	0,50	0,019	0,09	0,0024
3.	33,3	min.	4,8	24,0	0,21	0,48	0,48	0,48	0,48	0,015	0,48	0,019	0,10	0,0019
		maks.	4,6	23,0	0,19	0,57	0,57	0,57	0,57	0,019	0,57	0,024	0,11	0,0024
		śr.	4,8	24,0	0,21	0,51	0,51	0,51	0,51	0,017	0,51	0,022	0,10	0,0022
4.	50,0	min.	4,8	24,0	0,21	0,47	0,47	0,47	0,47	0,016	0,47	0,028	0,09	0,0021
		maks.	4,7	23,5	0,21	0,53	0,53	0,53	0,53	0,020	0,53	0,028	0,10	0,0027
		śr.	4,8	24,0	0,21	0,50	0,50	0,50	0,50	0,018	0,50	0,028	0,09	0,0024

Precyzyjne dozowanie ścieków pompką perystaltyczną pozwoliło na zasilanie układu oczyszczania ściekami śr. $5,0 \text{ dm}^3/\text{d}$ we wszystkich cyklach badań i zapewniało utrzymanie czasów retencji i obciążeń hydraulicznych komór na jednakowych poziomach, zbliżonych do stosowanych w skali technicznej, podawanych w literaturze jako optymalne [Połec 1998].

W przypadku oczyszczania osadem czynnym przefermentowanych ścieków cukrowniczych czas retencji wymagany dla odpowiedniego oczyszczenia ścieków w komorze nityfikacji (napowietrzania) powinien być rzędu 24 h, a w komorze denityfikacji (pracującej w warunkach niedotlenienia) rzędu 5 h. W badaniach czas retencji w komorze nityfikacji wynosił śr. 24 h, w komorze denityfikacji śr. 4,8 h (tabela 1).

Obciążenie hydrauliczne komory nityfikacji powinno się wahać w granicach od 0,04 do $0,05 \text{ m}^3/\text{m}^3 \times \text{h}$, a komory denityfikacji od 0,20 do $0,25 \text{ m}^3/\text{m}^3 \times \text{h}$. W badaniach obciążenie hydrauliczne komory nityfikacji wynosiło śr. 0,042, a denityfikacji $0,21 \text{ dm}^3/\text{dm}^3 \times \text{d}$ tj. $\text{m}^3/\text{m}^3 \times \text{h}$ (tabela 1).

W tabeli 1 zamieszczono także dane dotyczące obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń komór nityfikacji i denityfikacji – uwzględniające zarówno szybkość zasilania ściekami, jak i stężenie zanieczyszczeń w ściekach dopływających.

Średnie stosowane w badaniach obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń komory denityfikacji wahały się w granicach od 3,25 do $3,74 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \times \text{d}$ oraz od 0,64 do $0,74 \text{ kg BZT}_5/\text{m}^3 \times \text{d}$. Natomiast średnie stosowane w badaniach obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń komory nityfikacji były ok. pięciokrotnie niższe i wahały się w granicach od 0,13 do $0,21 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \times \text{d}$ oraz od 0,014 do $0,018 \text{ kg BZT}_5/\text{m}^3 \times \text{d}$.

Zamieszczone w tabeli 1 dane dotyczące obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń osadu czynnego w komorach nityfikacji i denityfikacji uwzględniają dodatkowo stężenie osadu czynnego w poszczególnych komorach.

Średnie stosowane w badaniach obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń osadu czynnego w komorze denityfikacji wahały się w granicach od 0,50 do $0,57 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \times \text{d}$ oraz od 0,09 do $0,13 \text{ kg BZT}_5/\text{m}^3 \times \text{d}$, a w komorze nityfikacji wahały się w granicach od 0,019 do $0,028 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \times \text{d}$ oraz od 0,0022 do $0,0024 \text{ kg BZT}_5/\text{m}^3 \times \text{d}$.

Z literatury [Połec 1998] wynika, że najwyższe efekty redukcji zanieczyszczeń uzyskuje się przy obciążeniach ładunkiem zanieczyszczeń osadu czynnego na poziomie do $0,5 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3 \times \text{d}$ i do $0,3 \text{ kg BZT}_5/\text{m}^3 \times \text{d}$ w komorze, gdzie dopływają ścieki po fermentacji (w komorze denityfikacji). Dane zamieszczone w tabeli 1 wskazują, że obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń osadu czynnego w komorze denityfikacji we wszystkich cyklach badań mieściły się w zakresach, które rokuja najlepsze wyniki oczyszczania.

