

Politechnika Wrocławska

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

Porównanie przebiegu procesu
biologicznej denitryfikacji
w obecności wapnia, żelaza
i glinu.

Rozprawa doktorska

mgr inż. Aleksandra Sambor

Promotor:

dr hab. inż. Krzysztof Bartoszewski, prof. P.Wr.
--

dr hab. inż. Ryszard Szetela, prof. P.Wr.

Słowa kluczowe:

denitryfikacja

reaktor SBR

wapń

żelazo

glin

Wrocław 2003

Spis treści

1	WPROWADZENIE.....	10
2	BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW	11
2.1	OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ŚCIEKÓW.....	11
2.2	OSAD CZYNNY.....	12
2.2.1	<i>Charakterystyka procesu osadu czynnego.....</i>	<i>12</i>
2.2.2	<i>Rozwój technologii procesu osadu czynnego.....</i>	<i>15</i>
2.3	METODY USUWANIA AZOTU.....	17
2.4	BIOLOGICZNA DENITRYFIKACJA	18
2.4.1	<i>Charakterystyka procesu.....</i>	<i>18</i>
2.4.2	<i>Czynniki wpływające na proces biologicznej denitryfikacji</i>	<i>21</i>
3	CHEMICZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW.....	26
3.1	CHEMICZNE USUWANIE FOSFORU.....	26
3.2	WPLYW METALI WCHODZĄCYCH W SKŁAD KOAGULANTÓW STOSOWANYCH W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW NA OSAD CZYNNY	29
3.2.1	<i>Wapń.....</i>	<i>29</i>
3.2.2	<i>Żelazo.....</i>	<i>30</i>
3.2.3	<i>Glin.....</i>	<i>31</i>
4	CEL I ZAKRES PRACY	32
5	OPIS STANOWISKA BADAWCZEGO	33
5.1	ROZWIĄZANIA TECHNICZNE STANOWISKA BADAWCZEGO.	35
5.2	PARAMETRY TECHNOLOGICZNE.....	36
6	METODYKA BADAŃ	39
6.1	METODOLOGIA PROWADZENIA BADAŃ.....	39
6.2	ANALITYKA SKŁADU ŚCIEKÓW	41
6.3	ANALITYKA SKŁADU OSADU CZYNNEGO	42
7	BADANIA WSTĘPNE	44
7.1	SPRAWDZENIE POPRAWNOŚCI KONFIGURACJI STANOWISKA BADAWCZEGO....	44
7.1.1	<i>Wpracowanie osadu czynnego – ustalanie reżimu technologicznego oraz składu ścieków syntetycznych.....</i>	<i>44</i>
7.1.2	<i>Stężenie tlenu rozpuszczonego.....</i>	<i>46</i>
7.1.3	<i>Potencjał oksydacyjno-redukcyjny.....</i>	<i>47</i>
7.1.4	<i>Odczyn pH.....</i>	<i>48</i>
7.2	PRZEBIEG DENITRYFIKACJI I CHARAKTERYSTYKA PROCESU OSADU CZYNNEGO	

7.3	WNIOSKI Z BADAŃ WSTĘPNYCH.....	52
8	PORÓWNANIE PRZEBIEGU PROCESU BIOLOGICZNEJ DENITRYFIKACJI W OBECNOŚCI WAPNIA ORAZ GLINU	53
8.1	METODYKA PROWADZENIA BADAŃ.....	53
8.2	WYNIKI BADAŃ.....	53
8.2.1	Stężenie tlenu rozpuszczonego.....	53
8.2.2	Potencjał oksydacyjno – redukcyjny.....	57
8.2.3	Odczyn pH.....	57
8.2.4	Efekty oczyszczania ścieków.....	57
8.2.5	Charakterystyka procesu.....	62
8.2.6	Analiza mikroskopowa osadu czynnego.....	67
8.3	WNIOSKI Z PIERWSZEJ SERII BADAŃ.....	74
9	PORÓWNANIE PRZEBIEGU PROCESU BIOLOGICZNEJ DENITRYFIKACJI W OBECNOŚCI ŻELAZA ORAZ GLINU.....	75
9.1	METODYKA PROWADZENIA BADAŃ.....	75
9.2	WYNIKI BADAŃ.....	75
9.2.1	Stężenie tlenu rozpuszczonego.....	75
9.2.2	Potencjał oksydacyjno – redukcyjny.....	79
9.2.3	Odczyn pH.....	79
9.2.4	Efekty oczyszczania ścieków.....	79
9.2.5	Charakterystyka procesu.....	84
9.3	WNIOSKI Z DRUGIEJ SERII BADAŃ.....	102
10	WNIOSKI KOŃCOWE	103
11	LITERATURA	104
12	ZAŁĄCZNIKI.....	108

Spis rysunków

Rys. 2.1 Schematy układów do usuwania związków węgla i azotu.....	15
Rys. 2.2 Schemat układu do usuwania fosforu.	16
Rys. 2.3 Wybrane schematy układów do zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu i fosforu.	17
Rys. 2.4 Schemat biologicznej denitryfikacji wg Wrage N. i in., 2001.	19
Rys. 2.5 Dysymilacyjna redukcja azotanów przez różne bakterie wg Kunicki – Goldfinger W., 1998.....	19
Rys. 2.6 Przykładowe reakcje denitryfikacji w zależności od rodzaju źródła energii i węgla: 20	
Rys. 5.1 Schemat stanowiska badawczego	34
Rys. 7.1. Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktorów SBR.	46
Rys. 7.2 Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktorów SBR.....	47
Rys. 7.3 Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora K.....	48
Rys. 8.1. a) Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora K.....	54
b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora K.	54
c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora K.....	54
Rys. 8.2.a) Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora CA.	55
b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora CA.....	55
c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora CA.	55
Rys. 8.3. a) Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora AL.....	56
b) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora AL.	56
c) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora AL.	56
Rys. 8.4 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych.	59
Rys. 8.5 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej.	60
Rys. 8.6 Efektywność usuwania zanieczyszczeń.	61
Rys. 8.7 Stężenie osadu czynnego w poszczególnych reaktorach	63
Rys. 8.8 Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków.....	64
Rys. 8.9 Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego	65
Rys. 9.1 a) Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora K.....	76
b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora K.	76
c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora K.....	76
Rys. 9.2. a) Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora FE.....	77
b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora FE.	77

c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora FE.	77
Rys. 9.3. a) Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora AL.	78
b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora AL.	78
c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora AL.	78
Rys. 9.4 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych.	81
Rys. 9.5 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej.	82
Rys. 9.6 Efektywność usuwania zanieczyszczeń.	82
Rys. 9.7 Stężenie osadu czynnego w reaktorach.	84
Rys. 9.8 Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków.	85
Rys. 9.9 Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego.	86
Rys. 9.10. Dyfraktogram osadu czynnego z reaktora K.	100
Rys. 9.11. Dyfraktogram osadu czynnego z reaktora FE.	101
Rys. 9.12. Dyfraktogram osadu czynnego z reaktora AL.	101

Spis fotografii

Fot. 5.1 Ogólny widok stanowiska badawczego.	33
Fot. 8.1 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Kolonia orzęsek osiadłych <i>Epistylis lacustris</i> . Powiększenie 320 x	72
Fot. 8.2 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny nicien <i>Plectus</i> sp. Powiększenie 320 x.....	72
Fot. 8.3 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orzęsek osiadły <i>Vorticella microstoma</i> . Powiększenie 320 x	73
Fot. 8.4 Mikroskopowy obraz osadu czynnego CA. Widoczny nicien (Nematoda). Powiększenie 320 x.....	73
Fot. 8.5 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczny orzęsek osiadły <i>Vorticella</i> sp. Powiększenie 320 x.....	74
Fot. 9.1 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K . Powiększenie 160 x.....	93
Fot. 9.2 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora FE. Powiększenie 160 x	93
Fot. 9.3 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Powiększenie 160 x.....	94
Fot. 9.4 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczna kolonia orzęsek osiadłych <i>Epistylis lacustris</i> . Powiększenie 320 x.....	94
Fot. 9.5 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczna kolonia orzęsek osiadłych <i>Epistylis lacustris</i> . Powiększenie 320 x.....	95
Fot. 9.6 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczne orzęski osiadłe <i>Opercularia coarctata</i> . Powiększenie 320 x.....	95
Fot. 9.7 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora FE. Widoczna kolonia orzęsek osiadłych <i>Opercularia microdiscum</i> . Powiększenie 320 x.....	96
Fot. 9.8 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orzęsek osiadły <i>Vorticella microstoma</i> . Powiększenie 320 x	96
Fot. 9.9 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczna korzenionózka <i>Clathrulina elegans</i> oraz orzęski osiadłe <i>Podophyra fixa</i> . Powiększenie 320 x.....	97
Fot. 9.10 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orzęsek osiadły <i>Vorticella putrina</i> . Powiększenie 320 x	97
Fot. 9.11 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orzęsek osiadły <i>Sphaerophyra magna</i> Maupas. Powiększenie 160 x.....	98
Fot. 9.12 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczne nicienie <i>Plectus</i> sp.. Powiększenie 320 x.....	98

Fot. 9.13 Obraz skaningowy osadu czynnego z reaktora K, 1:200	99
Fot. 9.14 Obraz skaningowy osadu czynnego z reaktora FE, 1:200	99
Fot. 9.15 Obraz skaningowy osadu czynnego z reaktora AL, 1:200.....	99

Spis tabel

Tabela 2.1 Przedziały zmienności składu ścieków komunalnych określone na podstawie badań przeprowadzonych w Polsce [Łomotowski J. i Szpindor A., 1999].....	11
Tabela 3.1 Teoretyczne i stosowane w praktyce dawki soli żelaza i glinu do strącania związków fosforu ze ścieków [Łomotowski J. i Szpindor A., 1999]	28
Tabela 5.1 Składniki ścieków syntetycznych użytych w badaniach	37
Tabela 5.2 Skład ścieków surowych – seria I (próby sączone).....	38
Tabela 5.3 Skład ścieków surowych – seria II (próby sączone)	38
Tabela 6.1 Zestawienie wykonywanych analiz ścieków i osadu czynnego.....	39
Tabela 6.2 Harmonogram prowadzenia badań laboratoryjnych	40
Tabela 6.3 Metodyka oznaczeń fizyko-chemicznych.....	41
Tabela 6.4 Metodyka oznaczeń składu fizyko-chemicznego osadu czynnego	43
Tabela 7.1 Charakterystyka składu ścieków surowych (próby sączone).....	49
Tabela 7.2 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych (próby sączone)	49
Tabela 7.3 Efektywność usuwania zanieczyszczeń.....	50
Tabela 7.4 Obciążenie reaktorów SBR.....	50
Tabela 7.5 Zawartości osadu czynnego w reaktorach	51
Tabela 7.6 Zawartość azotu i fosforu w osadzie czynnym	51
Tabela 8.1 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych (próby sączone)	58
Tabela 8.2 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej (próby sączone)	58
Tabela 8.3 Efektywność usuwania zanieczyszczeń.....	59
Tabela 8.4 Zawartości osadu czynnego w reaktorach	63
Tabela 8.5 Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków	63
Tabela 8.6 Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego.....	64
Tabela 8.7 Ładunki metali w osadzie nadmiernym wynikające z bilansu oraz z wykonanych analiz	65
Tabela 8.8 Reaktor 1 z KNO_3 Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego	68
Tabela 8.9 Reaktor 1 z KNO_3 Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego.....	69
Tabela 8.10 Reaktor 2 z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego	69

Tabela 8.11 Reaktor 2 z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego	70
Tabela 9.12 Reaktor 3 z $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego	70
Tabela 8.13 Reaktor 3 z $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego	71
Tabela 9.1 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych (próby sączone)	80
Tabela 9.2 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej (próby sączone)	80
Tabela 9.3 Efektywność usuwania zanieczyszczeń.....	81
Tabela 9.4 Zawartości osadu czynnego w reaktorach	84
Tabela 9.5 Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków	85
Tabela 9.6 Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego.....	86
Tabela 9.7 Ładunki metali w osadzie wynikające z bilansu oraz z wykonanych analiz	87
Tabela 9.8 REAKTOR K Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego	90
Tabela 9.9 REAKTOR K Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego.....	90
Tabela 9.10 REAKTOR FE Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego	91
Tabela 9.11 REAKTOR FE Wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego	91
Tabela 9.12 REAKTOR AL Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego	92
Tabela 9.13 REAKTOR AL Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego.....	92

1 WPROWADZENIE

Wzmożony rozwój cywilizacji w ostatnim stuleciu doprowadził do zwiększenia ilości oraz pogorszenia jakości ścieków odprowadzanych do środowiska, czego konsekwencją jest zanieczyszczenie wód powierzchniowych. Doprowadziło to do podjęcia działań mających na celu oczyszczanie ścieków masowo powstających w gospodarstwach domowych oraz w różnych gałęziach przemysłu.

Pierwsze biologiczne oczyszczalnie ścieków, oczyszczające ścieki w gruncie, zaczęto stosować w drugiej połowie XIX wieku. Charakteryzowały się one znaczną efektywnością usuwania związków biogennych, pomimo swego pierwotnego celu, jakim było usuwanie związków węgla, dla którego powstały. Podstawy teoretyczne procesów biologicznego oczyszczania ścieków opracowano w połowie XX wieku. Był to okres wzmożonego rozwoju technologii opartych na złożach biologicznych oraz procesie osadu czynnego. Proces osadu czynnego został zapoczątkowany i rozwinięty w Anglii w 1914 roku przez Arderna i Locketta [Dymaczewski Z. i in., 1997]. Obecnie stosowanych jest wiele układów biologicznego oczyszczania ścieków, w większości średnich i dużych oczyszczalni, o różnych konfiguracjach układów (osad czynny, złoża biologiczne, osad czynny-złoża biologiczne).

Wprowadzanie do wód powierzchniowych związków biogennych powoduje ich eutrofizację oraz wtórne zanieczyszczenie. Konieczność zapobieżenia tym zjawiskom doprowadziła do podjęcia licznych badań naukowych i opracowania nowych technologii oczyszczania ścieków. Obecnie znanych jest już wiele układów technologicznych do usuwania związków biogennych, o różnej efektywności denitryfikacji i defosfatacji, które wykorzystywane są w oczyszczalniach ścieków zarówno w kraju jak i zagranicą.

W celu polepszenia jakości odpływu z oczyszczalni ścieków często wspomaga się metody biologicznego oczyszczania ścieków metodami chemicznymi poprzez zastosowanie odpowiednich substancji chemicznych, które dawkuje się w różnych miejscach układów technologicznych oczyszczania ścieków. Substancje te oddziałują w różny sposób na pracę mikroorganizmów oraz właściwości sedymentacyjne osadu czynnego.

Niniejsza praca poświęcona została porównaniu przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji w obecności wapnia, żelaza i glinu, czyli metali wchodzących w skład koagulantów stosowanych w oczyszczaniu ścieków.

2 BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

2.1 Ogólna charakterystyka ścieków

Ściekami nazywamy wody wodociągowe lub opadowe, które zostały zanieczyszczone wskutek działalności człowieka. W skład ścieków wchodzi następujące grupy zanieczyszczeń: zawieszone, rozpuszczone i koloidalne. Z uwagi na skład chemiczny zanieczyszczenia można podzielić na organiczne i nieorganiczne. Cechą specyficzną ścieków jest ich skażenie bakteriologiczne (bakterie chorobotwórcze, pierwotniaki, robaki) [Dymaczewski Z. i in., 1997]. Przed wprowadzeniem ścieków do odbiornika (wody płynące, stojące) należy je poddać procesowi oczyszczania w oczyszczalni ścieków, dokąd transportowane są systemem kanalizacyjnym. Skład ścieków może być różny, zmieniający się w sposób losowy nawet w ciągu doby. Przykładowe przedziały zmienności składu ścieków komunalnych w Polsce przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1

Przedziały zmienności składu ścieków komunalnych określone na podstawie badań przeprowadzonych w Polsce [Łomotowski J. i Szpindor A., 1999]

Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostka	Przedział zmienności
BZT ₅	g O ₂ /m ³	21-1480
Zawiesiny ogólne	g/m ³	4-1708
Azot ogólny	g N/m ³	5,4-127,9
Azot amonowy	g N/m ³	0,5-90
Fosfor ogólny	g P/m ³	0,9-19,7
Ortofosforany	g P/m ³	0,4-15,8

Ścieki miejskie oraz ścieki przemysłowe stanowią główne źródło związków biogenych w wodach powierzchniowych. Związki azotu i fosforu są zatem ważnymi wskaźnikami zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Regulują one aktywność procesów biologicznych w środowisku wodnym. Obserwuje się zwiększony przyrost masy glonów gdy stężenie azotu przekracza 0,3 gN/m³, a stężenie fosforu jest powyżej 0,01 gP/m³ [Bernacka i in., 1995, Imhoff R. i in., 1996]. Szacuje się, że około 45% ładunku azotu i około 70% ładunku fosforu w wodach powierzchniowych pochodzi ze ścieków. Coraz bardziej postępujący proces eutrofizacji wód powierzchniowych stanowi przyczynę zaostreżania się przepisów

dotyczących jakości odprowadzanych ścieków. Aby spełnić wymogi Unii Europejskiej, dotyczące zawartości związków biogenych w ściekach oczyszczonych, państwa należące do niej są zobligowane do stosowania w oczyszczalniach ścieków metod biologicznych lub biologiczno-chemicznych o wysokiej efektywności.

2.2 Osad czynny

2.2.1 *Charakterystyka procesu osadu czynnego*

2.2.1.1 Ogólna charakterystyka procesu

Oczyszczanie ścieków osadem czynnym można określić jako reaktor z biologicznie zamkniętym systemem [Hartmann L., 1999], w którym mikroorganizmy w procesie tlenowym rozkładają zanieczyszczenia organiczne do dwutlenku węgla, wody, siarczanów, fosforanów, azotanów i innych oraz tworzy się nowa materia organiczna. W trakcie syntezy biomasy ze ścieków pobierane są: węgiel, azot, fosfor, siarka, tlen oraz niezbędne mikroelementy, czego następstwem jest obniżenie ich stężeń w roztworze.

Najważniejszym elementem procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym są kłaczkosady, w skład których wchodzi wg Eikelboom'a i Van Buijsen'a [1999]:

- żywe komórki, głównie bakterie
- martwe komórki
- nie rozłożone wielkie organiczne cząstki, gromadzone w kłaczkach
- części nieorganiczne, np. piasek ze ścieków.

Jorand F. i in. [1995] podaje definicję osadu czynnego jako heterogenicznej mieszaniny cząstek, mikroorganizmów, koloidów, polimerów organicznych i kationów.

Część organiczna osadu czynnego w komunalnych oczyszczalniach ścieków wynosi około 67 do 70% (z czego: 30-40% to węgiel organiczny, 6-8% to azot organiczny, 0,6-1,8% to fosfor organiczny), a nieorganiczna 30 do 33% (w tym: CaO 20-25%, Al₂O₃ 17-20%, Fe₂O₃ 6-7%, SiO₂ 30-35%, P₂O₅ 12-15%) [Hartmann L., 1999; Henze M., 2000]. Większość cząstek wchodzących w skład osadu czynnego jest mniejszych od 5 µm [Jorand i in., 1995; Parker D. i in., 1971; Li D. i Ganczarczyk J., 1991]. Li D. i Ganczarczyk J. zaobserwowali, że największe jest natężenie kłaczków o rozmiarach od 68 do 183 µm. Sprawność osadu czynnego zależy od aktywności biomasy kłaczków, a także od względnej ich powierzchni. Na właściwości sedymentacyjne osadu czynnego mają wpływ w sposób pośredni lub bezpośredni właściwości fizyczno-chemiczne kłaczków takie jak: rozmiar,

powierzchnia, gęstość, kształt, rodzaj i wielkość polimerów zewnątrzkomórkowych [Jorand i in., 1995; Eriksson L. i Alm B., 1991; Forster C., 1985; Urbain V. i in., 1993]. Skład kłaczków osadu czynnego zależy od wielu czynników, lecz decydujące znaczenie ma skład ścieków. Ważne jest, aby zawierały one wszystkie potrzebne składniki odżywcze w dostatecznej ilości.

Oprócz mineralizacji, w procesie osadu czynnego unieszkodliwiane są również mikroorganizmy patogenne (bakterie chorobotwórcze, wirusy, jaja helmintów, cysty). Wg Bitton'a [1994] można usunąć od 80 do 90% bakterii z grupy *coli* oraz *Salmonella* a także około 98% cyst (uzyskano taką redukcję cyst *Giarda* w odpływie z komory osadu czynnego). Bitton uważa, że w procesie osadu czynnego mikroorganizmy patogenne ulegają dezaktywacji i są sorbowane na kłaczkach osadu czynnego bądź też są pożywką dla pierwotniaków.