Tabela 2. Porównanie zawartości tlenu rozpuszczonego i odczynu w cyklach z napowietrzaniem ciągłym i przerywanym
Comparison of dissolved oxygen and pH in cycles of continuous and intermittent aeration

Cykl badań	Czas fazy beztlenowej [% czasu retencji]	Rodzaj danych	Tlen rozpuszczony [mg O ₂ /dm ³]		Odczyn ścieków [pH]		
			KD	KN	Dopływ do KD	Odpływ z KD	Odpływ po KN i OW
1.	0	min.	1,2	2,9	7,70	8,28	8,37
		maks.	1,5	3,5	8,52	8,28	8,38
		średnie	1,4	3,2	7,90	8,28	8,38
2.	16,7	min.	0,6	2,8	7,90	8,22	8,34
		maks.	0,8	3,5	8,22	8,25	8,36
		średnie	0,9	3,2	8,06	8,23	8,35
3.	33,3	min.	0,4	2,7	8,04	8,15	8,28
		maks.	0,6	3,4	8,39	8,15	8,31
		średnie	0,5	3,0	8,22	8,15	8,30
4.	50,0	min.	0,2	2,7	7,80	8,14	8,21
		maks.	0,3	3,3	8,25	8,14	8,23
		średnie	0,3	3,0	8,03	8,14	8,22

Tlen w komorze nityfikacji w cyklu 1. badań, przy ciągłym jej napowietrzaniu, utrzymywał się na poziomie 2,9–3,5, śr. 3,2 mg O₂/dm³ (tabela 2). Powodowało to utrzymywanie się tlenu w komorze denityfikacji w granicach 1,2–1,5, śr. 1,4 mg O₂/dm³.

W następnych cyklach badań, w miarę zwiększania przerw w napowietrzaniu od 16,6 do 50% czasu retencji w komorze nityfikacji, ilość tlenu w obydwu komorach malała ze średniej wartości 3,2 do 3,0 mg O₂/dm³ w komorze nityfikacji i z wartości 0,9 do 0,3 mg O₂/dm³ w komorze denityfikacji. Optymalna ilość tlenu dla procesu nityfikacji wynosi >1,5 mg O₂/dm³, a dla denityfikacji <0,5 mg O₂/dm³ [Połec 1998]. W kolejnych cyklach badań warunki dla procesu denityfikacji stawały się więc korzystniejsze.

Odczyn ścieków przefermentowanych wynosił ok. 8 pH, a w obydwu komorach przekraczał 8 pH we wszystkich cyklach badań (tabela 2). Jest to odczyn odpowiedni dla procesu nityfikacji (optimum 7,5 do 9,0 pH). Dla procesu denityfikacji optimum pH to 6,5 do 7,5. W badaniach odczyn przekraczał optymalne wartości o ok. 0,5 jednostki pH, ale

odczynu nie regulowano. Przyczyną samoistnego utrzymywania się odczynu na poziomie ponad 8 pH był odczyn ścieków przefermentowanych dopływających do komory denitryfikacji, wynoszący ok. 8 pH. Przeciętne pH świeżych ścieków po fermentacji sięga maksymalnie 7,5. Ścieki wykorzystane w badaniach były dłuższy czas przechowywane.

Wyniki badań średnich parametrów pracy osadu czynnego w procesie oczyszczania ścieków przefermentowanych z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i przerywanego zamieszczono w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Porównanie ilości i jakości osadu czynnego w cyklach z napowietrzaniem ciągłym i przerywanym
Comparison quantity and quality of activated sludge in cycles of continuous and intermittent aeration

Cykl badań	Czas fazy beztlenowej [% czasu retencji]	Opadalność osadu w leju Imhoffa [cm ³ /dm ³ /30 min]		Stężenie osadu [g/dm ³]		Zawartość substancji organicznych [%]		Indeks objętości osadu [cm ³ /g]	
		KD	KN	KD	KN	KD	KN	KD	KN
1.	0	580	610	5,72	6,04	45,4	46,5	101	101
2.	16,7	490	500	6,88	7,42	40,2	40,9	71	67
3.	33,3	360	420	6,72	7,86	41,7	40,6	54	53
4.	50,0	360	360	7,04	7,52	41,7	40,1	51	48

Przedstawione w tabeli 3 średnie wyniki badań charakteryzujących ilość i jakość osadu czynnego wskazują, że ograniczone napowietrzanie nie hamowało przyrostu osadu. Jego stężenie w cyklach 2– 4 było nawet nieco wyższe niż w cyklu 1. z ciągłym napowietrzaniem. Ale jakość osadu czynnego różniła się. Osad czynny w cyklach z ograniczonym napowietrzaniem charakteryzował się niższą zawartością substancji organicznych o ok. 5% niż osad napowietrzany w sposób ciągły. Indeks objętości osadu, charakteryzujący stosunek jego objętości do masy, był niższy przy ograniczonym napowietrzaniu i malał wraz z wydłużaniem okresu beztlenowego, co jest zjawiskiem korzystnym. Wiadomo, że im mniejsza wartość indeksu objętości, tym korzystniejsze jego właściwości sedymentacyjne i łatwiejsze klarowanie ścieków w osadniku wtórnym.