2.2.1.2 Parametry technologiczne

Podstawowymi parametrami technologicznymi procesu osadu czynnego są: zawartość suchej masy osadu i jej frakcji lotnej w reaktorze, obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, wiek osadu, hydrauliczny czas przetrzymania oraz indeks objętościowy osadu czynnego.

Typowa zawartość suchej masy w komorach osadu czynnego mieści się w przedziale od 2000 do 5000 g/m³ [Grady L. i in., 1999]. Wartość ta zależy od systemu, obciążenia oraz wieku osadu. Minimalna zawartość suchej masy osadu, poniżej której proces flokulacji kłaczków osadu czynnego byłby zakłócony, a osad wykazywałby złe właściwości sedymentacyjne, konsekwencją czego byłoby wynoszenie dużej ilości zawiesiny z reaktora i zła jakość ścieków oczyszczonych odpływających z reaktora, zawiera się w przedziale od 500 do 1000 g/m³ [Grady L. i in., 1999].

Obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń to dobowy ładunek zanieczyszczeń organicznych wyrażonych np. w BZT₅ przypadający na jednostkę masy biomasy osadu czynnego. Można wyróżnić osad czynny nisko, średnio lub wysoko obciążony. W tradycyjnych komorach osadu czynnego, przeznaczonych do usuwania ze ścieków związków węgla, obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń jest większe od 0,2 gBZT₅/ gsmo d. Przy obciążeniu osadu ładunkiem niższym od 0,2 gBZT₅/ gsmo d zachodzi proces nitryfikacji, a w przypadku braku tlenu możliwa jest denitryfikacja i akumulacja fosforu w jednostopniowym osadzie czynnym. W układach do usuwania węgla, azotu i fosforu obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń powinno być niższe od 0,1 gBZT₅/ gsmo d, lecz nie może być niższe od 0,05 gBZT₅/ gsmo d (ze względu na rozwój bakterii nitkowatych) [Łomotowski J., Szpindor A., 1999].

Wiek osadu czynnego określa najbardziej prawdopodobny czas przebywania kłaczków osadu w reaktorze i w osadniku wtórnym. W tradycyjnych układach oczyszczania ścieków wiek osadu wynosi od 5 do 15 dób.

Hydrauliczny czas przetrzymania jest to czas przebywania cząstek cieczy (ścieków) w układzie oczyszczania. W konwencjonalnych układach wartość tego parametru waha się od 3 do 36 godzin.

Indeks objętościowy osadu czynnego pokazuje jaką objętość zajmuje 1 g zagęszczonego osadu po 30 minutach sedymentacji. W normalnych warunkach wartość indeksu objętościowego w ściekach komunalnych znajdują się 80 a 120 cm³/g sm [Hartmann L.,1999].

2.2.1.3 Mikrobiologia osadu czynnego

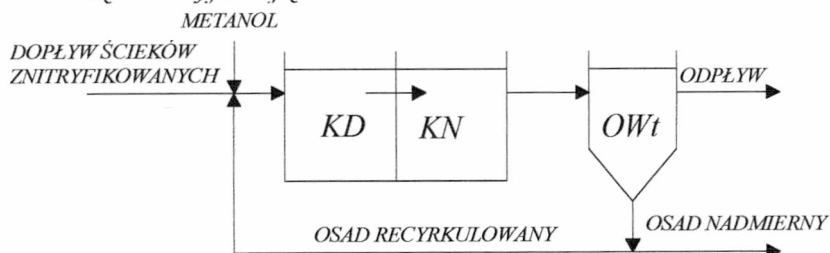
Kłaczki osadu czynnego stanowią kolonie bakterii jednego rodzaju w strefach brzegowych oraz różnego rodzaju w części centralnej. Przypuszcza się, że różne kłaczki są tworem różnych rodzajów bakterii. Różnorodność ta jest tym większa im mniejsze jest obciążenie osadu. Zidentyfikowano ponad 300 grup bakterii obecnych w osadzie. Przede wszystkim w osadzie czynnym występują: *Acinetobacterium*, *Pseudomonas*, *Zooglea*, *Enterobacteriaceae*, *Aeromonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Comomonas*, *Brevibacterium* i *Micrococcus* [Hartmann L.,1999; Bitton G., 1994]. Skład populacji bakterii podlega ciągłym przeobrażeniom, które są uwarunkowane zmianami składu ścieków oraz wynikiem własnej dynamiki, której przyczyny nie są bliżej zbadane [Hartmann L.,1999]. Oprócz bakterii tworzących kłaczki w osadzie czynnym mogą występować również bakterie nitkowate, których obfity rozwój może być przyczyną powstawania osadu spęczniełego. W większości osadów czynnych stwierdza się również obecność mikroorganizmów wyższych. Organizmy te żywią się przeważnie bakteriami wolno pływającymi w płynie międzykłaczkowym lub bakteriami znajdującymi się na brzegach kłaczków. Do organizmów tych zaliczamy: pierwotniaki (*Protozoa*), wrotki (*Rotatoria*) i nicienie (*Nematodes*). Spośród wielu grup pierwotniaków w osadach ściekowych występują głównie orzęski - *Ciliata* (*Vorticella* sp., *Carchesium* sp., *Opercularia* sp., *Epistylis* sp., *Euplotes* sp., *Copidium* colpoda, *Blepharisma* sp.), wiciowce – *Flagellata* (*Bodo* sp. *Hexamitus* sp., *Monosiga* sp., *Pleuromonas* sp., *Poteriodendron* sp., *Trepomonas* sp.), korzenionózki – *Rhizopoda* (*Ameby nagie*, *Ameby skorupkowe*) oraz słonecznice – *Heliozoa* [Eikelboom.D i Van Buijsen H., 1999]. W osadzie czynnym mogą występować także grzyby (*Geotrichum*, *Penicilium*, *Cladosporium*). Obecność określonych grup mikroorganizmów pozwala na ocenę pracy osadu czynnego i tak np. liczne występowanie orzęsek osiadłych

takich jak: *Vorticella convallaria*, *Vorticella fromanteli*, *Carchesium polypirum*, *Vorticella simili*, *Apidisca costata* świadczy o dobrej pracy osadu, a obecność takich organizmów jak: *Vorticella alba*, *Opercularia coartata*, *Bodo sp.*, *Zooglea ramigera*, *Hexamitus*, *Trepomonas* wskazuje na przeciążenie osadu związkami organicznymi i złą pracę osadu czynnego [Pawlaczyk – Szpilowa M., 1978].

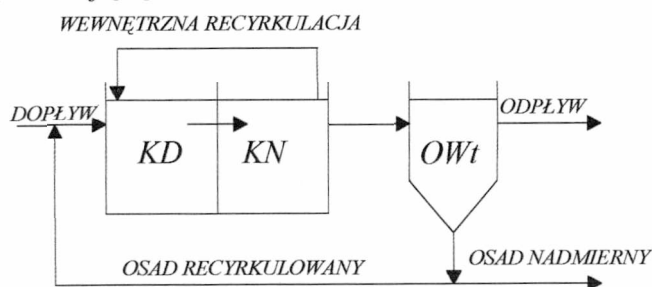
2.2.2 Rozwój technologii procesu osadu czynnego

Pierwszy układ oczyszczania ścieków składający się z dwóch reaktorów, tlenowego i anoksycznego, służący do biologicznego usuwania azotu, powstał w latach sześćdziesiątych. Wprowadzenie komory anoksycznej po komorze tlenowej umożliwiło usuwanie azotu w procesie denitryfikacji. Wadą tego układu była konieczność wprowadzania zewnętrznego źródła węgla (np. metanolu, kwasu octowego, glukozy) dla bakterii denitryfikacyjnych (rys. 2.1a), co zwiększało koszty eksploatacyjne takiego systemu. W latach siedemdziesiątych opracowano technologię usuwania azotu z denitryfikacją wyprzedzającą, która polegała na tym, że zawracano ścieki bogate w azotany z komory tlenowej do komory anoksycznej (recyrkulacja wewnętrzna) eliminując konieczność stosowania dodatkowego źródła węgla (rys. 2.1b).

a) układ z wydzieloną denitryfikacją



b) układ z denitryfikacją wyprzedzającą

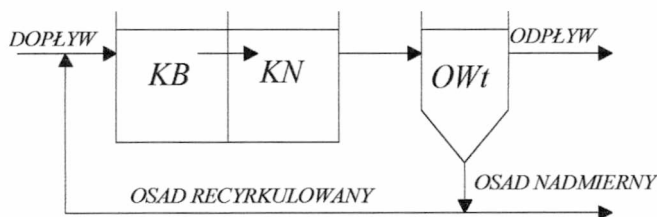


Rys. 2.1 Schematy układów do usuwania związków węgla i azotu.

Oprócz denitryfikacji wyprzedzającej stosowany jest układ z denitryfikacją symultaniczną, w którym w jednym reaktorze prowadzony jest proces nityfikacji i denitryfikacji w zależności od stężenia tlenu w reaktorze. Innym rozwiązaniem układu denitryfikacją symultaniczną jest układ z denitryfikacją naprzemienną, w którym ścieki przebywając w tym samym reaktorze poddawane są naprzemiennie warunkom tlenowym i beztlenowym. Przykładem denitryfikacji symultanicznej jest układ Biodenitro oraz układ Biodenipho, w którym oprócz procesu nityfikacji i denitryfikacji zachodzi proces defosfatacji.

W latach siedemdziesiątych wdrożono technologię Phoredox zwaną inaczej A/O, w której prowadzono biologiczną defosfatację (rys. 2.2).

układ A/O

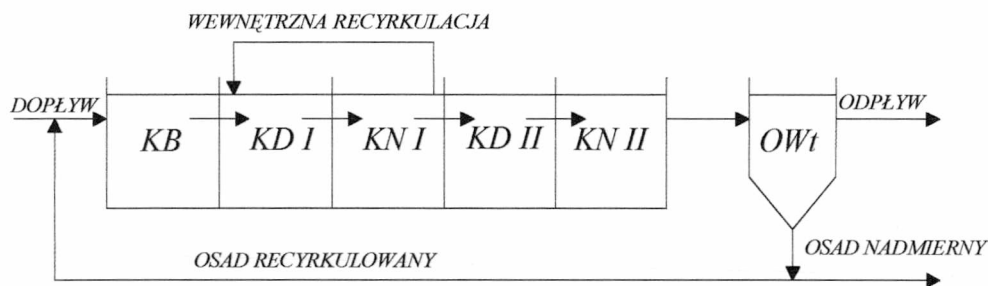


Rys. 2.2 Schemat układu do usuwania fosforu.

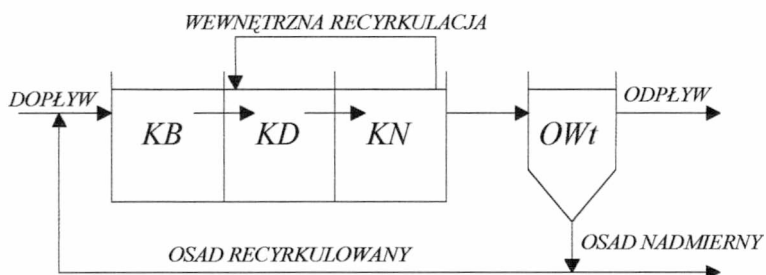
Kolejnym krokiem w rozwoju technologii oczyszczania ścieków było wprowadzenie układów trójfazowych służących do zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu i fosforu. Miało to miejsce w latach osiemdziesiątych, a nowe technologie to : 3-stopniowy Bardenpho lub A₂/O (rys. 2.3b), 5-stopniowy Bardenpho (rys. 2.3a), UCT (rys. 2.3c). Powyższe technologie ulegają cały czas rozwojowi i modyfikacjom (układ MUCT, zmodyfikowany układ Bardenpho). Nadal prowadzone są badania nad ich udoskonaleniem, np. nad jednoczesną biologiczną defosfatacją i denitryfikacją, w której azotany wykorzystywane są jako akceptory elektronów zamiast tlenu w fazie poboru fosforanów ze ścieków przez bakterie [Kuba T. i in., 1997; Kuba T. i in., 1993; Kern – Jespersen J. i Henze M., 1993; Kern – Jespersen J. i in. 1994].

Wszystkie przytoczone układy do usuwania związków węgla, azotu i fosforu złożone są z reaktorów przepływowych. Możliwe jest też usuwanie związków biogenych w reaktorach porcjowych SBR. Zastosowanie tych reaktorów w procesie oczyszczania jest korzystne z uwagi na mniejsze zapotrzebowanie powierzchni lecz wymaga stosowania minimum dwóch, bądź więcej reaktorów w celu zapewnienia ciągłości przepływu.

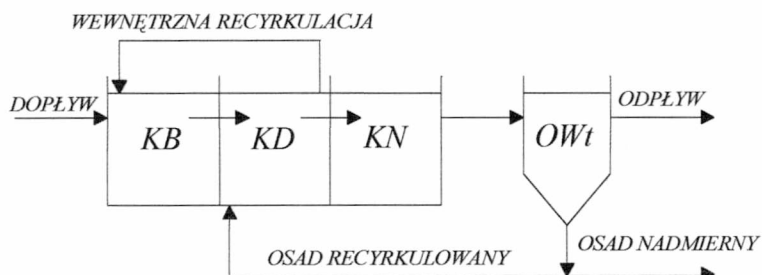
a) układ 5-stopniowy Bardenpho



b) układ 3-stopniowy Bardenpho



c) układ UCT



Rys. 2.3 Wybrane schematy układów do zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu i fosforu.

2.3 Metody usuwania azotu

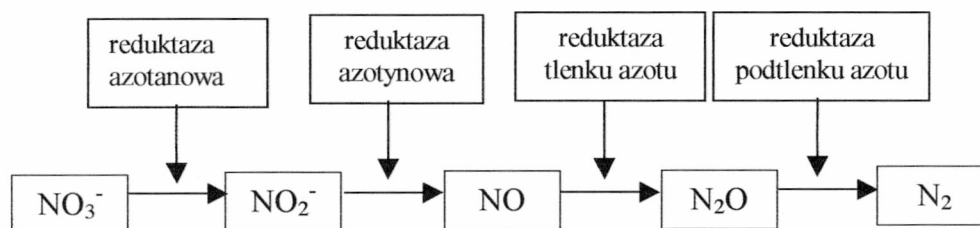
Aby spełnić wymogi Unii Europejskiej dotyczące ilości azotu wprowadzanego do odbiornika wraz ze ściekami oczyszczonymi (dla oczyszczalni 10tys.-100tys. mieszkańców - azot całkowity ma wynosić 15 mgN/dm^3 , dla oczyszczalni powyżej 100tys.mieszkańców – 10 mgN/dm^3), państwa należące do niej są zobligowane do zwiększenia usuwania związków azotu ze ścieków. Azot można usuwać metodami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. W przypadku ścieków dominującym procesem jest denitryfikacja biologiczna.

2.4 Biologiczna denitryfikacja

2.4.1 *Charakterystyka procesu*

Denitryfikacja jest procesem, w którym azotany redukowane są do azotu gazowego w wyniku serii wyodrębnionych reakcji bioenergetycznych [Knowles R., 1982]. Jest to kluczowy proces w obiegu azotu w naturze i zachodzi wszędzie tam, gdzie znajdują się azotany przy jednoczesnym braku tlenu lub jego śladowej ilości [Henze M. i in., 2000]. Biologiczna denitryfikacja jest ważnym procesem w usuwaniu azotu w technologii oczyszczania wody i ścieków. Pierwsza pilotowa oczyszczalnia, w której prowadzono proces biologicznej denitryfikacji powstała w Południowej Afryce w 1956 roku, a badania procesu redukcji azotanów do azotu gazowego były prowadzone przez Christianson'a [Johnson W. i Schroepfer G., 1964]. Biologiczna denitryfikacja jest często stosowana przy stosunkowo niskiej zawartości azotanów w ściekach pochodzenia domowego i rolniczego, gdy stężenie to znajduje się w przedziale 10-200 mg N/dm³ [Glass Ch. i in., 1998]. Większość mikroorganizmów prowadzących proces denitryfikacji stanowią bakterie takie jak: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Thiobacillus*, *Propionibacterium*, *Paracoccus denitrificans*, *Pseudomonas stutzeri*, *Alcaligenes faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* i inne [Baumann B., 1997; Glass Ch. i in., 1998; Wrage N. i in., 2001]. Lemmer i in. [1994] oraz Nielsen i Nielsen [2002] sugerują, że 10 do 90% populacji bakterii wchodzących w skład osadu czynnego jest zdolnych do prowadzenia tego procesu. Organizmy te mają zdolność wykorzystania azotanów jako końcowego akceptora elektronu zamiast tlenu. Są to organizmy w większości fakultatywne i w obecności tlenu zużywają go jako akceptor elektronów. Dlatego ważne jest aby w środowisku, w którym ma zajść denitryfikacja nie było tlenu, gdyż jest on faworyzowany w sytuacji gdy w ściekach jest tlen i azotany. W warunkach beztlenowych elektrony odłączane są od substratu oddechowego i przyłączane za pośrednictwem dysymilacyjnej reduktazy azotanowej (umiejscowionej w błonie cytoplazmatycznej komórki bakteryjnej) do azotanów, czego następstwem jest ich redukcja do azotynów. Następnie w obecności reduktazy azotynowej, reduktazy tlenku azotu oraz reduktazy podtlenku azotu następuje redukcja odpowiednio azotynów do tlenku azotu, tlenku azotu do podtlenku azotu i podtlenku azotu do azotu cząsteczkowego (rys.2.4). Synteza enzymów katalizujących reakcje w procesie denitryfikacji przebiega w warunkach anoksycznych [Baumann B. i in., 1997]. Baumann i in. podaje, że synteza reduktazy azotanowej i podtlenku azotu przebiega szybko i rozpoczyna się natychmiast po rozpoczęciu fazy anoksycznej. Natomiast synteza reduktazy

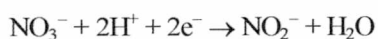
azotynowej przebiega bardzo wolno zarówno podczas trwania fazy anoksydacyjnej jak i tlenowej. Reduktaza azotynowa stanowi krytyczny enzym w rozwoju aktywności denitryfikacyjnej bakterii. Baumann i in. sugerują, że rozpoczęcie procesu denitryfikacji nie zależy tylko od czynników zewnętrznych (braku tlenu, obecności azotanów), ale także od parametrów wewnątrzkomórkowych, takich jak: ilość enzymów denitryfikujących, ilości nadzorujących białek lub stopnia pośredniej denitryfikacji.



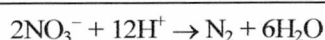
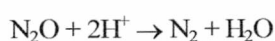
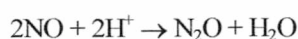
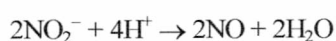
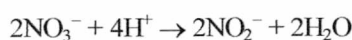
Rys. 2.4 Schemat biologicznej denitryfikacji wg Wragge N. i in., 2001.

W wyniku tego procesu zachodzącym w ściekach następuje wydzielenie azotu gazowego do atmosfery i dochodzi do utraty azotu ze środowiska wodnego. Niektóre bakterie (np. *Escherichia coli*) mając tylko pierwszy z wymienionych enzymów redukują azotany do azotynów. Są też i takie bakterie, które wykorzystując azotany jako ostateczne akceptory, redukują je w pierwszym etapie do azotynów, a następnie azotyny do amoniaku [Kunicki – Goldfinger W., 1998]. Na rys. 2.5 przedstawiono przykładowe reakcje redukcji azotanów przeprowadzone przez wybrane bakterie.

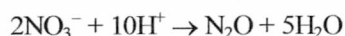
a) u *Escherichia coli*:



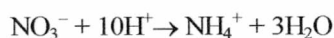
b) u *Paracoccus denitrificans*:



c) u *Corynebacterium nephridii*:



d) u *Clostridium perfringens*:

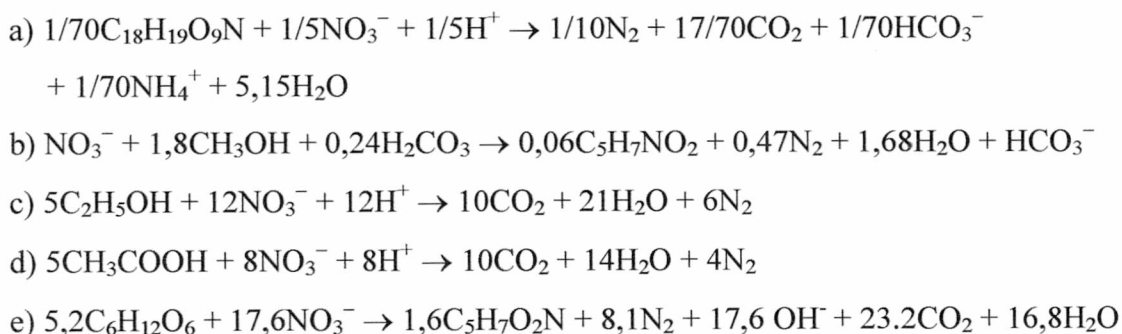


Rys. 2.5 Dysymilacyjna redukcja azotanów przez różne bakterie wg Kunicki – Goldfinger W., 1998.