Zgodnie z literaturą najkorzystniejsze wartości indeksu objętości osadu to 50–100 cm³/g. Wartości powyżej 150 wskazują na niekorzystne zjawiska pęcznienia osadu wywoływanego różnymi czynnikami, najczęściej rozwojem bakterii nitkowatych.

Tabela 4. Porównanie aktywności biochemicznej osadu czynnego oraz ilości bakterii nityfikacyjnych i denityfikacyjnych w cyklach z napowietrzaniem ciągłym i przerywanym
Comparison biochemical activity of activated sludge and the amount of nitrifying bacteria and denitrifying in cycles of continuous and intermittent aeration

Cykl badań	Czas fazy beztlenowej [% czasu retencji]	Aktywność biochemiczna [mg ChZT/ g s.m. × d]	Miano bakterii nityfikacyjnych	Miano bakterii denityfikacyjnych
1.	0	3,2	0,0001	0,01
2.	16,7	2,8	0,0001	0,0001
3.	33,3	2,6	0,0001	0,00001
4.	50,0	2,5	0,0001	0,00001

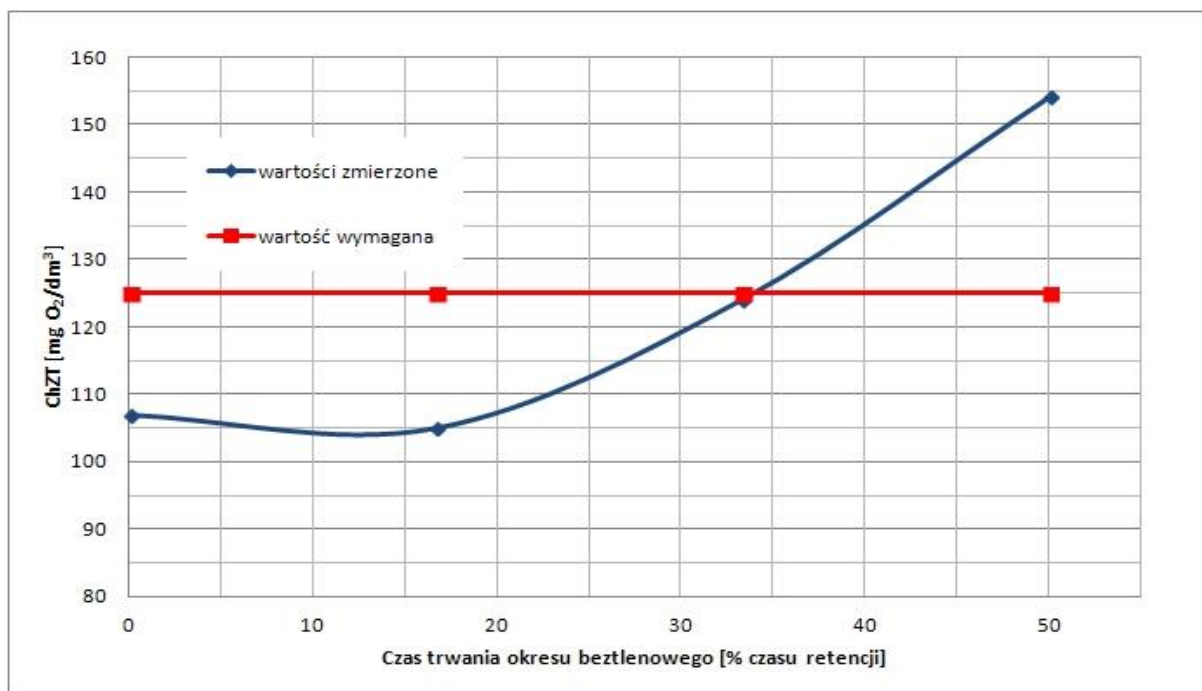
Przedstawione w tabeli 4 dane, dotyczące aktywności biochemicznej osadu, wskazują, że wskaźnik ten przy ciągłym napowietrzaniu, wynoszącym średnio 3,2 mg ChZT/g s.m. × d obniżał się w miarę wydłużania okresu beztlenowego. W 4. cyklu badań osiągnął wartość 2,5 mg ChZT/g s.m. × d. Jest to aktywność wystarczająca, biorąc pod uwagę, że aktywność biochemiczną osadu czynnego pracującego w oczyszczalniach ścieków cukrowniczych uznaje się za odpowiednią, jeśli nie jest niższa od 2,0 mg ChZT/ g s.m. × d.

Dane dotyczące liczebności bakterii nityfikacyjnych i denityfikacyjnych (tabela 4) wskazują na brak wpływu ograniczania napowietrzania na wzrost i rozwój bakterii nityfikacyjnych, natomiast pokazują wyraźny wpływ na ilość bakterii denityfikacyjnych. Ilość tych bakterii wzrastała w miarę wydłużania okresu beztlenowego.

Wyniki badań dotyczących redukcji ChZT w procesie oczyszczania przefermentowanych ścieków metodą osadu czynnego z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i przerywanego zestawiono w tabeli 5 i przedstawiono na rysunku 1.

Tabela 5. Redukcja wskaźników zanieczyszczeń w cyklach z napowietrzaniem ciągłym i przerywanym
The reduction of pollution indicators in cycles of continuous and intermittent aeration

Cykl badań	Rodzaj danych	Redukcja [%]			
		ChZT	BZT5	Azot całkowity	Fosfor całkowity
1.	min.	83,9	95,7	67,9	80,8
	maks.	85,2	96,0	72,1	82,5
	średnie	84,5	95,9	70,1	81,8
2.	min.	84,0	95,0	70,9	78,1
	maks.	85,5	95,9	73,5	81,3
	średnie	84,8	95,4	72,6	80,9
3.	min.	81,3	93,8	74,1	76,4
	maks.	82,3	96,3	76,8	80,8
	średnie	82,1	94,9	75,1	80,0
4.	min.	77,4	88,5	82,4	79,8
	maks.	79,0	91,7	85,6	80,5
	średnie	77,9	89,8	83,7	80,4



Rysunek 1. Zależność ChZT ścieków oczyszczonych od czasu trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji
Dependence of COD in the treated wastewater from the anaerobic period duration in the chamber nitrification

ChZT ścieków oczyszczonych wzrastało w miarę skracania czasu napowietrzania w komorze nityfikacji ze średniej wartości 107 mg O₂/dm³ w 1. cyklu badań – z ciągłym

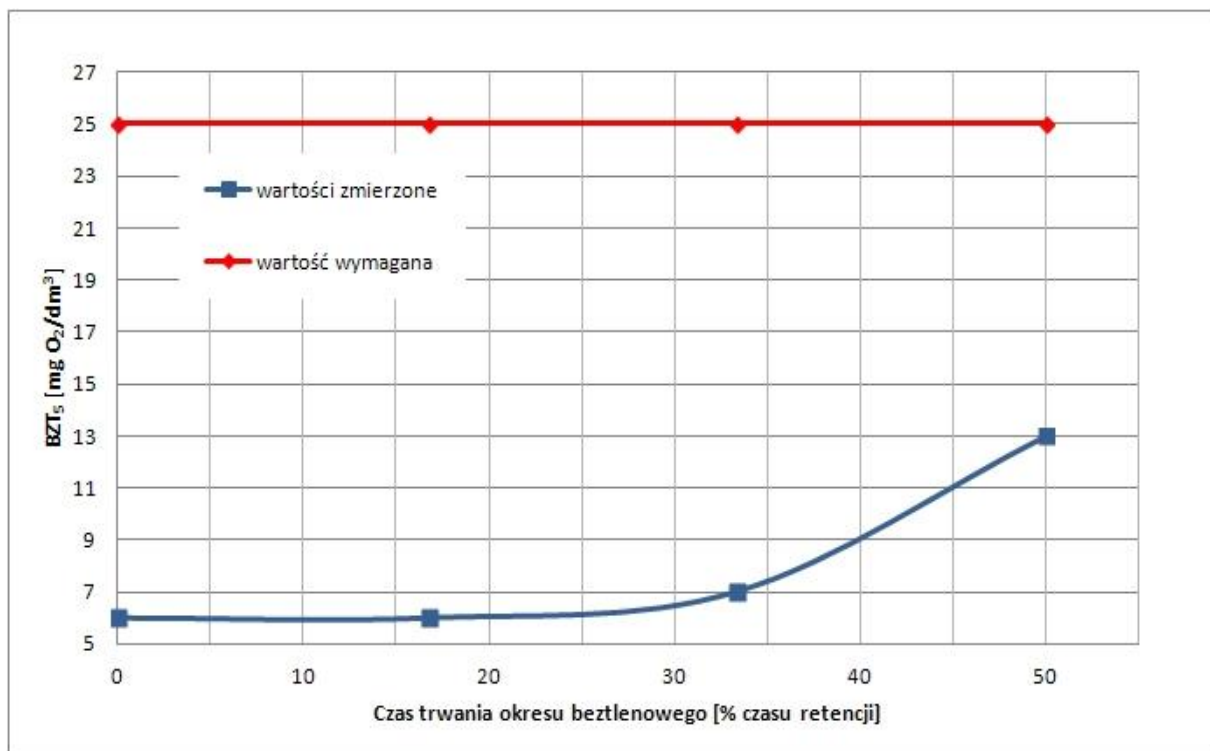
napowietrzaniem do $152 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ w 4. cyklu, w którym okres beztlenowy stanowił 50% czasu retencji ścieków.