Produkty pośrednie (NO_2^- , NO , N_2O) powstające w trakcie denitryfikacji są toksyczne i niepożądane. Akumulacja NO_2^- i NO powoduje inhibicję wzrostu bakterii denitryfikujących, a w konsekwencji zahamowanie procesu denitryfikacji, natomiast N_2O jest gazem cieplarnianym niszczącym powłokę ozonową Ziemi [von Schulthess R. i in., 1995; Baumann B., 1997]. Obecność NO_2^- w odpływie z reaktora świadczy o tym, że proces denitryfikacji nie przebiegł do końca, co sugeruje, że redukcja NO_2^- jest czynnikiem limitującym denitryfikację [Koenig A. i in., 1999]. Von Schulthess R. podaje, że wysokie stężenie NO_2^- w roztworze może stanowić powód biologicznego tworzenia się bardziej toksycznych cząstek jakimi są cząstki NO . Jednak w prawidłowo przebiegającym procesie denitryfikacji ilość NO_2^- , NO , N_2O utrzymuje się na niskim poziomie.

Oprócz dysymilacyjnej redukcji azotanów może również przebiegać asymilacyjna redukcja azotanów. W procesie tym bakterie mające reduktazę azotanową asymilacyjną, enzym cytoplazmatyczny, wykorzystują azotany jako źródło azotu potrzebnego do ich rozwoju [Schlegel H., 1975, Kunicki – Goldfinger W., 1998].

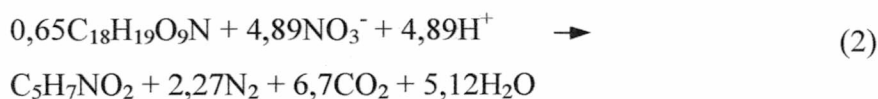
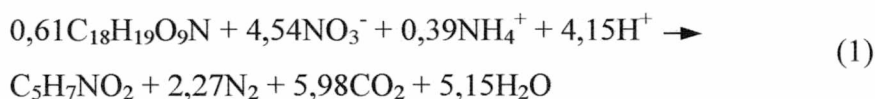
Reakcje stechiometryczne opisujące denitryfikację zależą od źródła energii i węgla dla bakterii denitryfikacyjnych. Na rys. 2.6 przedstawiono przykładowe reakcje denitryfikacji w zależności od rodzaju źródła energii i węgla.



Rys. 2.6 Przykładowe reakcje denitryfikacji w zależności od rodzaju źródła energii i węgla:

- a) substancje organiczne w ściekach [Henze i in., 2000],
- b) metanol [Ros M., 1995],
- c) etanol [Constantin H. i in., 1997],
- d) kwas octowy [Constantin H. i in., 1997]
- e) glukoza [McClintock S. i in., 1988].

Zapotrzebowanie bakterii denitryfikujących na biogeny odpowiada zapotrzebowaniu organizmów aerobowych, heterotroficznych. Organizmy te preferują amoniak nad azotanami jako źródło azotu do asymilacji. Przedstawione poniżej reakcje denitryfikacji przy założeniu że organizm asymiluje amoniak (1), lub że asymilowane są azotany (2) nie wykazują istotnych różnic. Różnice polegają tylko na tym, że stała wydajności procesu w pierwszym przypadku wynosi 0,47 kg biomasy/ kg substancji organicznej natomiast dla drugiego równania wynosi ona 0,44 kg biomasy/ kg substancji organicznej (przy założeniu, że cała energia jest wykorzystywana do wzrostu) [Henze M. i in., 2000].



W procesie denitryfikacji następuje wzrost zasadowości o 0,91 val/mol N-NO₃⁻, jeśli źródłem azotu do asymilacji przez mikroorganizmy jest amoniak [Henze M. i in., 2000].

Aby proces denitryfikacji przebiegał bez zakłóceń muszą być spełnione następujące warunki: ustabilizowana praca bioreaktora, obecność azotanów w ściekach dopływających do reaktora, niskie stężenie tlenu rozpuszczonego, obecność substancji organicznych będących donorem elektronów, odpowiedni odczyn ścieków w reaktorze, brak substancji toksycznych oraz odpowiednia temperatura ścieków w reaktorze. Poniżej omówiono szczegółowo wpływ poszczególnych czynników na proces biologicznej denitryfikacji.

2.4.2 *Czynniki wpływające na proces biologicznej denitryfikacji*

2.4.2.1 Tlen rozpuszczony

Zawartość tlenu rozpuszczonego w reaktorze, w którym przebiega proces denitryfikacji jest bardzo istotna gdyż tlen jest inhibitorem tego procesu. Vidal S. i in. [2002] podaje, że stężenie tlenu około od 0,3 do 1,5 mgO₂/dm³ inhibituje aktywność enzymatyczną heterotroficznych bakterii denitryfikujących. Wg niego denitryfikacja przebiega bez zakłóceń gdy stężenie tlenu rozpuszczonego mieści się w przedziale od 0,2 do 0,4 mgO₂/dm³, co potwierdzają też inni autorzy np. Oh J. i Silverstein J. [1999] podają, że optymalny zakres wynosi powyżej 0,09 do 0,35 mgO₂/dm³. Wg Kornaros M. i in. [1998] obniżka stężenia tlenu rozpuszczonego poniżej 0,2 mgO₂/dm³ powoduje natychmiastowe zainicjowanie aktywności

denitryfikacyjnej bakterii sygnalizując, że komórki bakteryjne posiadają głównie redukazy potrzebne do przeprowadzenia procesu denitryfikacji, lecz ich funkcja jest zablokowana panującymi warunkami tlenowymi w reaktorze. Oh J. i Silverstein J. [1999] pokazali, że stężenie tlenu w komorze na poziomie $0,09 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ znacząco inhibitowało proces denitryfikacji, lecz zauważyli również redukcję azotanów przy stężeniu tlenu w reaktorze wynoszącym $5,6 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Ponadto zaobserwowali, że w przedziale od 0,8 do $1,24 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ szybkość denitryfikacji jest niższa od szybkości uzyskanej dla optymalnego zakresu stężeń tlenu rozpuszczonego, a w zakresie stężeń tlenu rozpuszczonego od 2 do $3,5 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ nastąpiła inhibicja procesu redukcji azotanów. W przeciwieństwie do nich Munch E. i in. [1996] donosi o symultanicznej nityfikacji i denitryfikacji, które miały miejsce w reaktorze, w którym stężenie tlenu rozpuszczonego wynosiło $3,0 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Dymaczewski Z. i in. [1997] podaje, że zawartość tlenu rozpuszczonego nie powinna przekraczać $0,5 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ gdyż wtedy bakterie denitryfikujące używają tlenu zamiast azotanów do utlenienia związków węgla. Ponadto wysokie stężenie tlenu rozpuszczonego powoduje większą produkcję podtlenku azotu oraz wzrost stosunku N_2O do N_2 . Zaobserwowano wyraźną inhibicję produkcji gazu przez bakterie *Alcaligenes sp.* i *P. fluorescens* gdy wzrosło stężenie tlenu. Natomiast nie zaobserwowano tlenowej inhibicji produkcji gazu przez *Flavobacterium* [Betlach M i in., 1981]. Jobbagy A. i in. [2000] dowodzi, że wpływ penetracji tlenu należy uwzględniać podczas projektowania oczyszczalni, w szczególności gdy ścieki zawierają więcej azotu w stosunku do łatwo rozkładalnego węgla.

2.4.2.2 Źródła energii

Bakterie denitryfikacyjne mają zdolność do korzystania z wielu źródeł energii pochodzenia zarówno organicznego jak i nieorganicznego. Im wyższy jest stosunek C/N tym większa jest szybkość usuwania azotanów [Ingersoll T. i in., 1998; Sauthier i in., 1998; Vidal S. i in., 2002]. Zapotrzebowanie związków organicznych na proces denitryfikacji wynosi $2,86 \text{ gO}_2/\text{g N}$ [Grady L. i in., 1999; Kujawa K. i Klapwijk B., 1999]. Substancje organiczne znajdujące się w ściekach stanowią tzw. wewnętrzne źródło energii. Zbyt niska zawartość węgla w ściekach może prowadzić do niecałkowitej redukcji azotanów, konsekwencją czego może być akumulacja azotynów, które wpływają toksycznie na mikroorganizmy denitryfikujące powodując inhibicję procesu [Sauthier i in., 1998]. Proces denitryfikacji zachodzi bez zakłóceń gdy stosunek ilości substratów organicznych, wyrażony w BZT_5 , do ilości azotu azotanowego jest większy od 3,5 [Łomotowski J. i in., 1999]. W przeciwnym wypadku zachodzi konieczność wprowadzania do ścieków związków organicznych czyli stosowania tzw. zewnętrznego źródła energii. Do najczęściej stosowanych zewnętrznych

źródeł energii należy wymienić metanol, kwas octowy, ścieki browarnicze, etanol (roztwór wodny) i inne [Henze M. i in., 2000]. Wprowadzenie dodatkowego źródła węgla do ścieków skraca czas reakcji powodując redukcję hydraulicznego czasu przetrzymania ścieków w warunkach anoksyicznych. Do tej pory posiadamy skąpą wiedzę na temat adaptacji mikroorganizmów denitryfikujących do różnych rodzajów zewnętrznego źródła energii, w szczególności w procesie denitryfikacji, w którym ścieki stanowią główne źródło węgla i energii. Ogólnie, adaptacja do danego źródła węgla może pociągać za sobą zarówno indukcję i syntezę enzymów w istniejącej mikroflorze osadu czynnego jak i zmiany genetyczne w populacji mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego [Hallin S. i in., 1996]. Hallin S. i in. wykazała, że adaptacja bakterii denitryfikujących przebiega różnie w zależności od rodzaju źródła węgla. W badaniach użyto metanolu i kwasu octowego jako zewnętrzne źródła węgla. W przypadku kwasu octowego bakterie denitryfikujące od razu zareagowały na jego obecność w ściekach, a ich aktywność zaczęła rosnąć. Zaobserwowano również ciągłą zmianę w populacji bakterii wchodzących w skład osadu czynnego nawet po osiągnięciu przez nie maksymalnej szybkości denitryfikacji. Henze M. i in. [1994] podaje, że rodzaje bakterii denitryfikujących, którym podawano kwas octowy jako źródło węgla, mogą być takie same jak w przypadku, kiedy donorami elektronów w ściekach są lotne kwasy tłuszczowe stanowiące główną frakcję łatwo rozkładalnego ChZT. W przypadku metanolu, Hallin S. i in. zaobserwowała dłuższy okres adaptacyjny bakterii do nowych warunków i gwałtowny wzrost ich aktywności po okresie wpracowania. Wyniki jej badań potwierdziły wcześniejsze doniesienia literaturowe na ten temat [Tam i in., 1992; Timmermans P. i in., 1983; Nyberg U. i in., 1992]. W trakcie całego eksperymentu szybkość denitryfikacji była zawsze najwyższa w reaktorze z metanolem. Można to tłumaczyć tym, że w reaktorze, do którego dawkowano metanol, wyhodowano osad, w którym współ egzystowały dwie populacje bakterii denitryfikujących wykorzystujących różne donory elektronów (jedna wykorzystująca metanol jako źródło węgla, druga wykorzystująca ścieki), co również ma swoje potwierdzenie we wcześniejszych doniesieniach literaturowych np. Nurse G. [1998] i Timmermans P. i in., [1983] podają *Hyphomicrobium sp.* i *Paracoccus denitrificans* jako jedyne bakterie zdolne prowadzić proces denitryfikacji, dla których metanol jest jedynym źródłem węgla.

2.4.2.3 Odczyn pH

Wpływ odczynu ścieków na proces denitryfikacji ma podobny charakter jak dla innych procesów biologicznych. Wg Henze M. i in. [2000] optimum pH zawiera się w przedziale od 7 do 9, lecz ze zmiennością uzależnioną od lokalnych warunków. Dymaczewski Z. i in. [1997] i Łomotowski J. i in. [1999] podają, że optymalny dla przebiegu denitryfikacji zakres wartości

pH wynosi 6,5 – 7,5. Natomiast Vidal S. i in. [2002] podaje, że większość bakterii denitryfikujących może prowadzić proces denitryfikacji w zakresie odczynu od pH = 5,8 do pH = 9,2 przy czym optimum znajduje się w przedziale pomiędzy pH = 7 a pH = 8,2. Wg Gumaelius L. at al. [1996] optymalny zakres odczynu pH dla denitryfikacji wynosi 7,5 – 8,0. Driscoll'a C. [1978] podaje, że minimalne pH dla denitryfikacji to 6,2.

Glass C. i in. [1998] podaje, że zmiany pH są bezpośrednim wskaźnikiem przebiegu procesu denitryfikacji. Przeprowadził badania nad wpływem odczynu pH na przebieg procesu denitryfikacji ścieków o dużej zawartości azotanów (2700 mg N-NO₃/dm³) w zakresie pH od 6,5 do 9,0 z których wynika, że dla pH poniżej i równego 7 denitryfikacja była całkowicie inhibitowana. Inhibicja ta związana była z toksycznością NO₂⁻ znajdujących się w ściekach. W przedziale pH 8.5 – 9,0 szybkość denitryfikacji znacząco wzrosła. W przedziale odczynu pH od 7,5 do 9,0 szybkość redukcji azotynów w obecności azotanów utrzymywała się na stałym poziomie, natomiast szybkość redukcji azotynów, w tym samym osadzie czynnym lecz przy braku azotanów, wzrosła znacząco w zakresie pH od 8,5 do 9,0.

2.4.2.4 Temperatura

Wpływ temperatury na proces denitryfikacji przypomina zależność dla heterotroficznych procesów aerobowych [Henze M. i in., 2000]. Dymaczewski Z. i in. [1997] podaje, że optymalna temperatura procesu wynosi 20°C, a obniżenie jej do 5°C spowoduje znaczne spowolnienie procesu. Natomiast Gumaelius L. i in. [1996] twierdzi, że optymalną temperaturą dla procesu denitryfikacji jest 30°C. Proces denitryfikacji może także przebiegać jako termofilowy (50-60°C), lecz nie prowadzono badań w tym zakresie temperatur.

Ros M. [1995] prowadził eksperyment, w którym badał proces denitryfikacji w dwóch temperaturach 20 i 30°C. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdził, że jednostkowa szybkość poboru azotanów (SNUR – specific nitrate uptake rate) zależy od stężenia osadu czynnego i od temperatury. Im większe jest stężenie osadu czynnego tym SNUR niższy. Im wyższa temperatura tym obserwowany jest wzrost SNUR wg równania:

$$SNUR_T = SNUR_{20} * 1,084^{(T-20)}, \text{ g / g d}$$

w którym temperatura T podawana jest w °C.

2.4.2.5 Inhibitory denitryfikacji

Oprócz czynników środowiskowych (stężenie tlenu rozpuszczonego, odczyn pH, temperatura, źródła węgla i energii), które mogą inhibitować denitryfikację, nie są znane

dotychczas żadne specyficzne inhibitory tego procesu za wyjątkiem C_2H_2 , który inhibituje redukcję N_2O [Yoshinari T. i in., 1977; Wrage N. i in., 2001].

Wielu autorów podaje NO_2^- i NO jako inhibitory procesu denitryfikacji [Baumann B. i in., 1997; Koenig A. i in., 1999; von Schulthess R. i in., 1995 i inni].

Abeling i in. [1992] podaje, że proces denitryfikacji może być inhibitowany przez kwas azotynowy w stężeniu dochodzącym do $0,13g/m^3$ ($0,04gN/m^3$) oraz sugeruje, że stężenie kwasu azotynowego, a nie azotynów jest odpowiedzialne za inhibicję procesu denitryfikacji. Inhibicja kwasem azotynowym zachodzi przy odczynie pH około 7 i maleje wraz ze wzrostem odczynu do pH = 8 [Glass C i in., 1998].

Sakadevan K. i in. [1999] badał wpływ metali ciężkich (Cd, Cu, Zn) na proces denitryfikacji zachodzący na powierzchni osadów w oczyszczalni gruntowo – roślinnej, naśladującej pracę ekosystemów bagiennych (ang. constructed wetlands). Dodanie do osadu kadmu, miedzi lub cynku powodowało inhibicję denitryfikacji lecz była ona zależna od stężenia i czasu trwania ekspozycji danego metalu. Badania pokazały, że kadm w ilości 100 mg Cd/kg osadu nie działa toksycznie na mikroorganizmy denitryfikujące i nie inhibituje denitryfikacji, natomiast miedź i cynk w ilości odpowiednio 100 mg Cu/kg osadu i 100 mg Zn/kg osadu wpływają stymulująco na proces denitryfikacji powodując wzrost N_2O . Po dodaniu dawek 500 i 1000 mg danego metalu /kg osadu zaobserwowano inhibicję denitryfikacji. Ponadto Sakadevan K. pokazał, że organizmy denitryfikujące w miarę trwania okresu ekspozycji danego metalu wykazywały się coraz większą tolerancją na jego toksyczne działanie.

Gumaelius L. i in. [1996] wykazała, znaczącą inhibicję denitryfikacji przy stężeniu kadmu już od $5 g/m^3$.

Mancinelli R. i White M. [2000] badali wpływ promieni ultrafioletowych na proces denitryfikacji. Badania wykazały, że promieniowanie UV w sposób bezpośredni inhibituje denitryfikację.

3 CHEMICZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

Chemiczne oczyszczanie stosuje się w oczyszczalniach ścieków przemysłowych, zakładach odnowy wody, oczyszczalniach ścieków komunalnych do strącania fosforu. Metody chemiczne są podstawowym sposobem oczyszczania, gdy w ściekach znajdują się związki toksyczne lub gdy ścieki zawierają znaczną ilość nierozkładalnych domieszek biologicznych. Ponadto zastosowanie np. procesu koagulacji w przeciążonych oczyszczalniach ścieków poprawia sprawność działania oczyszczalni zarówno mechanicznych jak i mechaniczno – biologicznych [Łomotowski J. i in., 1999].

Do najczęściej stosowanych procesów chemicznego oczyszczania ścieków zaliczamy metody strąceniowe (koagulacja, flokulacja, strącanie), neutralizację oraz utlenianie i redukcję chemiczną.

Z uwagi na rozpowszechnioną praktykę chemicznego usuwania fosforanów (jako procesu podstawowego lub wspomagającego biologiczną defosfatację) w układach osadu czynnego z denitryfikacją w dalszej części omówione zostaną procesy chemicznego usuwania fosforu ze ścieków.

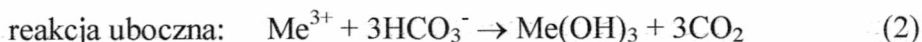
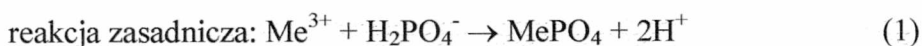
3.1 Chemiczne usuwanie fosforu

Fosfor jest jednym z pierwiastków biogennych, który przedostając się do odbiornika wraz ze ściekami w stężeniu większym od $0,01 \text{ gP/m}^3$ powoduje jego eutrofizację. W celu ograniczenia lub przeciwdziałania temu zjawisku należy ograniczyć ilości fosforu odprowadzanego ze ściekami do odbiorników. Usuwanie fosforu to wiele technik defosfatacji opartych na procesach fizycznych, chemicznych lub biologicznych [Roques H. i in., 1991; Converti A. i in., 1993; Mann R. i in., 1993; Clark T. i in., 1997]. Fizyczne metody usuwania fosforu, oparte na procesach elektrodializy i odwróconej osmozy, okazały się zbyt drogie [Yeoman S. i in., 1988], lub nieskuteczne – usuwano tylko około 10% fosforu całkowitego [Nesbitt J., 1968]. W procesach biologicznych można usunąć aż do 97% fosforu całkowitego, lecz są to procesy wrażliwe na zmieniające się warunki [Fulkase T. i in., 1985; Latawiec D., 2000]. Natomiast chemiczne usuwanie fosforu, z użyciem soli metali, jest procesem niezawodnym i stabilnym [Jenkins O. i in., 1971]. Jest to proces kompleksowy z uwagi na różne formy chemiczne związków fosforu oraz zróżnicowany skład ścieków [Omoike A. i in., 1999]. Efektywność chemicznego usuwania fosforu zależy również od rodzaju zastosowanych do strącania związków chemicznych [Clark T. i Stephenson T., 1999]. Celem

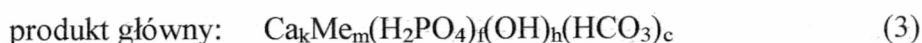
wszystkich procesów chemicznego usuwania fosforu jest doprowadzenie do przemiany fosforu z postaci rozpuszczonej do postaci zawieszonej, która może być zatrzymana w osadniku [Henze M. i in., 2000].

Zawartość fosforu w ściekach komunalnych jest zmienna. Jenkins O. i in. [1971] podają szacunkowe zawartości poszczególnych form fosforu występujących w ściekach: ortofosforany – 5 gP/m^3 , trójpolifosforany – 3 gP/m^3 , polifosforany – 1 gP/m^3 i fosfor organiczny – 1 gP/m^3 . Podczas procesu oczyszczania ścieków polifosforany ulegają hydrolizie do ortofosforanów, a fosfor organiczny ulega rozkładowi w wyniku biodegradacji substancji organicznych także do ortofosforanów.

W procesie strącania rozpuszczone fosforany ulegają przemianie do postaci trudno rozpuszczalnej zawiesiny w wyniku dodania do ścieków soli żelaza, glinu lub wapna. Proces strącania chemicznego przebiega w czterech fazach: strącania właściwego, koagulacji, flokulacji oraz separacji. Procesy strącania i koagulacji przebiegają jednocześnie z uwagi na szybkość ich przebiegu. Jako koagulanty najczęściej stosowane są sole żelaza Fe^{3+} i glinu Al^{3+} . Strącanie za pomocą tych soli przebiega podobnie i można je przedstawić w formie uproszczonej następująco [Henze M. i in., 2000]:



W wyniku zachodzących reakcji następuje obniżenie zasadowości oraz obniżenie odczynu pH. Empiryczne wzory substancji strąconych wg Henze'go mają następującą postać:



W zależności od miejsca dawkowania chemikaliów można wyróżnić strącanie wstępne, symultaniczne lub końcowe. Najczęściej stosowanymi koagulantami są: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Ca(OH)_2 lub CaO . Teoretyczne i praktyczne dawki soli żelaza i glinu stosowane do strącania związków fosforu ze ścieków przedstawia tabela 3.1.

Tabela 3.1

Teoretyczne i stosowane w praktyce dawki soli żelaza i glinu do strącania związków fosforu ze ścieków [Łomotowski J. i Szpindor A., 1999]

Dozowanie reagentu	Ilość soli żelaza w g Fe potrzebna do usunięcia 1 g P ze ścieków	Ilość soli glinowych w g Al potrzebna do usunięcia 1 g P ze ścieków
Dawka teoretyczna	1,8	0,87
Wstępne strącanie fosforu	1,89-3,43	1,5-3,0
Symultaniczne strącanie fosforu	1,28-2,67	0,8-2,0
Końcowe strącanie fosforu	1,47-1,70	0,8-1,5

Glin ma najlepsze właściwości strącające spośród metali wchodzących w skład koagulantów, lecz jest najdroższy po względem ekonomicznym oraz ma nieprzychylną opinię publiczną w związku, z nie udowodnionymi dotychczas, powiązaniami glinu z chorobą Alzheimer'a [Clark T. i in., 1997]. Hydrolityczne zachowanie koagulanta wpływa na usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków, sedymentację kłaczków, właściwości osadu czynnego oraz na stężenie glinu w cieczy nadosadowej [Tipping E. i in., 1988]. Wodorotlenek glinu jest zdolny usuwać zawiesiny poprzez różne mechanizmy oraz przyłączać fosfor rozpuszczony w swą strukturę poprzez współstrącanie lub adsorpcję na powierzchni. Produktem współstrącania glinu i ortofosforanów jest $Al_x(OH)_y(PO_4)_z$, cząstka o niskiej aktywności w środowisku wodnym stanowiąca kombinację połączeń zarówno Al-OH-AL jak i AL- PO_4 -AL [Hsu P. 1975].

W ostatnich latach coraz częściej stosowany jest PAC (polichlorek glinu) w procesach oczyszczania. Zaletą jego, w porównaniu z siarczanem glinu, jest częściowa eliminacja procesu polimeryzacji, który zachodzi po dodaniu koagulanta do wody [Benschoten J. i Edzwald J., 1993; Tan B. i in., 2000].

Sole żelaza nie mają tak dobrych właściwości strącających jak sole glinu lecz są stosunkowo tanie. Dodanie do roztworu wodnego soli żelaza Fe^{3+} prowadzi do wytrącenia fosforu w postaci fosforanu żelaza. Proces ten odgrywa kluczową rolę w usuwaniu fosforu w oczyszczaniu ścieków [He Q. i in., 1996; Frossard E. i in., 1997; Deneux – Mustin S. i in., 2001]. Fosforan żelaza z uwagi na swą amorficzną postać trudno jest zidentyfikować w osadzie czynnym [He Q. i in., 1996]). Frossard E. [1997] dowodzi obecności wiwianitu w osadzie czynnym po procesie strącania fosforanów $FeSO_4$, przy czym stężenie wiwianitu osiąga wyższe wartości gdy proces przebiega w warunkach beztlenowych. Ponadto

Frossard E. podaje, że jony Fe^{2+} i Fe^{3+} wchodzi w skład związków organicznych, a także strącają się pod postacią wodorotlenku żelaza.

Chemiczne usuwanie fosforu może również zachodzić w wyniku połączonego strącania za pomocą jonów Fe^{2+} i Ca^{2+} . Produktem strącania jest przypuszczalnie fosforan żelazawo-wapniowy, z węglanem żelazawym jako produktem ubocznym [Henze M. i in., 2000]. Frossard E. i in. [1997] podają, że w warunkach tlenowych zaobserwowano łączenie się fosforanu wapnia z żelazem w związek $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Połączone strącanie Fe^{2+} i Ca^{2+} może przebiegać w środowisku o neutralnym odczynie pH, lecz często pH ulega podwyższeniu do 8-10 wskutek dodania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do roztworu.

Wapń, dodawany do roztworu w postaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub CaO , jest mniej powszechnie stosowany z uwagi na problemy użytkowania oraz dużą produkcję osadu [Clark T. i in., 1997]. Strącanie fosforanów wapniem, prowadzi do powstania połączeń o strukturze bardziej lub mniej amorficznej, takich jak: fosforan dwuwapniowy CaHPO_4 , fosforan czterowapniowy $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, fosforan trójwapniowy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz formy krystalicznej - hydroksyapatytu $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ [Henze M. i in., 2000]. Optymalny odczyn pH dla strącania fosforanów wapniem wynosi 11 i jest zbyt wysoki, aby proces ten mógł być stosowany przed lub w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków [Clark T. i in., 1997].

3.2 Wpływ metali wchodzących w skład koagulantów stosowanych w oczyszczaniu ścieków na osad czynny

3.2.1 *Wapń*

Yu H. i in. [2001] podaje, że zaobserwowano wyraźną poprawę właściwości sedymentacyjnych osadu beztlenowego po zamianie odczynnika neutralizującego z NaHCO_3 na $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w oczyszczaniu ścieków z przetwórstwa ziemniaków. Zaobserwowano również wzrost stężenia biomasy w reaktorze wraz ze wzrostem stężenia wapnia, przy czym maksymalne stężenie biomasy otrzymano dla dawki wapnia wynoszącej 300 gCa/m. Dla dawek wapnia większych od 300 gCa/m odnotowano spadek stężenia biomasy w reaktorze. Wg Mahoney'a E. i in. [1987] jony wapnia odgrywają ważną rolę w łączeniu się mikroorganizmów. Obecność wapnia wzmacnia adhezję komórek mikroorganizmów i polimerów. Wapń wpływa nie tylko na ułatwienie tworzenia się mostów komórka – komórka, ale także, w sposób pośredni, przyczynia się do wzrostu agregatów komórek mikroorganizmów.

3.2.2 Żelazo

He Q. i in. [1996] podaje, że w oczyszczaniu ścieków na skalę techniczną fosfor przyłączany jest do wodorotlenku żelaza. Większość z tych cząstek tworzy aglomeraty, które mają dobre właściwości sedymentacyjne. Niektóre z cząstek P/Fe złapane są w siatkę utworzoną przez bakterie nitkowate, niektóre cząstki tworzą powiązania z cząstkami organicznymi, a inne przylegają dokładnie do powierzchni komórek bakteryjnych wchodzących w skład osadu czynnego. Ponadto He Q. podaje że szybkość reakcji żelazo – fosforany jest większa w porównaniu do szybkości reakcji wapń – fosforany, co powoduje wygrywanie współzawodnictwa pomiędzy żelazem i wapniem w tworzeniu połączeń z fosforanami podczas prowadzenia procesu defosfatacji. He Q. sugeruje, że połączenie fosforanów z koloidalnym wodorotlenkiem żelaza stanowi główny mechanizm usuwania fosforu ze ścieków, z użyciem soli żelaza III jako koagulanta, w biologicznym oczyszczaniu ścieków.

W obecności mikroorganizmów osadu czynnego wodorotlenek żelaza wykazuje lepsze właściwości strącające [Ferris F. i in., 1989; Warren L. i Ferris F., 1998].

Jefferson B. i in. [2001] zaobserwował niewielkie działanie stymulujące biomasę osadu czynnego po dodaniu żelaza. Żelazo, w małych ilościach, jest ważnym elementem w osadzie czynnym, w skład którego wchodzi bakterie redukujące żelazo Fe^{3+} . Redukcja Fe^{3+} oraz siarczanów stanowi ważny czynnik przy tworzeniu się kłaczków osadu czynnego. Proces redukcji Fe^{3+} przebiega w beztlenowym centrum kłaczków i stanowi najważniejszy proces w ekologii mikroorganizmów osadu czynnego [Rasmussen H. i in., 1996]. Jefferson B. sugeruje, że żelazo nie jest czynnikiem limitującym metabolizm bakterii. Jego obecność wpływa raczej na rozmiar i strukturę kłaczków, a nie na populację mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego [Clark T. i in., 1999b]. Clark T. zaobserwował, ponadto, niekorzystny wpływ żelaza na usuwanie ChZT w procesie osadu czynnego. Rasmussen H. podaje, że 70-90% żelaza obecnego w świeżym osadzie czynnym to żelazo trójwartościowe, przy czym prawie całe żelazo (zarówno Fe^{2+} jak i Fe^{3+}) związane jest w strukturze kłaczków osadu czynnego. Postacie związków żelaza związanego w strukturze kłaczków to formy krystaliczne bądź amorficzne z czego większość stanowi postać amorficzna - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [Luedecke D. i in., 1989]. Rasmussen H. i in. [1994] sugeruje, że procesy beztlenowego rozkładu (redukcja żelaza i siarczanów) w trakcie magazynowania osadu czynnego przed procesem odwadniania powodują rozbitcie kłaczków, co w konsekwencji wpływa na obniżenie zdolności osadu do odwadniania.

3.2.3 *Glin*

Sarlin T. i in. [1999] prowadzili badania nad wpływem glinu na właściwości osadu czynnego w oczyszczalni ścieków z przemysłu papierniczego i drzewnego. Badania wykazały, że siarczan glinu ma negatywny wpływ na właściwości sedymentacyjne osadu czego konsekwencją jest wzrost ładunku zawiesin odprowadzanych do odbiornika.

Jefferson B. i in. [2001] podają, że dodanie glinu w ilości $0,05 \text{ gAl/m}^3$ do „greywater” (ścieki z gospodarstw domowych, za wyjątkiem ścieków ze spłukiwania toalet) powoduje inhibicję metabolizmu biomasy osadu czynnego, w przypadku gdy w ściekach jest wystarczająca ilość azotu i fosforu. Jednak gdy ilość azotu i fosforu jest ograniczona, to dodatek glinu działa stymulująco na biomasę. Zaobserwowano inhibitujący wpływ glinu na oddychanie oraz obniżkę ChZT w procesie osadu czynnego. Do tej pory nie poznano mechanizmu działania glinu na bakterie aerobowe. Clark T. i in. [1999a] donoszą o korzystnym wpływie glinu na osad czynny w oczyszczaniu ścieków komunalnych – zaobserwowano poprawę obniżki BZT₅ oraz ChZT po dodaniu glinu. W przeciwieństwie do nich Jefferson B. [2001] donosi o inhibitowaniu przez glin rozkładu związków organicznych, gdy w ściekach jest niewystarczająca ilość fosforu. Stopień obniżki ChZT zmniejszył się po dodaniu glinu do ścieków w ilości $0,05 \text{ gAl/m}^3$.

Glin działa toksycznie na bakterie nitryfikacyjne, co powoduje inhibicję procesu nitryfikacji [Rogalla F. i in., 1990; Clark T. i in., 1997].

4 CEL I ZAKRES PRACY

Proces denitryfikacji w technologii oczyszczania ścieków zaczęto stosować na szerszą skalę zaledwie 25 lat temu. Od tego czasu przeprowadzono wiele badań mających na celu określenie wpływu licznych czynników na ten proces. Jednak, zarówno w literaturze polskiej jak i światowej, nie znaleziono informacji o wpływie koagulantów stosowanych do oczyszczania ścieków na biologiczną denitryfikację. W szczególności studia literaturowe, przeprowadzone w ramach niniejszej pracy, wykazały brak informacji na temat wpływu metali, wchodzących w skład koagulantów, na ten proces.

Celem niniejszej pracy było zatem porównanie przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji w obecności wapnia, żelaza i glinu, czyli metali wchodzących w skład koagulantów stosowanych w oczyszczaniu ścieków.

Z uwagi na rozpowszechnioną praktykę chemicznego strącania fosforanów (jako procesu podstawowego lub wspomagającego biologiczną defosfatację) w układach osadu czynnego z denitryfikacją, wnioski z badań mogą być pomocne w eksploatacji oczyszczalni ścieków, w kontekście kontroli procesu denitryfikacji i diagnostyki ewentualnych przyczyn pogarszania się jego skuteczności.

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej, w reaktorach SBR. Przeprowadzono dwie serie badawcze. W pierwszej serii porównano przebieg procesu denitryfikacji w obecności wapnia i glinu, a w drugiej żelaza i glinu. Badania prowadzono na ściekach syntetycznych, w skład których wchodziły sole azotanowe wybranych do badań metali, będące źródłem azotanów, w takich ilościach, aby stężenie azotu azotanowego dla wszystkich reaktorów było na porównywalnym poziomie i wynosiło około $50 \text{ mg N-NO}_3 / \text{dm}^3$ w obu seriach badawczych. Zarówno w pierwszej jak i w drugiej serii badań układ porównawczy stanowił reaktor zasilany ściekami o analogicznym stężeniu azotanów, wprowadzanych w postaci azotanu potasowego.

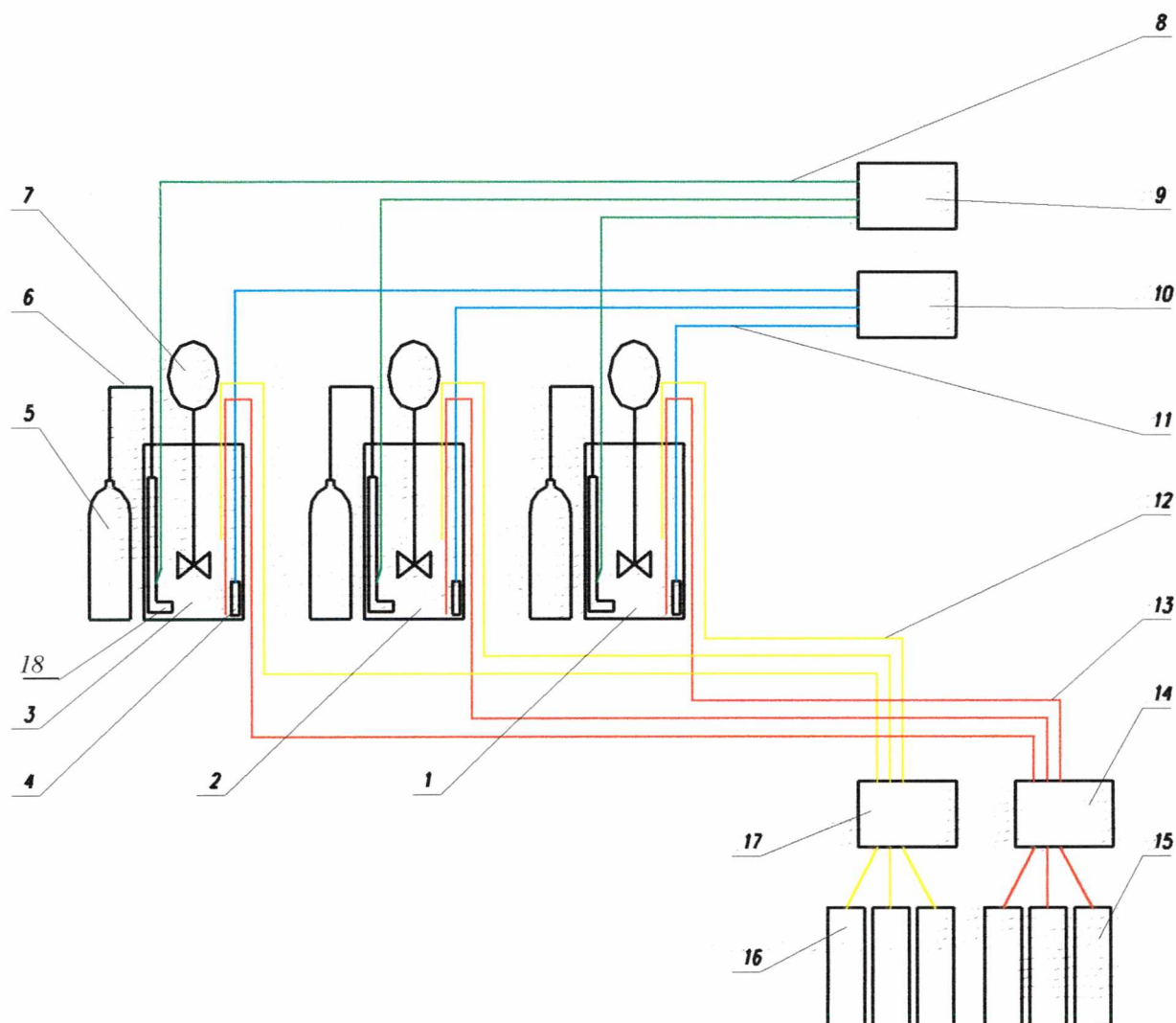
5 OPIS STANOWISKA BADAWCZEGO

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej w reaktorach SBR. Początkowo stanowisko badawcze składało się z jednego reaktora – badania wstępne. W późniejszym okresie rozbudowano je do trzech reaktorów pracujących równolegle. W skład układu oczyszczania wchodził również system doprowadzania ścieków surowych, system odprowadzania ścieków oczyszczonych, mieszadła mechaniczne, system napowietrzania, układ odprowadzania osadu nadmiernego oraz sterowniki czasowe umożliwiające automatyczne prowadzenie procesów technologicznych. Ogólny widok stanowiska badawczego pokazano na fot. 5.1, a jego schemat na rys.5.1.



Fot. 5.1 Ogólny widok stanowiska badawczego.

Sterowanie czasowe wyłącznikami automatycznymi



Rys. 5.1 Schemat stanowiska badawczego

1, 2, 3 - reaktory SBR, 4 – dyfuzor powietrza, 5 -zbiornik osadu nadmiernego, 6 - przewody odprowadzające osad nadmierny, 7 - mieszadło mechaniczne, 8 - przewody doprowadzające powietrze do podnośnika powietrznego osadu nadmiernego, 9 - sprężarka powietrza do podnośnika osadu nadmiernego, 10 - sprężarka do napowietrzania, 11 - przewody doprowadzające powietrze do napowietrzania, 12 - przewody odprowadzające ścieki oczyszczone, 13 - przewody doprowadzające ścieki surowe, 14 - pompka perystaltyczna ścieków surowych, 15 - zbiornik ścieków surowych, 16 - zbiornik ścieków oczyszczonych, 17 - pompka perystaltyczna ścieków oczyszczonych, 18 – podnośnik powietrzny

5.1 Rozwiązania techniczne stanowiska badawczego.

Reaktory SBR

Reaktory SBR (1, 2, 3) stanowiły zlewki szklane o pojemności całkowitej $3,0 \text{ dm}^3$ i objętości roboczej $2,7 \text{ dm}^3$. Każdy reaktor był przykryty pokrywką z pleksiglasu z otworami na przewody doprowadzające ścieki surowe (13), odprowadzające ścieki oczyszczone (12), przewody doprowadzające powietrze do reaktora (11), przewody odprowadzające osad nadmierny (6) oraz otwór, którym wprowadzono mieszadło mechaniczne (7). Oprzyrządowanie wewnątrz reaktorów przyklejono klejem silikonowym do ścian zbiorników.

W dalszej części pracy przyjęto następujące nazwy reaktorów: reaktor K, reaktor CA, reaktor FE, reaktor AL, odpowiednio dla reaktorów zasilanych ściekami z dodatkiem KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Doprowadzenie ścieków surowych

Ścieki surowe do poszczególnych reaktorów doprowadzano pompką perystaltyczną (14) w ilości $1,2 \text{ dm}^3$ na każdy cykl. Pompa była sterowana wyłącznikiem czasowym. Każdy reaktor był zasilany z własnego źródła. Ścieki surowe przygotowywano codziennie w ilości 5 dm^3 dla każdego reaktora. W odpowiednio większej ilości przygotowywano ścieki na okres weekendów.