Średni stopień usuwania ChZT ulegał w kolejnych cyklach badań zmniejszeniu z 83,9% do 77,9% (tabela 5).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984) określa dopuszczalne maksymalne ChZT, wymagane przy zrzucie oczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych, na poziomie $\leq 125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Z wykresu na rysunku 1 wynika, że poziom ChZT $\leq 125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ jest możliwy do uzyskania, jeśli czas trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji wyniesie do ok. 30% czasu retencji w tej komorze.

Wyniki badań dotyczących redukcji BZT₅ w procesie oczyszczania przefermentowanych ścieków metodą osadu czynnego z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i przerywanego zestawiono w tabeli 5 i przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Zależność BZT₅ ścieków oczyszczonych od czasu trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji
Dependence of BOD₅ in the treated wastewater from the anaerobic period duration in the chamber nitrification

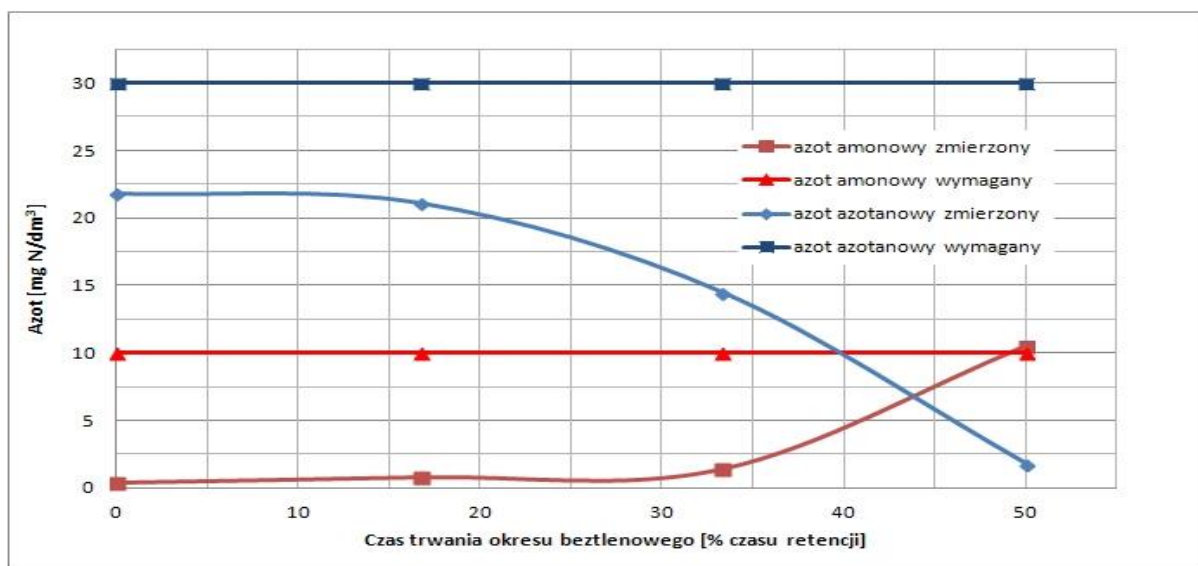
Zmiany BZT₅ ścieków oczyszczonych w miarę skracania czasu napowietrzania w komorze nityfikacji były nieistotne w pierwszych 3 cyklach badań. Wzrost BZT₅ odnotowano dopiero w 4. cyklu badań, w którym okres beztlenowy stanowił 50% czasu retencji ścieków (tabela 5, rysunek 2).

Podobnie średni efekt usuwania BZT₅, wahający się w pierwszych 3 cyklach badań w granicach od 94,9% do 95,9%, uległ wyraźniejszemu zmniejszeniu w 4 cyklu – do śr. 89,8% w stosunku do BZT₅ ścieków poddawanych oczyszczaniu.