Odprowadzanie ścieków oczyszczonych

Ścieki oczyszczone odprowadzano pompką perystaltyczną (17) sterowaną wyłącznikiem czasowym. Przewody odprowadzające (12) umieszczono w reaktorach na stałej wysokości gwarantującej odprowadzenie niezbędnej ilości ścieków oczyszczonych. Poziom wlotu przewodów odprowadzających był powyżej poziomu warstwy zsedymetowanego osadu czynnego, co zapobiegało jego zasysaniu.

Mieszanie reaktora

Do mieszania zawartości reaktora w fazie anoksydacyjnej użyto mieszadeł mechanicznych (7) z regulowaną prędkością obrotową, sterowanych wyłącznikiem czasowym. Prędkość obrotową ustalono na około 150 obr./min.

Napowietrzanie reaktora

Zawartość reaktora napowietrzano sprężonym powietrzem podawanym przez sprężarkę (10) sterowaną wyłącznikiem czasowym. Powietrze dyspergowano przez dyfuzor drobnopęcherzykowy. Dodatkowo podczas fazy tlenowej włączano mieszadła na 15 min. w cyklu 30-to minutowym. Zapobiegało to powstawaniu stref niedotlenionych i umożliwiało dokładniejsze natlenienie ścieków.

Odprowadzanie osadu nadmiernego

Odprowadzanie osadu nadmiernego następowało pod koniec fazy tlenowej każdego cyklu. Każdorazowo odprowadzano 1/12 objętości roboczej reaktora (1/4 objętości roboczej reaktora na dobę) przez okres 6 minut. Osad nadmierny odprowadzano przy pomocy podnośnika powietrznego (18). Ilość odprowadzanego osadu regulowano wysokością rurki wylotowej podnośnika (6) oraz ilością doprowadzanego do niego powietrza.

5.2 Parametry technologiczne

Na podstawie danych literaturowych oraz przeprowadzonych badań wstępnych ustalono następujący reżim pracy reaktorów SBR:

- czas cyklu – 8 h
- faza anoksydacyjna – 4,5 h
- faza tlenowa – 2 h
- sedimentacja – 1 h
- odprowadzenie ścieków oczyszczonych – 0,25 h
- przestój technologiczny – 0,25 h.

Ścieki surowe doprowadzane były na początku fazy anoksydacyjnej w ilości 1,2 dm³ na każdy cykl. Doprowadzanie ścieków trwało 17 minut. Dobowa przepustowość każdego reaktora wynosiła $3 \times 1,2 = 3,6 \text{ dm}^3$.

Zakładany wiek osadu, w każdym reaktorze, wynosił 4 doby. Zapewniło to eliminację bakterii nitryfikacyjnych, a przez to brak wpływu nitryfikacji na obraz uzyskiwanych wyników. Z uwagi na zawiesinę wynoszoną w ściekach oczyszczonych z poszczególnych reaktorów, rzeczywisty wiek osadu był niższy od założonego.

Badania prowadzono na ściekach syntetycznych, o składzie podanym w tabelach 5.1 – 5.3. Ścieki syntetyczne odpowiadają swoim składem ściekom komunalnym za wyjątkiem zawiesin oraz zawartości fosforu. Brak zawiesin ułatwia interpretację uzyskanych wyników. Zastosowanie podwyższonej zawartości fosforu miało na celu umożliwienie niezakłóconego przebiegu procesu denitryfikacji, pomimo chemicznego strącania fosforanów z dodawanymi metalami. Ścieki surowe przygotowywano raz na dobę, rozpuszczając odmierzoną ilość związków mineralnych i organicznych w odpowiedniej ilości wody wodociągowej, osobno dla każdego reaktora. Podczas badań stwierdzono doświadczalnie, że skład chemiczny ścieków surowych ulegał zmianom w niewielkim stopniu.

Tabela 5.1

Składniki ścieków syntetycznych użytych w badaniach

ZWIĄZKI ORGANICZNE		
Związek	Ilość, g/m ³	Producent
Bulion wzbogacony	200	POCH S.A. Gliwice
Pepton żelatynowy	300	BTL Sp.z.o.o. Łódź
ZWIĄZKI MINERALNE		
NH ₄ Cl	60	POCH S.A. Gliwice
MgSO ₄	2	POCH S.A. Gliwice
NaH ₂ PO ₄	50	POCH S.A. Gliwice
KH ₂ PO ₄	20	POCH S.A. Gliwice
NaCl	70	POCH S.A. Gliwice
NaHCO ₃	30	POCH S.A. Gliwice
UŻYTE W BADANIACH SOLE AZOTANOWE		
KNO ₃	72,2	POCH S.A. Gliwice
Ca(NO ₃) ₂	84,3	POCH S.A. Gliwice
Fe(NO ₃) ₃	64,2	POCH S.A. Gliwice
Al(NO ₃) ₃	89,3	POCH S.A. Gliwice

Tabela 5.2

Skład ścieków surowych – seria I (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR CA	REAKTOR AL
N-NO ₃ , gN/m ³	49,93 ±2,05	49,20 ±1,20	51,80 ±1,80
N-NO ₂ , gN/m ³	0,04 ±0,007	0,04 ±0,011	0,03 ±0,007
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	19,70 ±0,26	20,00 ±0,51	19,50 ±0,63
N-Norg, gN/m ³	68,30 ±1,71	65,90 ±3,68	67,30 ±3,34
Nog, gN/m ³	137,97	135,14	138,63
P-PO ₄ , gP/m ³	18,26 ±0,66	17,51 ±0,87 (17,51 [*])	7,78 ±0,38 (18,50 [*])
Pog, gP/m ³	21,60 ±0,66	20,45 ±0,87 (20,45 [*])	10,51 ±0,38 (21,24 [*])
pH	7,27 ±0,03	7,26 ±0,04	6,82 ±0,21
OWO, gC/m ³	188,30 ±8,64	186,70 ±7,65	192,90 ±7,61
ChZT, gO ₂ /m ³	479,46 ±20,33	487,05 ±11,73	456,86 ±17,02
Potas, gK/ m ³	150,67 ±6,91	15,87 ±0,47	15,40 ±0,39
Wapń, gCa/ m ³	55,80 ±1,20	145,33 ±6,91 (145,33 [*])	52,40 ±2,61
Glin gAl/ m ³	0,04 ±0,001	0,04 ±0,001	18,05 ±0,74 (35,90 [*])

(*) w próbie niesączonej

Tabela 5.3

Skład ścieków surowych – seria II (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR FE	REAKTOR AL
N-NO ₃ , gN/m ³	51,67 ±1,94	50,11 ±0,74	52,75 ±2,41
N-NO ₂ , gN/m ³	0,03 ±0,007	0,02 ±0,007	0,02 ±0,007
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	22,90 ±0,91	21,50 ±0,91	21,50 ±0,91
N-Norg, gN/m ³	67,20 ±2,74	64,40 ±1,58	64,90 ±0,92
Nog, gN/m ³	141,80	136,03	139,17
P-PO ₄ , gP/m ³	22,87 ±0,94	19,63 ±0,93 (49,23 [*])	18,28 ±0,72 (50,12 [*])
Pog, gP/m ³	25,78 ±0,94	22,84 ±0,93 (51,03 [*])	21,35 ±0,72 (53,74 [*])
PH	7,30 ±0,07	6,99 ±0,13	6,85 ±0,16
OWO, gC/m ³	195,50 ±2,72	179,80 ±6,41	182,40 ±0,91
ChZT, gO ₂ /m ³	444,65 ±25,67	431,15 ±9,84	391,08 ±15,08
Potas, gK/ m ³	170,93 ±2,36	19,92 ±1,07	19,72 ±0,95
Żelazo, gFe/m ³	0,53 ±0,035	0,85 ±0,035 (67,60 [*])	0,60 ±0,024
Glin gAl/ m ³	0,02 ±0,0007	0,02 ±0,0007	0,36 ±0,013 (35,90 [*])

(*) w próbie niesączonej

6 METODYKA BADAŃ

6.1 Metodologia prowadzenia badań

Zgodnie z obowiązującymi standardami, wpracowanie osadu czynnego prowadzono w czasie nie krótszym niż 5 x wiek osadu. Czas wpracowania wynosił około 30 dni. Po ustabilizowaniu się pracy układu następowała seria doświadczalna trwająca tydzień, podczas której wykonywano codziennie analizy składu fizyko – chemicznego ścieków oczyszczonych, a także analizy osadu czynnego.

Zestawienie wykonywanych analiz przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1

Zestawienie wykonywanych analiz ścieków i osadu czynnego

Lp.	Oznaczenie	Kolejna analiza						
		1	2	3	4	5	6	7
1	Temperatura	X	X	X	X	X	X	X
2	Odczyn	X	X	X	X	X	X	X
3	Azot amonowy	X	X	X	X	X	X	X
4	Azot azotynowy	X	X	X	X	X	X	X
5	Azot azotanowy	X	X	X	X	X	X	X
6	Azot organiczny	X	X	X	X	X	X	X
7	OWO	X	X	X	X	X	X	X
8	ChZT	X	X	X	X	X	X	X
9	Fosforany	X			X			X
10	Fosfor ogólny w ściekach surowych i oczyszczonych	X			X			X
11	Fosfor w osadzie czynnym	X			X			X
12	Azot w osadzie czynnym	X			X			X
13	Potas, wapń, żelazo, glin w osadzie czynnym	X			X			X
14	Potas, wapń, żelazo, glin w ściekach surowych i oczyszczonych	X			X			X
15	Sucha masa osadu	X			X			X
16	Sucha masa organiczna osadu	X			X			X
17	Zawiesina wynoszona z SBR	X			X			X
18	Potencjał redoks podczas cyklu	X			X			X
19	Tlen rozpuszczony podczas cyklu	X			X			X

Wartości podstawowych parametrów ścieków oczyszczonych (temperatura, pH, stężenia poszczególnych form azotu, OWO, ChZT) były określane przez 7 kolejnych dni po uzyskaniu warunków stacjonarnych. Natomiast oznaczenie suchej masy, suchej masy organicznej, fosforanów, fosforu ogólnego, potasu, wapnia, żelaza, glinu wykonywano 3 razy w ciągu serii. Analizy zawartości fosforu, azotu, potasu, wapnia, żelaza oraz glinu w osadzie wykonywano w próbach zmineralizowanych 3 razy podczas trwania serii badań. Prowadzono także pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego i potencjału redoks w całym cyklu pracy poszczególnych reaktorów. W każdej serii wykonywano także 3-krotnie analizy ścieków po fazie anoksydacyjnej. Trzy razy w ciągu serii oznaczano stężenie zawiesiny ogólnej, wynoszonej z reaktorów ze ściekami oczyszczonymi.

Trzykrotnie podczas trwania każdej serii wykonywano analizy ścieków surowych.

Przedstawione w dalszej części rozprawy tabele wyników badań, przedstawiają wartości średnich arytmetycznych z pomiarów wykonywanych w warunkach stacjonarnych odpowiedniej serii badań, oraz 95 %-towe przedziały ufności [Dobosz M., 2001]. Dzielne wyniki analiz podano w załącznikach na końcu niniejszej pracy.

Badania podzielono na dwie serie badawcze. Pierwsza seria trwała 4 miesiące. W serii tej porównywano przebieg procesu biologicznej denitryfikacji w obecności wapnia i glinu. Druga seria, trwająca 9 miesięcy, miała na celu porównanie przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji w obecności żelaza oraz glinu. Do reaktorów FE i AL doprowadzano dodatkowe ilości fosforanów, tak aby ich stężenia w sączonych próbach ścieków surowych, były dla wszystkich reaktorów porównywalne. W serii tej wykonano także szereg badań dodatkowych mających na celu potwierdzenie wyników otrzymanych w serii pierwszej. Harmonogram badań laboratoryjnych w czasie 17 miesięcy prowadzenia doświadczeń przedstawia tabela 6.2.

Tabela 6.2

Harmonogram prowadzenia badań laboratoryjnych

Początek badań	1.09.2000	3.10.2000	6.04.2001	13.08.2001
Koniec badań	30.09.2000	12.03.2001	28.06.2001	10.04.2002
Rodzaj badań	Badania hydrauliczne	Badania wstępne	Porównanie przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji w obecności wapnia i glinu	Porównanie przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji w obecności żelaza i glinu

6.2 Analityka składu ścieków

Analizie poddawano sączone próby ścieków. Oznaczenia składu fizyko – chemicznego wykonano zgodnie z Polskimi Normami (tabela 6.3). Analizy zawartości fosforu ogólnego, azotu Kiejdahla, potasu, wapnia, żelaza oraz glinu wykonywano w próbach zmineralizowanych.

Tabela 6.3

Metodyka oznaczeń fizyko-chemicznych

Lp.	Oznaczenie	Norma	Aparatura	Uwagi
1	Temperatura	PN-77/C-04584	Termometr z dokładnością pomiaru 1°C	
2	Odczyn	PN-90/C-04540/01	Laboratory Digital pH-Meter OP-211/1	Elektroda zespolona
3	Azot amonowy	PN-73/C-04576/02	Automatyczny aparat do destylacji z parą wodną Velp Scientifica UDK 130 D	Met. miareczkowa
4	Azot azotynowy	PN-73/C-04576/06		Met. kolorymetryczna z kw.sulfanilowym i α -naftyloaminą
5	Azot azotanowy	PN-82/C-04576/08	Spektrofotometr Specol 11, Carl Zeiss Jena, Germany	Met. kolorymetryczna z salicynianem sodowym
6	Azot Kjeldahla	PN-73/C-04576/12	Automatyczny aparat do destylacji z parą wodną Velp Scientifica UDK 130 D	Met. miareczkowa Mineralizacja H ₂ SO ₄
7	Fosforany	PN-88/C-04537/04	Spektrofotometr Specol 11, Carl Zeiss Jena, Germany	Met. molibdenianowa z kw. askorbinowym
8	OWO	PN-C-04633-3	Schimadzu TOC Analyser TOC-500	Met. termiczna – próbki spalane w temp. 680°C w atmosferze tlenu na katalizatorze platynowym
9	ChZT	PN-74/C-04578/03	Blok grzejny do mineralizacji Velp Scientifica DK 6	Met. dwuchromianowa
10	Fosfor og.	PN-91/C-04537/09	Spektrofotometr Specol 11, Carl Zeiss Jena, Germany	Mineralizacja HClO ₄ i HNO ₃
11	Potas	PN-ISO 9964-3:1994	Fotometr płomieniowy FLAPHO 4, Carl Zeiss Jena, Germany	Met. spektrometrii płomieniowej; Mineralizacja HClO ₄ i HNO ₃
12	Wapń	PN-91/C-04551/00	Fotometr płomieniowy FLAPHO 4, Carl Zeiss Jena, Germany	Met. spektrometrii płomieniowej; Mineralizacja HClO ₄ i HNO ₃
13	Żelazo og.	PN-81/C-04570/01	Fotometr absorpcji atomowej AVANTA, GBC Australia	Met. absorpcyjnej spektrometrii atomowej, Mineralizacja HClO ₄ i HNO ₃
14	Glin	PN-81/C-04570/00	Spektrometr plazmowy Philips Scientific model PU 7000	Mineralizacja HClO ₄ i HNO ₃
15	Zawiesina og.(próby niesączone)	PN 72/C-04559/02		Met. wagowa
16	Tlen rozpuszcz.	PN-72/C-04545/08	Elektrochemiczny miernik uniwersalny EMU	
17	Potencjał redoks		Elektrochemiczny miernik uniwersalny EMU	

6.3 Analityka składu osadu czynnego

Podczas każdej serii badań przeprowadzono szereg analiz mikrobiologicznych osadu czynnego. Analizy wykonano zgodnie z metodyką zaproponowaną przez ATV [ATV, 1983]. Ocenie poddano morfologię i skład populacji mikroorganizmów kłaczków osadu czynnego. Analityka składu populacji polegała na oznaczeniu liczby poszczególnych grup mikroorganizmów wskaźnikowych oraz podaniu ich szacunkowej liczby w osadzie. Analizy wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego typu BIOLAR. Szacowano ilość następujących mikroorganizmów:

- bakterie nitkowate,
- *Epistylis* sp. , *Opercularia* sp. , *Podophyra* sp. (orzęski osiadłe – formy rozgałęzione),
- *Vorticella* sp. (orzęski osiadłe – formy pojedyncze),
- *Euplotes* sp. , *Aspidisca* sp. , *Chilodonella uncinata*, *Paramecium aurelia* (orzęski wolnopływające),
- *Clathrulina* sp. (korzenionózki),
- *Rotatoria* (wrotki),
- *Euglena acus*, *Bodo caudatus* (wiciowce),
- *Nematodes* sp. (robaki z gatunku nicieni).

Analizy zawartości fosforu, azotu, potasu, wapnia, żelaza oraz glinu w osadzie wykonywano w próbach zmineralizowanych. W tabeli 6.4 przedstawiono informacje dotyczące stosowanych metod oznaczeń.

Tabela 6.4

Metodyka oznaczeń składu fizyko-chemicznego osadu czynnego

Lp.	Oznaczenie	Norma	Aparatura	Uwagi
1	Fosfor w sm	PN-73/C-04537	Spektrofotometr Specol 11, Carl Zeiss Jena, Germany	Mineralizacja HClO_4 i HNO_3
2	Azot w sm	PN-75/C-04576/17	Automatyczny aparat do destylacji z parą wodną Velp Scientifica UDK 130 D	Met. miareczkowa Mineralizacja H_2SO_4
3	Potas w sm	PN-ISO 9964-3:1994	Fotometr płomieniowy FLAPHO 4, Carl Zeiss Jena, Germany	Met. spektrometrii płomieniowej Mineralizacja HClO_4 i HNO_3
4	Wapń w sm	PN-91/C-04551/00	Fotometr płomieniowy FLAPHO 4, Carl Zeiss Jena, Germany	Met. spektrometrii płomieniowej Mineralizacja HClO_4 i HNO_3
5	Żelazo w sm	PN-81/C-04570/01	Fotometr absorpcji atomowej AVANTA, GBC Australia	Met. absorpcyjnej spektrometrii atomowej Mineralizacja HClO_4 i HNO_3
6	Glin w sm	PN-81/C-04570/00	Spektrometr plazmowy Philips Scientific model PU 7000	Mineralizacja HClO_4 i HNO_3
7	Sucha masa, sucha masa organiczna	PN-75/C-04616/01		

Po zakończeniu drugiej serii badań wykonano analizy pierwiastków, występujących na powierzchni poszczególnych osadów, przy użyciu mikroskopu skaningowego. Wykonano również obrazy rentgenowskie tych osadów.

7 BADANIA WSTĘPNE

7.1 Sprawdzenie poprawności konfiguracji stanowiska badawczego.

Przed uruchomieniem właściwego stanowiska badawczego sprawdzono poprawność jego działania pod względem hydraulicznym. Badania te prowadzono początkowo na jednym reaktorze, poszerzając je następnie na pozostałe dwa reaktory. Prace rozpoczęto od przygotowania samego reaktora – przyklejono do ścianek całe niezbędne oprzyrządowanie, wykonano przykrycie z pleksiglasu oraz wyskalowano objętość reaktora. Podczas eksperymentu przetestowano ustawienia sterowników czasowych, wydajności pomp, układ do odprowadzania osadu nadmiernego (wyskalowano objętość zbiornika osadu nadmiernego) i układ napowietrzania. Sprawdzone również szczelność całego stanowiska badawczego. Badania te prowadzono z użyciem wody wodociągowej.

Początkowa faza doświadczeń z użyciem ścieków syntetycznych miała na celu ustalenie optymalnego, dla prowadzenia procesu biologicznej denitryfikacji w warunkach laboratoryjnych, reżimu technologicznego pracy reaktorów. Badania wstępne z osadem czynnym prowadzono przez okres około 5 miesięcy. Celem tej fazy eksperymentu było wpracowanie osadu czynnego oraz wyhodowanie osadu denitryfikującego.

7.1.1 Wpracowanie osadu czynnego – ustalanie reżimu technologicznego oraz składu ścieków syntetycznych

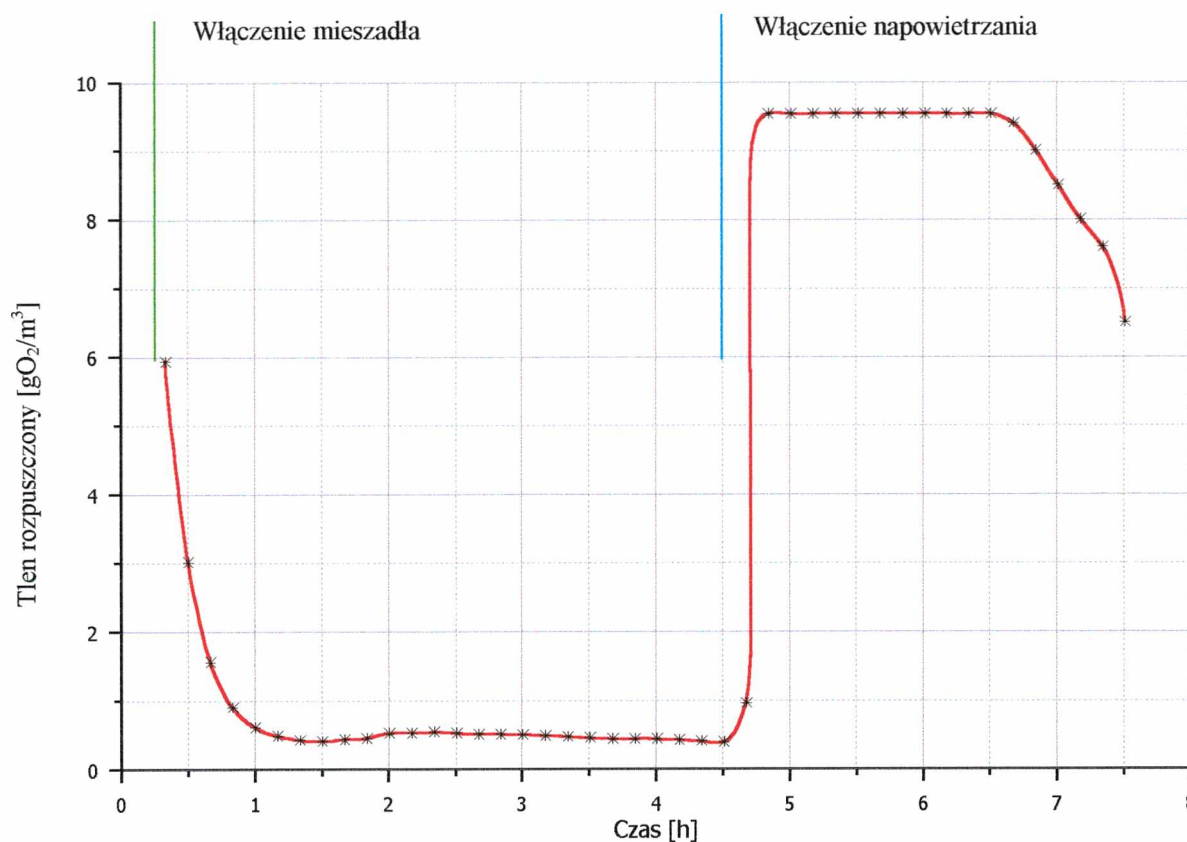
Reaktory zaszczipiono osadem czynnym z Oczyszczalni Ścieków w Opolu. Wpracowanie osadu czynnego polegało na poddaniu go reżimowi anoksyczno – tlenowemu z odprowadzaniem z reaktorów stałej ilości osadu nadmiernego w każdym cyklu ($WO = 4,0$ d). Wstępnie ustalono czasy trwania faz anoksycznej i tlenowej na 3,25 h, a fazy sedimentacji na 0,75 h. Na tym etapie w skład ścieków surowych nie wchodził chlorek amonowy, a źródłem azotanów był azotan potasowy. W okresie wpracowywania osadu czynnego zaobserwowano obniżenie ilości suchej masy osadu i zmianę jego barwy z czarnej na jasnobrązową. Po upływie miesiąca wykonano analizy kontrolne zawartości suchej masy osadu. Dla wszystkich reaktorów otrzymano podobne wyniki. Stężenie osadu czynnego było niewielkie (150 g/m^3), a udział frakcji organicznej był niezwykle niski (60 g/m^3). Wykonane analizy mikroskopowe osadu czynnego wykazały, że wokół kłaczków, o rozdrobnionej strukturze, skupiają się w małych ilościach wiciowce, orzęski, a także pojedyncze nicienie. Zaobserwowano również

bardzo małą ilość bakterii nitkowatych. W konsekwencji podjęto decyzję o wprowadzeniu zmian czasu trwania poszczególnych faz w cyklu oraz składu ścieków syntetycznych. Wydłużono czas fazy anoksycznej do 5 h, skrócono czas fazy tlenowej do 1 h, wydłużono czas fazy sedimentacji do 1 h oraz wprowadzono do składu ścieków surowych chlorek amonowy (w ilości 60 g/m^3), jako źródło łatwo przyswajalnego azotu. Po wprowadzeniu tych zmian monitorowano stale przyrost biomasy w poszczególnych reaktorach. Stwierdzono 3-krotny wzrost suchej masy i suchej masy organicznej we wszystkich reaktorach w ciągu tygodnia od wprowadzenia zmian. Po około 20 dniach, gdy zawartość suchej masy wynosiła ok. 900 g/m^3 , a zawartość substancji organicznych stanowiła 55 % sm, właściwości sedimentacyjne osadu pogorszyły się i osad zaczął pęcznieć. Zdecydowano się na wprowadzenie kolejnej zmiany w reżimie technologicznym – skrócono fazę anoksyczną do 4,5 h, a wydłużono fazę tlenową do 2 h. W następstwie zaobserwowano zdecydowaną poprawę pracy osadu czynnego – poprawiły się jego właściwości sedimentacyjne (co skutkowało zdecydowanie mniejszą zawartością zawiesiny wynoszonej w ściekach oczyszczonych) oraz poprawę parametrów ścieków oczyszczonych. Wykonane analizy mikroskopowe osadu czynnego, z wszystkich reaktorów, wykazały podobną strukturę kłaczków oraz podobny, zróżnicowany, skład mikrobiologiczny. Osady charakteryzowały się rozdrobnioną strukturą kłaczków z niewielką ilością bakterii nitkowatych. Wokół kłaczków były skupione kolonie orzęsków osiadłych, orzęski wolnopływające, pojedyncze wiciowce, a także pojedyncze nicienie. W wyniku przeprowadzonych badań wstępnych ustalono ostateczny reżim pracy reaktorów SBR, przy jakim były prowadzone badania właściwe:

- czas cyklu – 8 h
- faza anoksyczna – 4,5 h
- faza tlenowa – 2 h
- sedimentacja – 1 h
- odprowadzenie ścieków oczyszczonych – 0,25 h
- przestój technologiczny – 0,25 h.

7.1.2 Stężenie tlenu rozpuszczonego

Na początku badań wstępnych przeprowadzono analizę zawartości tlenu rozpuszczonego podczas całego cyklu we wszystkich reaktorach SBR. Uzyskane wyniki, dla poszczególnych reaktorów, były podobne (rys. 7.1). Na początku fazy anoksydacyjnej, po napełnieniu reaktorów, stężenie tlenu rozpuszczonego wynosiło około $6,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Po włączeniu mieszadeł, w ciągu 40 minut, stężenie tlenu rozpuszczonego w reaktorze osiągało wartość od $0,3$ do $0,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. W tym zakresie stężeń, z uwagi na ograniczenie dyfuzji tlenu w głąb struktury kłaczków osadu czynnego, znacząca część ich masy jest anoksydacyjna, co pozwala na niezakłócony przebieg biologicznej denitryfikacji [Oh et. al., 1999]. Potwierdzają to uzyskane parametry ścieków oczyszczonych (tabela 7.2). W fazie tlenowej stężenie tlenu rozpuszczonego osiągało wartość $9,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ po około 30 minutach od momentu włączenia napowietrzania. Pozwalało to na niezakłócony przebieg tlenowego rozkładu zanieczyszczeń.



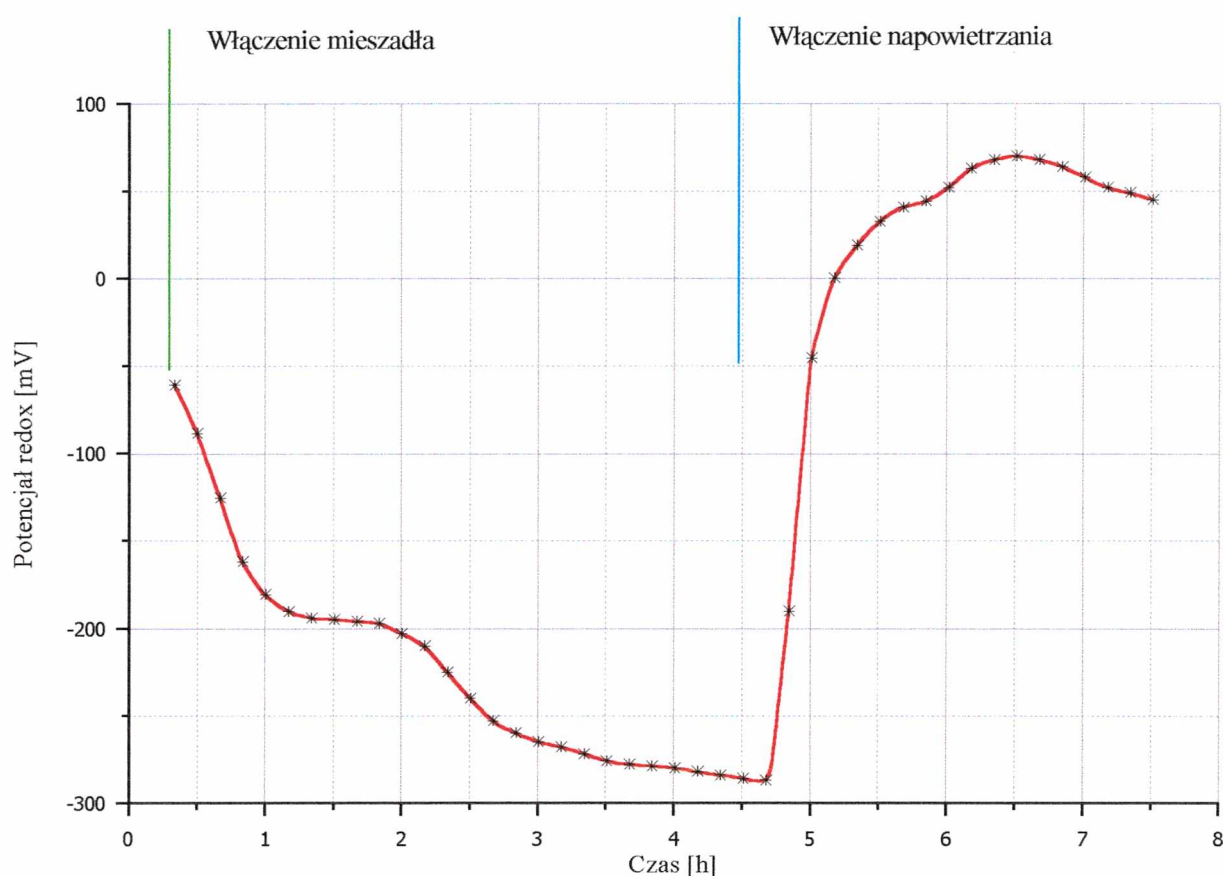
Rys. 7.1. Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktorów SBR.

W późniejszym okresie badań wykonywano 3-krotną analizę zawartości tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy poszczególnych reaktorów, podczas każdej serii badań. Uzyskane wyniki były zawsze zadowalające i pokazywały, że w fazie anoksydacyjnej, po

włączeniu mieszadeł, następował szybki spadek stężenia tlenu do ok. 0,1 do 0,4 gO₂/m³, natomiast w fazie tlenowej stężenie tlenu rozpuszczonego szybko osiągało wartość około 9,5 gO₂/m³.

7.1.3 Potencjał oksydacyjno-redukcyjny

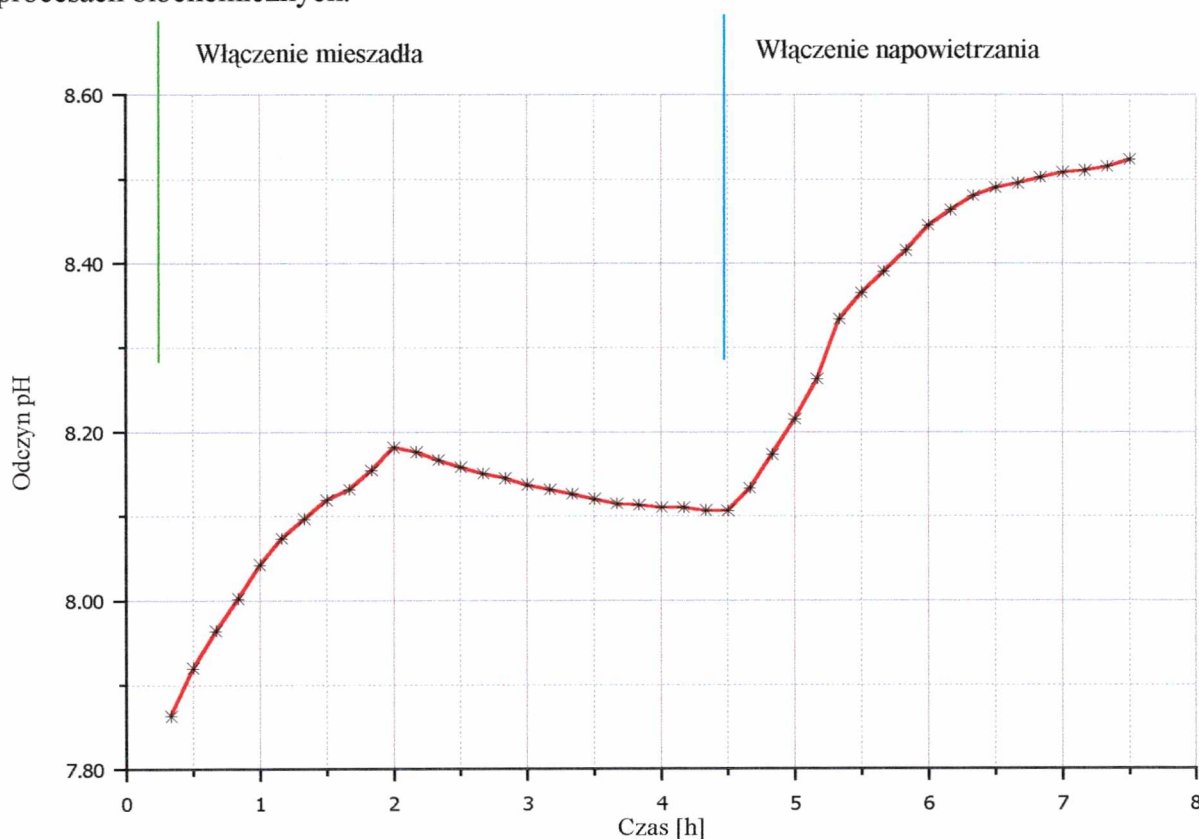
Kolejnym krokiem, w celu sprawdzenia poprawności działania stanowiska badawczego, było przeprowadzenie pomiarów zmian wartości potencjału redoks. Pomiary wykonano dla wszystkich reaktorów, uzyskując podobne wyniki (rys.7.2). Świadczą one o prawidłowym reżimie pracy układu [Dymaczewski Z. i in., 1997; Jodłowski A., 1998; Wycisk R., 1998].



Rys. 7.2 Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktorów SBR.

7.1.4 *Odczyn pH*

Wykonano pomiary zmian odczynu pH w cyklu pracy wszystkich reaktorów, uzyskując podobne wyniki (rys. 7.3). Świadczą one o odpowiednich warunkach dla prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji [Henze M. et. al., 2000]. Spadek odczynu na początku fazy anoksydacyjnej był skutkiem dodania ścieków surowych, o niższym niż zawartość reaktora odczynie pH. Obserwowany szybki wzrost odczynu pH w fazie anoksydacyjnej był wywołany produkcją zasadowości w procesie denitryfikacji i amonifikacji azotu organicznego, a wzrost pH w fazie tlenowej, intensywnym odpędzaniem dwutlenku węgla, powstającego w procesach biochemicznych.



Rys. 7.3 Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora K.

7.2 Przebieg denitryfikacji i charakterystyka procesu osadu czynnego

Podczas prowadzenia badań wstępnych, monitorowano skład fizyko – chemiczny ścieków surowych i oczyszczonych, w celu sprawdzenia poprawności przebiegu procesu denitryfikacji w poszczególnych reaktorach. Wszystkie reaktory były zasilane ściekami

syntetycznymi o takim samym składzie fizyko-chemicznym podanym w tabeli 7.1. Skład ścieków oczyszczonych podano w tabeli 7.2.

Tabela 7.1

Charakterystyka składu ścieków surowych (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	WARTOŚĆ
N-NO ₃ , gN/m ³	49,95
N-NO ₂ , gN/m ³	0,03
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	19,90
N-Norg, gN/m ³	67,20
P-PO ₄ , gP/m ³	18,50
Pog, gP/m ³	21,35
pH	7,40
ChZT, gO ₂ /m ³	467,52

Tabela 7.2

Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	REAKTOR K1	REAKTOR K2	REAKTOR K3
N-NO ₃ , gN/m ³	0,18	0,20	0,18
N-NO ₂ , gN/m ³	0,01	0,01	0,02
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	59,40	58,40	59,20
N-Norg, gN/m ³	3,10	2,60	2,80
P-PO ₄ , gP/m ³	5,62	5,40	5,54
pH	8,50	8,45	8,52
ChZT, gO ₂ /m ³	56,64	57,70	52,63

Z powyższych tabel wynika, że proces oczyszczania ścieków, w poszczególnych reaktorach przebiegał podobnie. Uzyskano wysoki stopień usuwania azotanów, około 99 % (tabela 7.3). We wszystkich reaktorach nastąpiła prawie całkowita amonifikacja azotu organicznego oraz uzyskano niskie stężenie azotynów w odpływie z reaktorów. Stężenie to nie miało niekorzystnego wpływu na mikroorganizmy denitryfikujące, co potwierdza uzyskana wysoka efektywność procesu oczyszczania ścieków. Podczas przeprowadzonego

eksperymentu osiągnięto około 55 % obniżkę zawartości azotu ogólnego. Uzyskano również około 70 % ubytek fosforanów, który był wynikiem procesów biologicznych oraz chemicznego strącania z wapniem, będącym składnikiem ścieków surowych. Wytrącaniu sprzyjał wzrost odczynu pH w wyniku denitryfikacji. We wszystkich reaktorach ChZT zmniejszyło się o około 88 %. W trakcie trwania eksperymentu temperatura ścieków w reaktorach wahała się w przedziale 19,5 – 21,5°C. Na podstawie uzyskanych wyników można zatem wnioskować, że reżim pracy układu biologicznej denitryfikacji został ustalony poprawnie.

Tabela 7.3

Efektywność usuwania zanieczyszczeń

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	Efektywność usuwania lub zmniejszenia się zanieczyszczeń po całym cyklu [%]		
	Reaktor K1	Reaktor K2	Reaktor K3
N-NO ₃ , gN/m ³	99,64	99,65	99,64
N-Nog gN/m ³	54,27	55,35	54,63
P-PO ₄ , gP/m ³	69,62	70,81	70,05
ChZT, gO ₂ /m ³	87,89	87,66	88,74

W związku z krótkim wiekiem osadu obciążenie osadu we wszystkich reaktorach było wysokie i wynosiło około 0,6 g ChZT/gsm d (tab. 7.4).

Tabela 7.4

Obciążenie reaktorów SBR

PARAMETR	REAKTOR K1	REAKTOR K2	REAKTOR K3
Obciążenie osadu, gChZT/g sm d	0,61	0,58	0,60
Hydrauliczny czas przetrzymania, h	18	18	18

W tabeli 7.5 przedstawiono wyniki analiz stężenia osadu w poszczególnych reaktorach. We wszystkich reaktorach zawartość osadu czynnego była porównywalna, a udział frakcji lotnej był na wysokim poziomie i wynosił około 75 % sm. Świadczy to o dobrym zaadaptowaniu się osadu do warunków pracy układu, a także o właściwym wyborze reżimu pracy reaktorów SBR oraz składu ścieków surowych.

Tabela 7.5

Zawartości osadu czynnego w reaktorach

REAKTOR	Osad czynny		
	Stężenie osadu g sm/m ³	Frakcja organiczna g smo/m ³	udział smo % sm
Reaktor K1	1014	770	ok. 76
Reaktor K2	1080	800	ok. 74
Reaktor K3	1036	778	ok. 75

W tabeli 7.6 przedstawiono wyniki analizy zawartości azotu i fosforu w osadzie.

Tabela 7.6

Zawartość azotu i fosforu w osadzie czynnym

REAKTOR	Azot gN/gsm	Fosfor gP/gsm
Reaktor K1	0,082	0,056
Reaktor K2	0,082	0,054
Reaktor K3	0,081	0,055

Jak widać z tabeli 7.6 udział procentowy azotu w suchej masie osadu kształtował się na poziomie około 8 %, a fosforu na poziomie 5,5 %, we wszystkich reaktorach. Wyniki te świadczą o podwyższonej zawartości fosforu w osadzie oraz udziale azotu w osadzie jak w „typowych” osadach czynnych [Dymaczewski Z. i in., 1997; Henze M. i in., 2000].