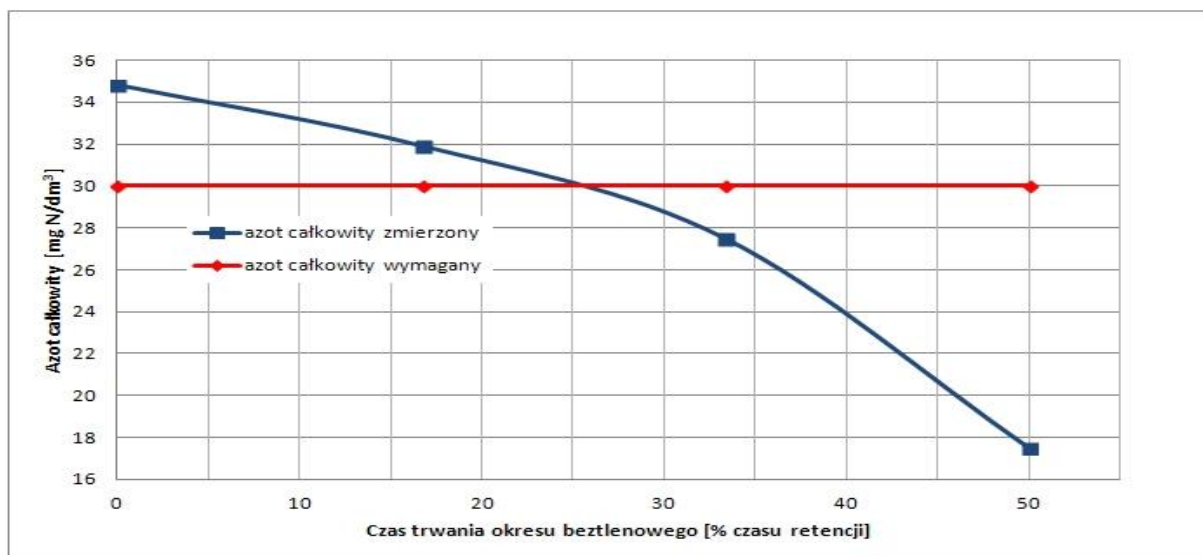
Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984) określa dopuszczalne maksymalne BZT₅, wymagane przy zrzucie oczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych, na poziomie $\leq 25 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Z wykresu na rysunku 2 wynika, że poziom BZT₅ $\leq 25 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ uzyskiwano we wszystkich cyklach badań, nawet do 50% okresu beztlenowego w komorze nityfikacji.

Wyniki badań dotyczących redukcji związków azotu w procesie oczyszczania prefermentowanych ścieków metodą osadu czynnego z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i przerywanego zestawiono w tabeli 5 i przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rysunek 3. Zależność zawartości azotu amonowego i azotanowego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji
Dependence of the content of ammonium and nitrate nitrogen in the treated wastewater from the anaerobic period duration in the chamber nitrification



Rysunek 4. Zależność zawartości azotu całkowitego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji
Dependence of total nitrogen in the treated wastewater from the anaerobic period duration in the chamber nitrification

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 3, w miarę wydłużania czasu trwania okresu beztlenowego wzrastał w ściekach oczyszczonych poziom azotu amonowego, a malał poziom azotu azotanowego.

Poziom azotu amonowego, przy ograniczeniu napowietrzania o 16,7% i 33,3% czasu retencji ścieków, wzrastał w niewielkim stopniu w stosunku do cyklu ciągłym napowietrzaniem. Dopiero gdy czas napowietrzania skrócono do 50%, poziom azotu amonowego wzrósł w istotnym stopniu.

Poziom azotu azotanowego w cyklu 2. był zbliżony do stwierdzonego w cyklu 1., w cyklu 3. uległ już zmniejszeniu, ale dopiero w cyklu 4. to obniżenie było znaczące w stosunku do cyklu 1. z ciągłym napowietrzaniem.

W efekcie opisanych zmian stężeń poszczególnych form azotu, stężenie azotu całkowitego malało w cyklach 2. i 3. w stosunku do cyklu 1., ale dopiero w cyklu 4. uległo znaczącemu zmniejszeniu (tabela 5 i rysunek 4).

Średni efekt usuwania azotu całkowitego, wynoszący w cyklu 1. z ciągłym napowietrzaniem 70,1% w stosunku do zawartości azotu w ściekach przefermentowanych, wzrastał w kolejnych cyklach badań do 83,7% w cyklu 4., w którym czas napowietrzania skrócono do 50% czasu retencji ścieków w komorze nityfikacji.

Z przedstawionego opisu zmian poszczególnych form azotu wynika, że wraz ze skracaniem okresu napowietrzania:

- zmniejszała się szybkość procesu nityfikacji I° oraz nityfikacji II°,
- zwiększała się szybkość denityfikacji.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984) określa dopuszczalne maksymalne wartości związków azotu wymagane przy zrzucie oczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych na poziomie: ≤ 10 mg N-NH₄/dm³ – dla azotu amonowego, ≤ 30 mg N- NO₃/dm³ – dla azotu azotanowego i ≤ 30 mg N/dm³ – dla azotu całkowitego.

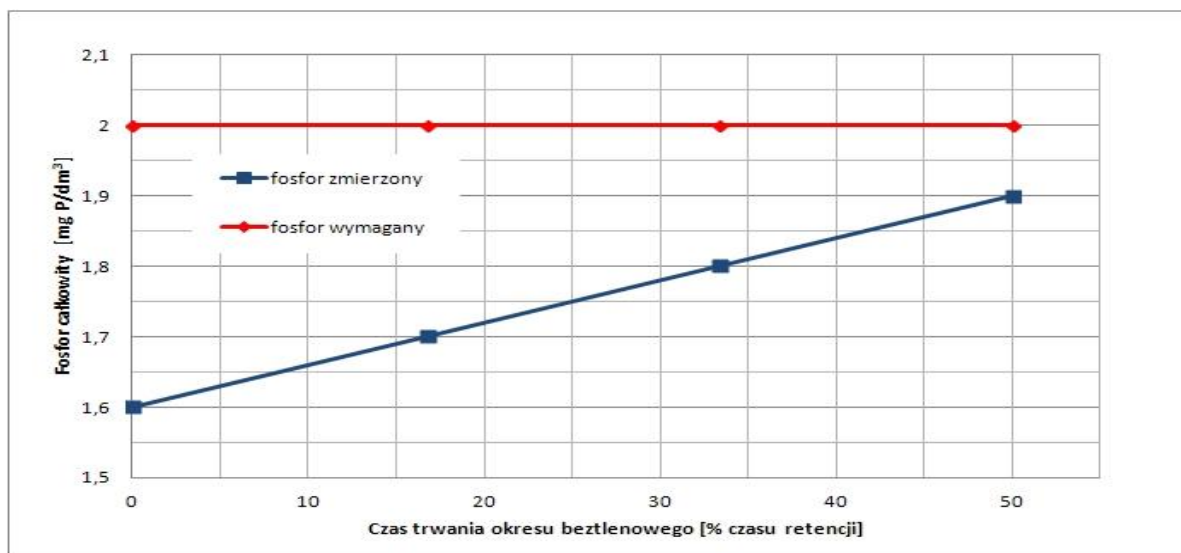
Z wykresu na rysunku 4 wynika, że poziom azotu amonowego ≤ 10 mg N-NH₄ /dm³ jest możliwy do uzyskania, jeśli czas trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji wyniesie ok. 40% czasu retencji w tej komorze.

Poziom azotu azotanowego ≤ 30 mg N-NH₄/dm³ jest możliwy do uzyskania z zastosowaniem ciągłego napowietrzania, ale coraz korzystniejsze wyniki uzyskuje się w miarę przedłużania czasu trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji w badanym zakresie do 50% czasu retencji w tej komorze.

Z wykresu na rysunku 4 wynika, że poziom azotu całkowitego ≤ 30 mg N/dm³ jest możliwy do uzyskania, jeśli czas trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji wyniesie ok. 30% czasu retencji w tej komorze.

Biorąc pod uwagę wymagania dla wszystkich form azotu, w stosunku do których przepisy prawne określają dopuszczalny ich poziom przy zrzucie do wód powierzchniowych, tj. azotu amonowego, azotanowego i całkowitego, należy przyjąć jako korzystny okres beztlenowy w komorze nityfikacji nie dłuższy niż 30% czasu retencji.

Wyniki badań dotyczących usuwania fosforu w procesie oczyszczania przefermentowanych ścieków metodą osadu czynnego z zastosowaniem napowietrzania ciągłego i przerywanego zamieszczono w tabeli 5 i przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5. Zależność zawartości fosforu całkowitego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji
Dependence of total phosphorus content in the treated wastewater from the anaerobic period duration in the chamber nitrification

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5 i na rysunku 5, w miarę wydłużania czasu trwania okresu beztlenowego wzrasta w ściekach oczyszczonych zawartość fosforu.

Można to tłumaczyć tym, że w usuwaniu związków fosforu ze ścieków biorą udział tzw. bakterie fosforowe mające zdolność akumulowania w komórkach fosfor w ilościach przewyższających ich potrzeby fizjologiczne. Rozwojowi bakterii fosforowych i wzmocnieniu gromadzenia polifosforanów w komórkach sprzyja przemienne występowanie warunków beztlenowych i tlenowych.

W strefie beztlenowej bakterie fosforowe hydrolizują polifosforany zmagazynowane w komórkach osadu czynnego, a uwolniony fosfor wydzielają do ścieków w postaci ortofosforanów. W związku z tym stężenie tego biogenu wzrasta w środowisku pozbawionym tlenu. W warunkach tlenowych szybko rosnące bakterie fosforowe pobierają ze ścieków fosfor, gromadząc go w komórkach. Fosfor opuszcza układ oczyszczania w biomase osadu nadmiernego. W suchej masie osadu nadmiernego odprowadzanego z układu oczyszczania jest około 4÷7% fosforu.

Dopuszczalny poziom fosforu w oczyszczonych ściekach nie przekraczał wymaganych wartości ani w cyklu 1. z ciągłym napowietrzaniem, ani w cyklach 2–4 z ograniczonym napowietrzaniem, nawet do 50% okresu beztlenowego w komorze nityfikacji.