7.3 Wnioski z badań wstępnych

1. Wpracowanie osadu czynnego nastąpiło w okresie dłuższym niż 5 x WO od czasu zaszczepienia reaktorów.
2. Cykl pracy SBR z czasami trwania faz anoksydacyjnej, tlenowej i sedymentacji odpowiednio 4,5 h, 2h i 1h, stwarza dobre warunki do prowadzenia procesu biologicznej denitryfikacji w badanym układzie technologicznym.
3. Wprowadzenie chlorku amonowego, jako źródła azotu łatwo przyswajalnego, do składu podstawowego ścieków surowych, korzystnie wpłynęło na mikroorganizmy osadu czynnego.
4. Przebiegi zmian stężenia tlenu rozpuszczonego, potencjału redoks i odczynu pH w cyklu pracy reaktorów SBR były odpowiednie dla prawidłowego przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji.

8 PORÓWNANIE PRZEBIEGU PROCESU BIOLOGICZNEJ DENITRYFIKACJI W OBECNOŚCI WAPNIA ORAZ GLINU

Po sprawdzeniu poprawności działania stanowiska badawczego pod względem hydraulicznym, ustaleniu reżimu technologicznego oraz ustaleniu składu podstawowego ścieków surowych, przystąpiono do realizacji właściwego celu badań, którym było porównanie przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji w obecności wapnia oraz glinu, czyli metali, wchodzących w skład koagulantów, stosowanych w oczyszczaniu ścieków.

8.1 Metodyka prowadzenia badań

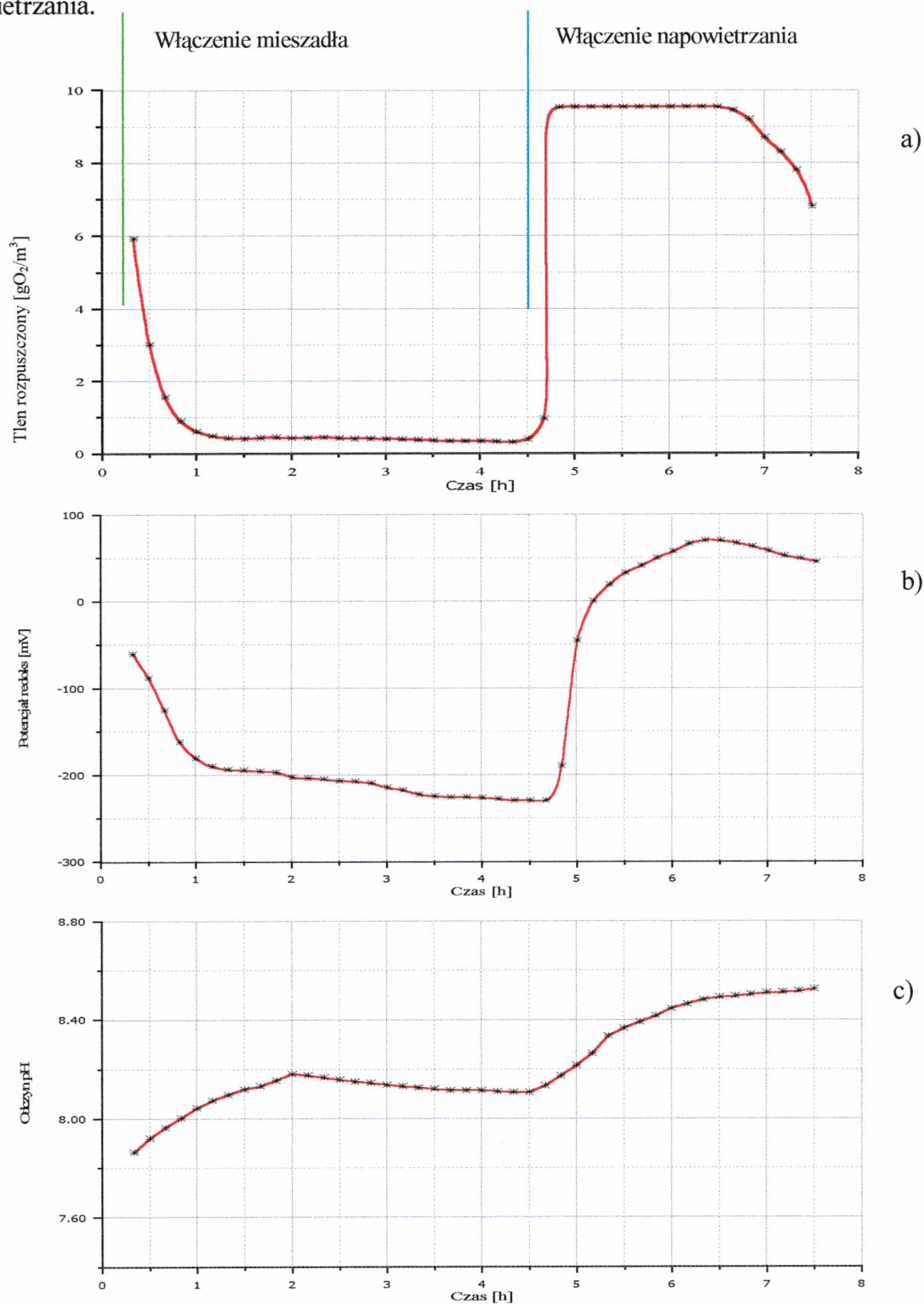
Badania prowadzono zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 6. Eksperyment realizowano w trzech reaktorach jednocześnie. Do reaktorów podawano ścieki surowe zawierające azotany dodawane odpowiednio w postaci KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oraz $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, w takich ilościach, że stężenie azotu azotanowego w ściekach surowych wynosiło ok. $50 \text{ g N-NO}_3/\text{m}^3$. Reaktor zasilany ściekami z KNO_3 traktowano jako układ porównawczy. Skład ścieków surowych, użytych w tej serii badań, podano w tabeli 5.2. Szczegółowe, dzienne, wyniki analiz, wykonanych podczas serii, przedstawiono w załączniku 1. Dodatek $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ powodował spadek odczynu ścieków do około pH 5,5. Dlatego w tym przypadku, w celu korekty pH, do zbiornika ścieków surowych dodawano $2,5 \text{ cm}^3$ roztworu 20 % NaOH na 5 dm^3 ścieków. W związku z obecnością glinu w ściekach, następowało wytrącanie fosforanów. Ich średnie stężenia, w nie sączonych i sączonych próbach, ścieków zasilających reaktor AL, wynosiły odpowiednio $18,50 \text{ gP-PO}_4/\text{m}^3$ i $7,78 \text{ gP-PO}_4/\text{m}^3$.

8.2 Wyniki badań

8.2.1 Stężenie tlenu rozpuszczonego

Na rysunkach 8.1a, 8.2a, i 8.3a przedstawiono, uśrednione z trzech serii pomiarowych, przebiegi stężenia tlenu w cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Po włączeniu mieszadeł, w ciągu 30 minut, stężenie tlenu rozpuszczonego w reaktorach osiągało wartość od 0,1 do $0,4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. W fazie tlenowej zawartość tlenu rozpuszczonego osiągała wartość $9,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, po około 30 minutach od momentu włączenia napowietrzania. Obserwowane zmiany warunków tlenowych w cyklu pracy reaktorów, były odpowiednie dla prawidłowego przebiegu

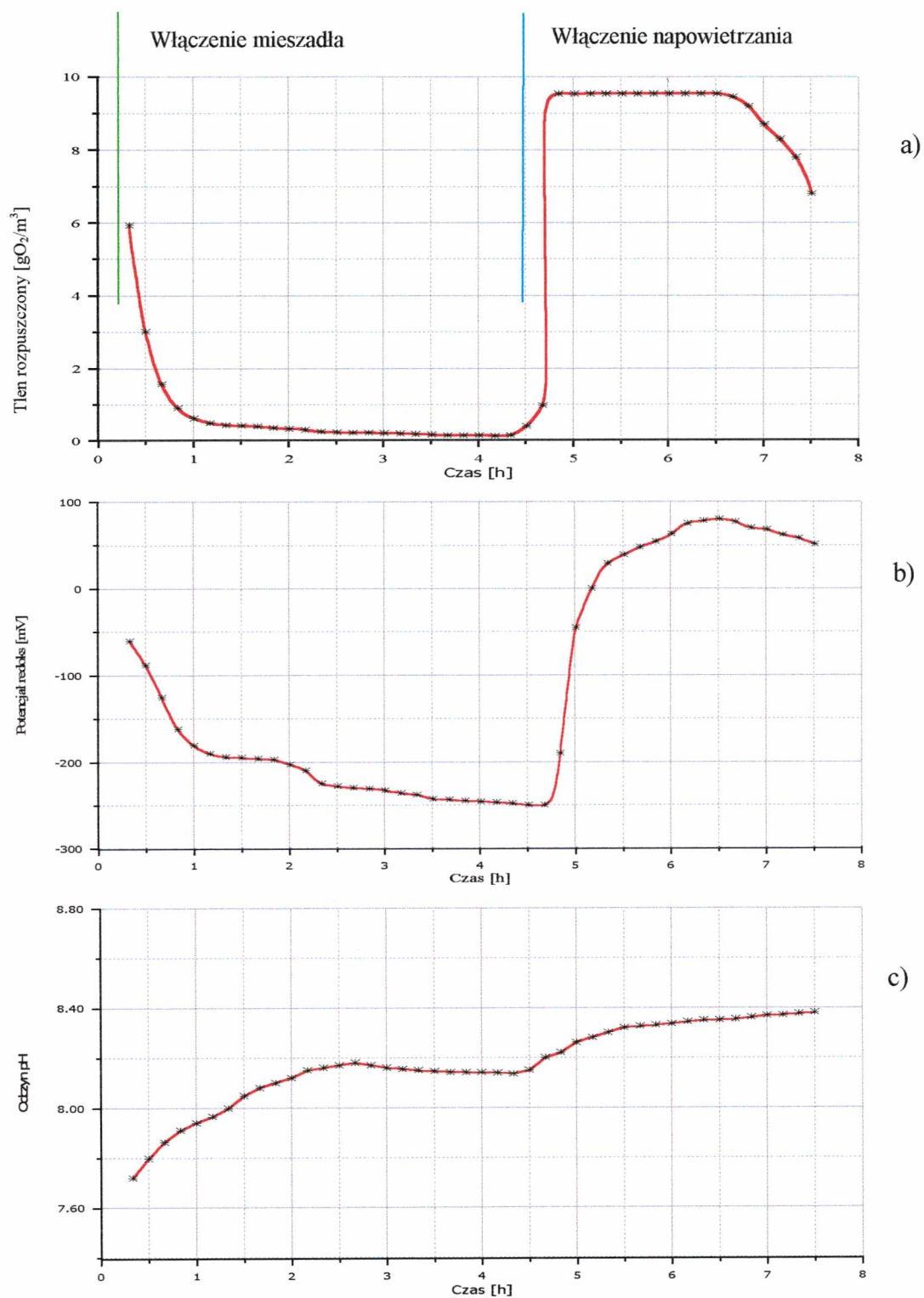
denitryfikacji w fazie anoksydacyjnej i tlenowego rozkładu zanieczyszczeń w fazie napowietrzania.



Rys. 8.1. a) Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora K.

b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora K.

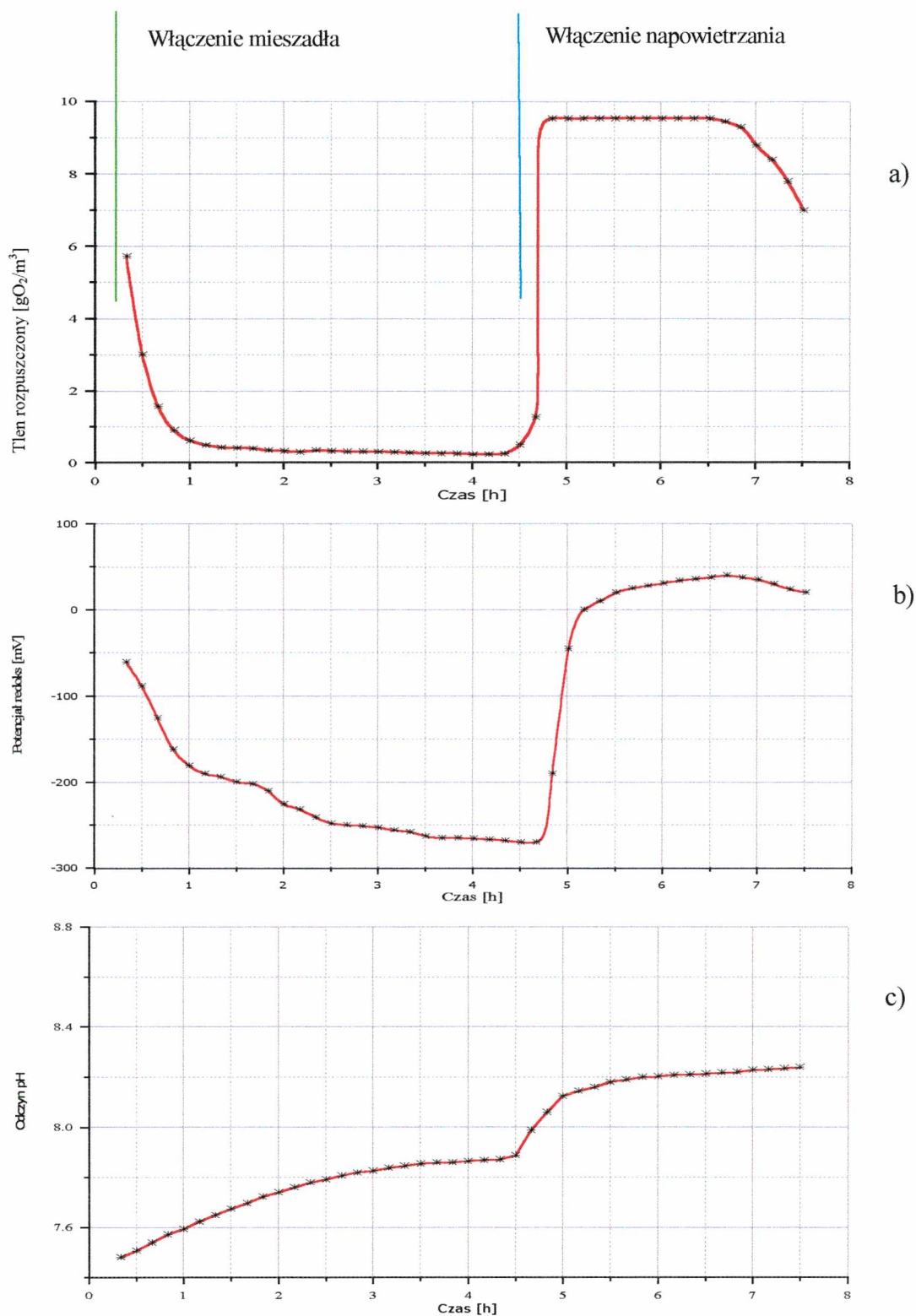
c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora K.



Rys. 8.2.a) Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora CA.

b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora CA.

c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora CA.



Rys. 8.3. a) Zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora AL.

b) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora AL.

c) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora AL.

8.2.2 Potencjał oksydacyjno – redukcyjny

Na rysunkach 8.1b, 8.2b i 8.3b przedstawiono, uśrednione z trzech serii pomiarowych, przebiegi potencjału redoks w cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Otrzymane wyniki świadczą o dobrych warunkach dla denitryfikacji w fazie anoksydacyjnej. Wartości potencjału redoks mieściły się bowiem w przedziale optymalnym dla tego procesu, tj. w zakresie od -280 do $+50$ mV [Dymaczewski Z. i in., 1997; Jodłowski A., 1998].

8.2.3 Odczyn pH

Na rysunkach 8.1c, 8.2c i 8.3c przedstawiono, uśrednione z trzech serii pomiarowych, przebiegi zmian odczynu pH w cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Przebiegi zmian odczynu pH w reaktorach K i CA mają podobny charakter. Krzywa pod koniec fazy anoksydacyjnej nieznacznie opada, co świadczy o zahamowaniu procesu denitryfikacji wskutek wyczerpywania się azotanów. Natomiast w reaktorze AL krzywa przebiegu zmian odczynu podczas cyklu pracy reaktora cały czas się wznosi, co wskazuje na trwanie procesu denitryfikacji. O korelacji przebiegów krzywych odczynu pH z wyczerpywaniem azotanów, świadczą niskie ich stężenia w ściekach oczyszczonych w reaktorach K i CA, oraz wysokie ich stężenie w odpływie z reaktora AL (tab. 8.1). Dla wszystkich reaktorów widać szybki wzrost odczynu pH, po włączeniu napowietrzania. Wzrost ten był skutkiem intensywnego odpędzania dwutlenku węgla, zgromadzonego w fazie anoksydacyjnej, przy wyłączonym napowietrzaniu.

8.2.4 Efekty oczyszczania ścieków

Wyniki analiz składu ścieków oczyszczonych z poszczególnych reaktorów przedstawiono w tabeli 8.1 oraz na rys. 8.4. W tabeli 8.2 i na rys. 8.5 podano wyniki analiz składu ścieków po fazie anoksydacyjnej. W tabeli 8.3 oraz na rys. 8.6 przedstawiono wartości sprawności usuwania azotanów, azotu ogólnego, fosforanów, OWO i ChZT w fazie anoksydacyjnej i całym cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Szczegółowe wyniki analiz przedstawiono w załącznikach 2 i 3.

Tabela 8.1

Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR CA	REAKTOR AL
N-NO ₃ , gN/m ³	0,183 ±0,022	0,180 ±0,009	29,10 ±2,21
N-NO ₂ , gN/m ³	0,16 ±0,09	0,07 ±0,01	0,43 ±0,04
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	59,20 ±0,80	65,80 ±3,00	62,30 ±1,70
N-Norg, gN/m ³	2,60 ±0,50	5,00 ±0,40	6,70 ±0,37
P-PO ₄ , gP/m ³	5,56 ±0,68	2,37 ±0,31	0,50 ±0,06
pH	8,52 ±0,13	8,38 ±0,15	8,24 ±0,04
OWO, gC/m ³	13,70 ±0,99	15,90 ±2,1	15,30 ±1,10
ChZT, gO ₂ /m ³	57,73 ±3,72	74,86 ±5,50	102,01 ±9,35
Potas, g K/m ³	145,33 ±10,21	14,00 ±0,11	15,33 ±0,26
wapń, g Ca/m ³	53,47 ±1,04	93,33 ±3,08	52,37 ±1,60
glin, g Al/ m ³	0,01 ±0,002	0,01 ±0,002	0,54 ±0,020
Zawiesina og.(próby niesączone), g/m ³	44 ±5,9	78 ±11,1	66 ±3,0

Tabela 8.2

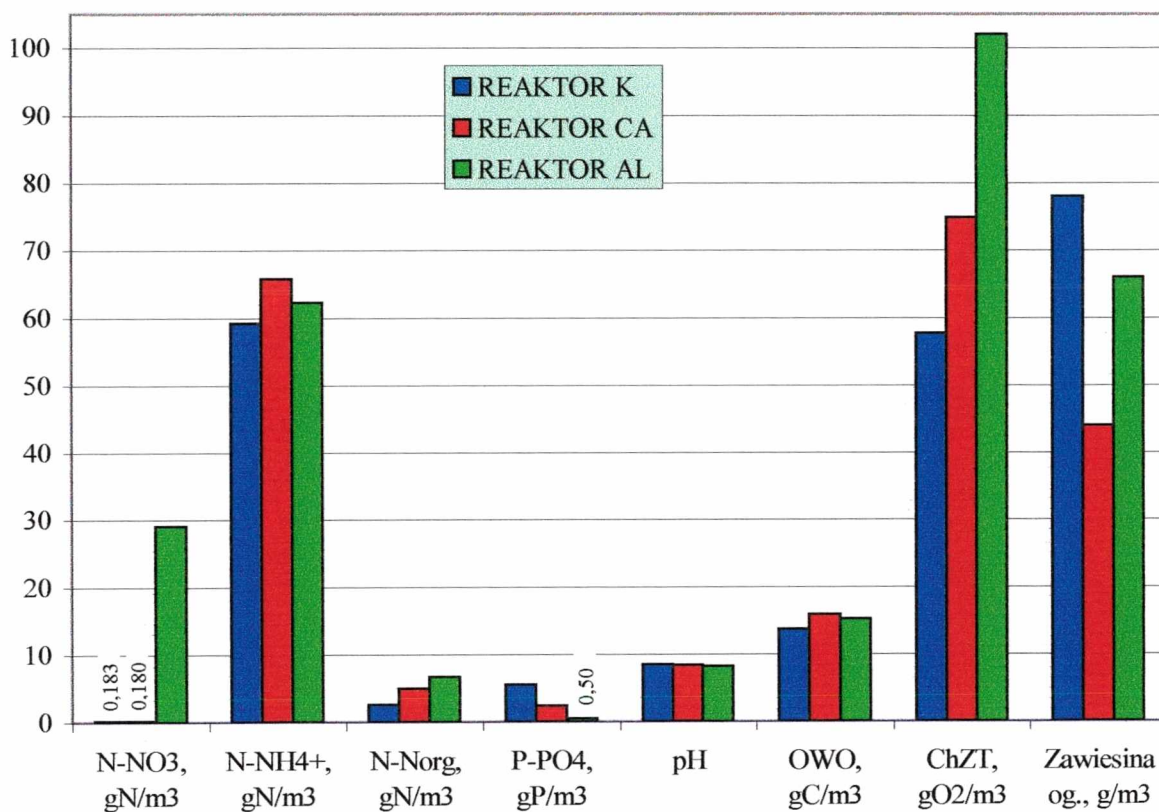
Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR CA	REAKTOR AL
N-NO ₃ , gN/m ³	0,178 ±0,012	0,179 ±0,011	32,04 ±1,39
N-NO ₂ , gN/m ³	0,03 ±0,01	0,01 ±0,001	0,04 ±0,01
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	58,80 ±2,40	65,30 ±1,83	62,10 ±1,2
N-Norg, gN/m ³	4,70 ±0,10	3,70 ±0,10	7,90 ±0,50
P-PO ₄ , gP/m ³	9,58 ±1,28	5,06 ±0,51	0,24 ±0,04
pH	8,24 ±0,07	8,14 ±0,05	7,89 ±0,07
OWO, gC/m ³	21,00 ±1,80	17,00 ±1,80	33,10 ±2,80
ChZT, gO ₂ /m ³	93,73 ±9,49	87,67 ±8,52	150,88 ±17,23