WNIOSKI

1. Przerwywane napowietrzanie w komorze nityfikacji wpływa korzystnie na proces denityfikacji i usuwanie azotu ze ścieków.
2. Łączna przerwa w napowietrzaniu ścieków, wynosząca ok. 30% całego czasu retencji ścieków w komorze nityfikacji, zapewnia w oczyszczonych ściekach odpowiedni poziom wszystkich form azotu, a jednocześnie nie powoduje obniżenia efektywności usuwania związków węgla (ChZT i BZT₅) i fosforu.
3. Jednorazowe wyłączenie napowietrzania połączone z utrzymaniem mieszania zawartości komory nityfikacji, niepowodujące obniżenia efektów redukcji zanieczyszczeń związków węglowych i związków biogenych, może trwać do 4 godzin.
4. Osad czynny pracujący w komorze nityfikacji naprzemiennie w warunkach tlenowych i niedotlenionych wykazuje większą zdolność do sedymentacji, co ma istotne znaczenie dla pracy osadnika wtórnego.
5. Ograniczanie napowietrzania w komorze nityfikacji nie ma wpływu na wzrost i rozwój bakterii nityfikacyjnych, natomiast korzystnie wpływa na liczebność bakterii denityfikacyjnych.
6. Aktywność biochemiczna osadu czynnego zmniejsza się nieznacznie w miarę wydłużania okresu beztlenowego w komorze nityfikacji, ale pozostaje wyższa niż wartość 2,0 mg ChZT/ g s.m.×d, którą uznaje się za odpowiednią dla osadu pracującego w oczyszczalniach ścieków cukrowniczych.
7. Oczyszczanie ścieków sposobem napowietrzania przerywanego w komorze osadu czynnego przynosi efekty ekonomiczne poprzez obniżenie energochłonności procesu (skrócony do 30% czas pracy urządzeń napowietrzających) i wymierne zmniejszenie kosztów eksploatacji oczyszczalni.

PIŚMIENNICTWO

1. Bartoszewski K. i in. (1997). Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Kraków, Poznań, PZITS Oddział w Poznaniu, LEM s.c.
2. Baryga A., Poleć B. (2012). Problem usuwania azotu ze ścieków z cukrowni. Materiały z II Międzynarodowego Kongresu „Ochrona środowiska, energooszczędność, zbilansowane wykorzystanie środowiska”. Lwów: Narodowy Uniwersytet Lwowska Politechnika, s. 56

3. Borowski J. (2006). Monitoring natleniania przy cyklicznym napowietrzaniu w reaktorach o małej skali typu MBBR. *Inżynieria Ekologiczna*, 14, 49-62
4. Ćwiczenia laboratoryjne z mikrobiologii ogólnej. (1996). Praca zbiorowa pod redakcją A. Grabińskiej-Łoniewskiej. Warszawa: Oficyna Wydawnicza PW
5. Dębowski M., Zieliński M. (2012). Usuwanie związków węgla, azotu i fosforu w systemach oczyszczania ścieków. Wyd. VERLAG
6. Dymaczewski Z., Sozański M. M. (1995). Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Poznań
7. Heinrich Z., Witkowski A. (2006). Wybór systemu napowietrzania w procesie oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. *Inżynieria Ekologiczna*, 14, 12-16
8. Hermanowicz W. i in. (1999). Fizykochemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Arkady
9. Klimiuk E., Łebkowska M. (2008). Biotechnologia w ochronie środowiska. Warszawa: PWN
10. Kubica M., Kaszycki P., Kołoczek H. (2001). Optymalizacja biologicznej metody degradacji tłuszczów. *Inżynieria Ekologiczna*, 4, 23-28
11. Makowska M., Wencel R., Gadziński B. (2004). Usuwanie zanieczyszczeń organicznych i biogennych w minioczyszczalniach z osadem czynnym. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 9, 310-315
12. Oleszkiewicz J. A. (1997). Biologiczne usuwanie azotu. Materiały z Międzynarodowej Konferencji. Kraków, 16-18.06.1997, 3.1-3.25
13. PN – EN 25813:1997: Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego
14. PN – EN 25663:2001: Jakość wody. Oznaczanie azotu Kjeldahla
15. PN-ISO 5664:2002: Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego
16. PN – EN 1899-1:2002: Jakość wody. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dobach (BZT_n). Część 1: Metoda rozcieńczania i szczepienia z dodatkiem allilotiomocznika
17. PN – ISO 6060:2006: Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu
18. Połec B. (1998). Proekologiczna gospodarka wodno-ściekowa cukrowni. Część II – Biologiczne oczyszczanie ścieków cukrowniczych. Warszawa: Wydawnictwo Fundacja Rozwój SGGW
19. Połec B. (2005). Możliwości usprawnienia procesów eliminacji związków azotowych ze ścieków cukrowniczych. *Gazeta Cukrownicza*, 9, 260-264

20. Pořeć B. (2007). Odstraňování dusikatých sloučenin z odpadních vod cukrovarů, *Listy Cukrovarnické a Řepářské*, 2007, 5-6, 181-184
21. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984)
22. Siuta J. (2006). Natlenianie w ochronie i użytkowaniu środowiska – panorama zagadnień. *Inżynieria Ekologiczna*, 14, 7-10
23. Szewczyk K. W. (2005). *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*. Warszawa: PW