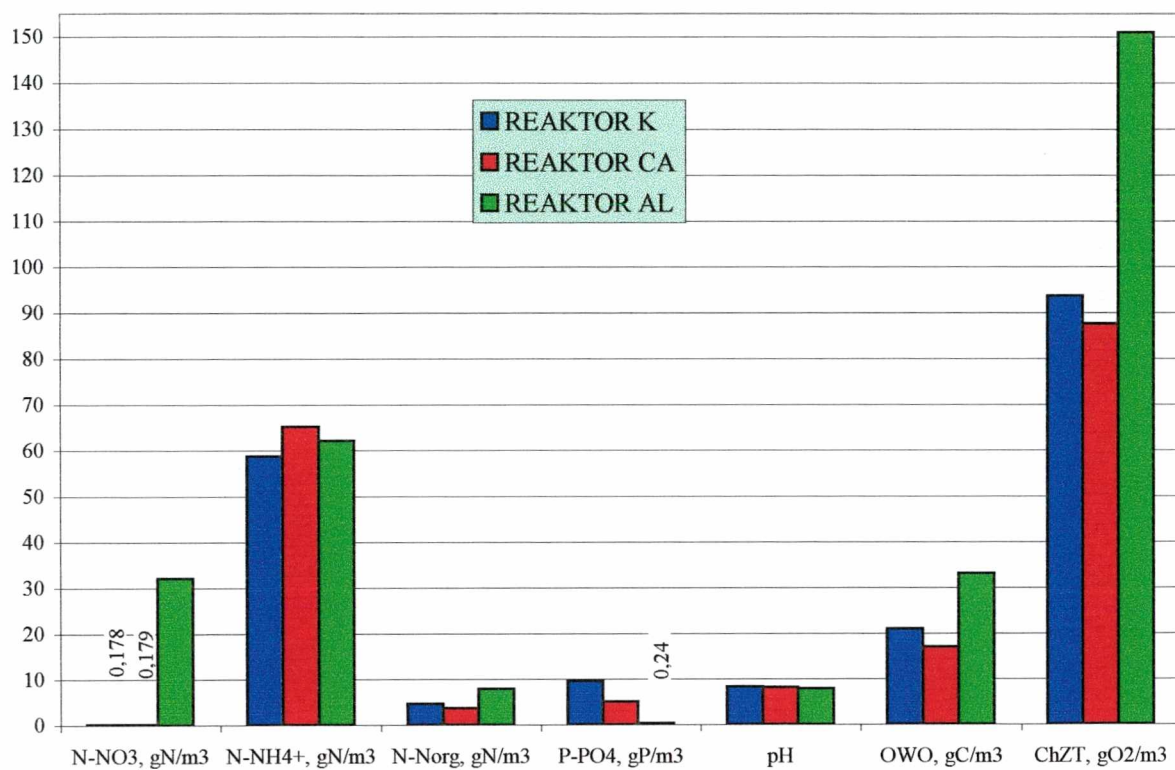
Tabela 8.3

Efektywność usuwania zanieczyszczeń

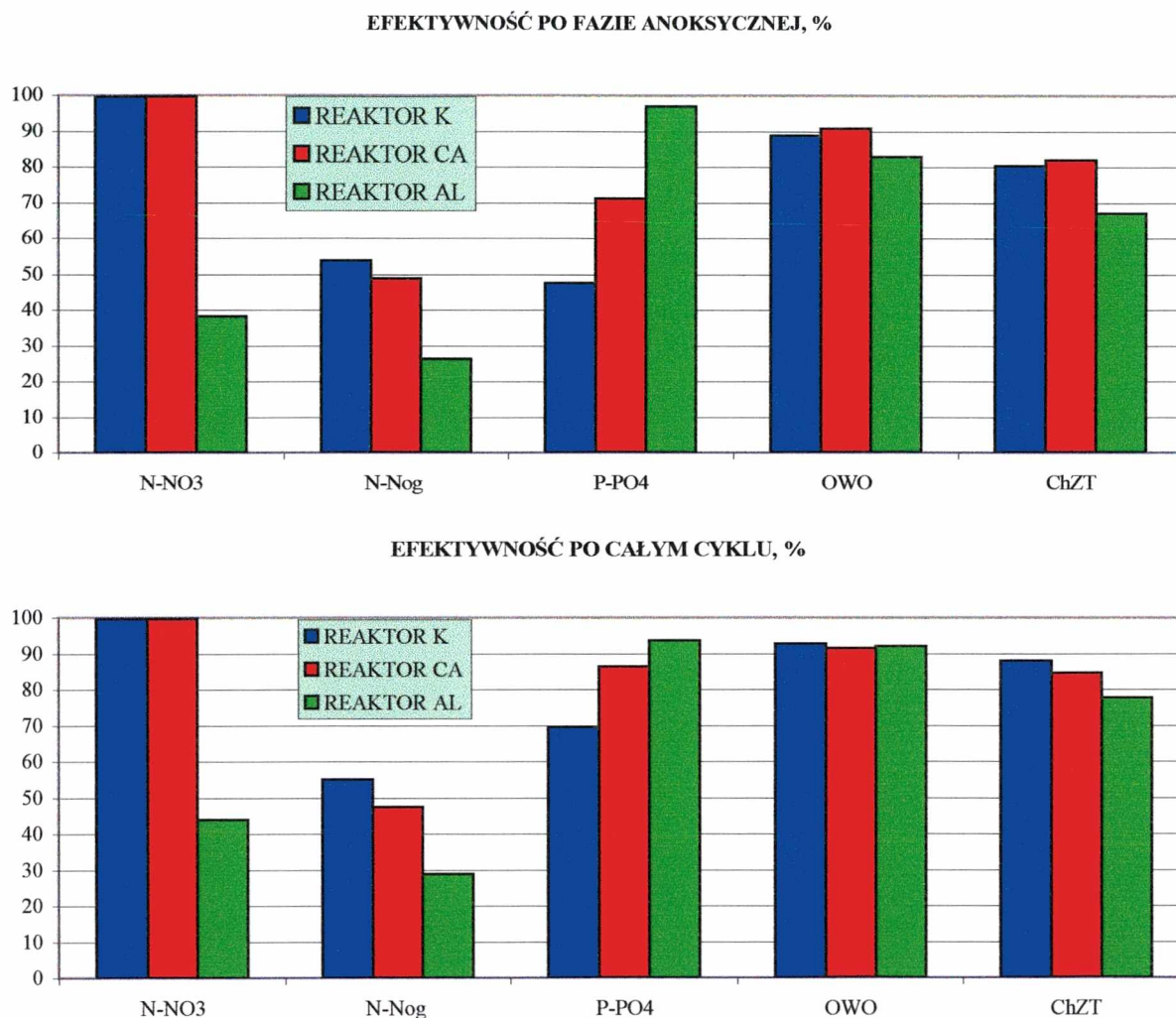
WSKAŹNIK LUB PARAMETR	Efektywność po fazie anoksydacyjnej [%]			Efektywność po całym cyklu [%]		
	REAKTOR	REAKTOR	REAKTOR	REAKTOR	REAKTOR	REAKTOR
	K	CA	AL	K	CA	AL
N-NO ₃ , gN/m ³	99,64	99,64	38,15	99,63	99,63	43,82
N-Nog gN/m ³	53,82	48,80	26,37	54,96	47,42	28,92
P-PO ₄ , gP/m ³	47,53	71,10	96,91	69,55	86,46	93,57
OWO, gC/m ³	88,85	90,89	82,84	92,72	91,48	92,07
ChZT, gO ₂ /m ³	80,45	82,00	66,97	87,96	84,62	77,67



Rys. 8.4 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych.



Rys. 8.5 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej.



Rys. 8.6 Efektywność usuwania zanieczyszczeń.

Z porównania tabel 8.1 i 8.2 wynika, że zasadnicza część osiąganych efektów oczyszczania ścieków, uzyskiwana była już w fazie anoksyicznej. Jak wynika z tabeli 8.1 proces biologicznej denitryfikacji w reaktorach K i CA przebiegał podobnie, natomiast w reaktorze AL przebiegał z niższą skutecznością. W reaktorach K oraz CA usunięto około 50 % azotu ogólnego (tabela 8.3), natomiast w reaktorze AL tylko około 29 %. Uzyskano wysoki stopień usuwania azotanów (około 99 %) w reaktorach K i CA (tabela 8.3), natomiast znacznie niższy w reaktorze AL - jedynie około 44 %. We wszystkich reaktorach nastąpiła prawie całkowita amonifikacja azotu organicznego. Uzyskano zbliżone wartości stężeń azotu azotynowego w odpływie z reaktorów K i CA, podczas gdy dla reaktora AL stężenie tej formy azotu było wyższe. Stężenia azotanów na końcu fazy anoksyicznej (tabela 8.2) i w odpływie (tabela 8.1) były znacznie wyższe dla reaktora AL w porównaniu z reaktorami K oraz CA. Świadczy to dobitnie o zahamowaniu denitryfikacji w reaktorze z glinem.

Zawartość fosforanów w odpływie z reaktorów AL i CA świadczy o zachodzeniu chemicznego strącania fosforanów obok zachodzących procesów biologicznych.

Uzyskany stopień usuwania OWO we wszystkich reaktorach był porównywalny – około 90 % (tabela 8.3). Stosunek OWO/Nog w ściekach surowych był na jednakowym poziomie dla wszystkich reaktorów i wynosił: 1,36 gOWO/gNog dla reaktora K, 1,38 gOWO/gNog dla reaktora CA oraz 1,39 gOWO/gNog dla reaktora AL. Wskaźnik zużycia OWO na jednostkę usuniętego azotu okazał się zbliżony dla reaktorów K i CA (odpowiednio 2,30 oraz 2,67 gOWO/gNog) i prawie dwukrotnie wyższy dla reaktora AL (4,45 gOWO/gNog). Różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01. Wskazuje to na większe zapotrzebowanie biomasy na związki organiczne w procesie denitryfikacji, wywołane obecnością glinu. Jednocześnie, podczas fazy anoksydacyjnej w reaktorze AL obserwowano mniejszą (w porównaniu z reaktorami K i CA) obniżkę OWO i ChZT (tabela 8.3).

Stosunek ChZT/Nog w ściekach surowych był na jednakowym poziomie dla wszystkich reaktorów i wynosił odpowiednio: dla reaktora K – 3,48 gChZT/gNog, dla reaktora CA – 3,60 gChZT/gNog oraz dla reaktora AL – 3,30 gChZT/gNog. Podobnie jak dla OWO stosunek ChZT zużytego w procesie do usuniętego Nog wykazuje na różnice pomiędzy reaktorami K i CA, a reaktorem AL. Dla reaktora K stosunek ten wynosił 5,56 gChZT/gNog, dla reaktora CA 6,43 gChZT/gNog, a dla reaktora AL 8,85 gChZT/gNog. Różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01. Świadczy to o większym jednostkowym zużyciu substratów organicznych, w procesie biologicznej denitryfikacji, w reaktorze z glinem.

8.2.5 *Charakterystyka procesu*

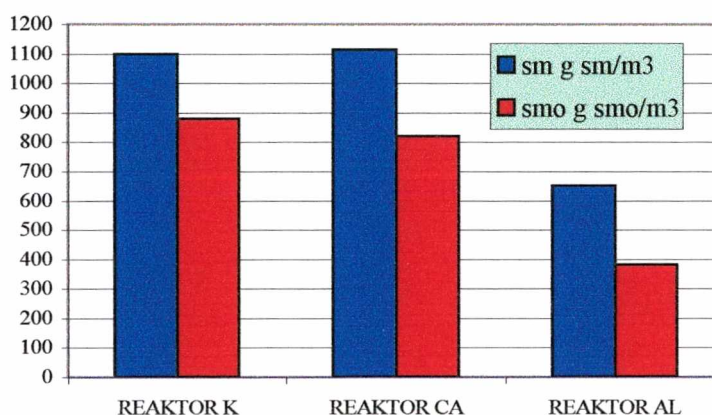
8.2.5.1 Charakterystyka fizyko – chemiczna osadu czynnego

W tabeli 8.4 oraz na rys. 8.7 podano średnie wartości stężeń osadu w warunkach stacjonarnych dla poszczególnych reaktorów. Szczegółowe wyniki odnośnych pomiarów przedstawiono w załączniku 4.

Tabela 8.4

Zawartości osadu czynnego w reaktorach

REAKTOR	Stężenie osadu czynnego		
	sm g sm/m ³	smo g smo/m ³	smo % sm
REAKTOR K	1099±101	879±62	80
REAKTOR CA	1114±65	820±36	74
REAKTOR AL	651±35	382±27	59



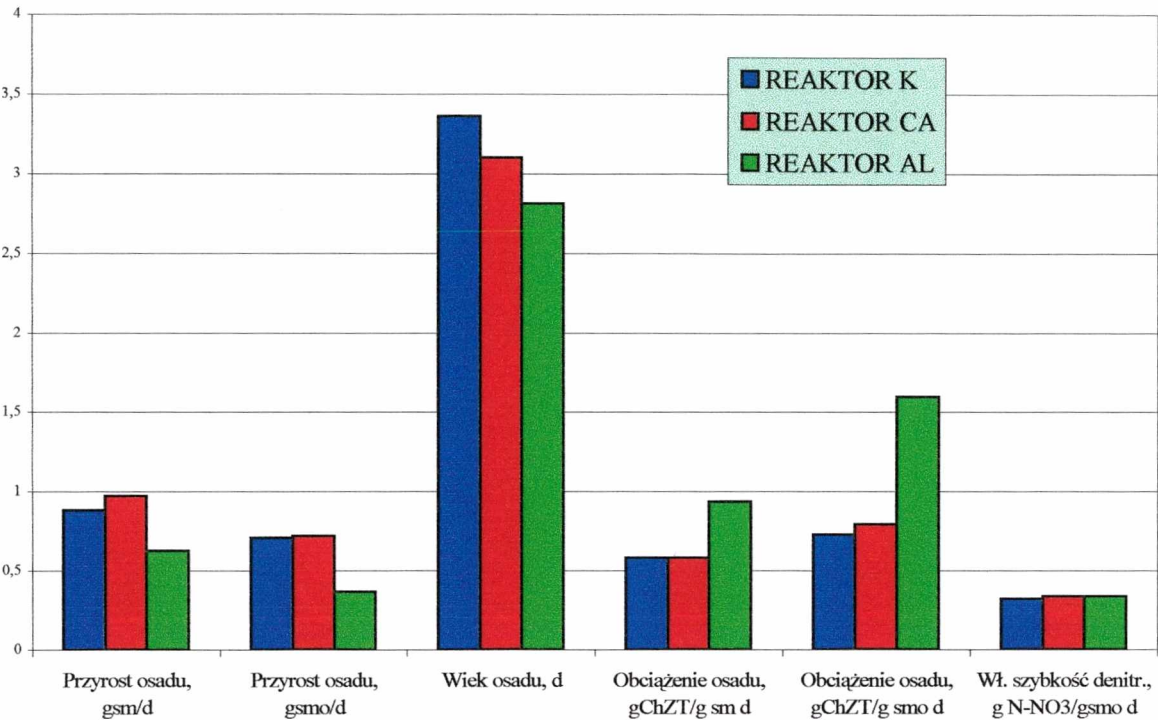
Rys. 8.7 Stężenie osadu czynnego w poszczególnych reaktorach

W tabeli 8.5 oraz na rys. 8.8 podano charakterystyczne parametry technologiczne procesu. Przyrosty osadu obliczono z uwzględnieniem biomasy wynoszonej z reaktorów (tabela 8.1).

Tabela 8.5

Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków

PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR CA	REAKTOR AL
Przyrost osadu, g sm/d	0,884	0,972	0,625
Przyrost osadu, g smo/d	0,707	0,719	0,367
Wiek osadu, d	3,36	3,10	2,81
Obciążenie osadu, gChZT/g sm d	0,582	0,583	0,936
Obciążenie osadu, gChZT/g smo d	0,727	0,792	1,595
Właściwa szybkość denitryfikacji, g N-NO ₃ /g smo d	0,320	0,338	0,336
Hydrauliczny czas przetrzymania, h	18	18	18
Barwa osadu	jasno brązowa	jasno brązowa	biała



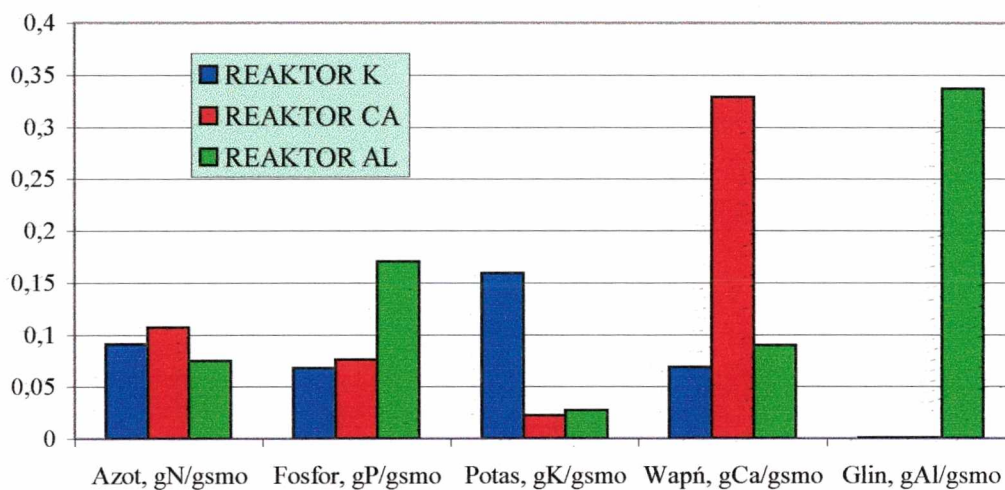
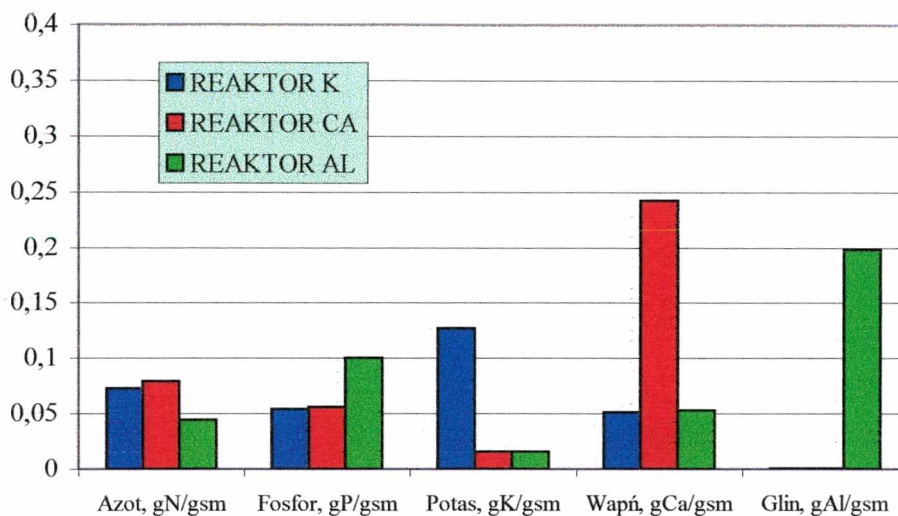
Rys. 8.8 Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków.

W tabeli 8.6 oraz na rys. 8.9 podano średnie wartości oznaczonych udziałów azotu, fosforu, potasu, wapnia i glinu w osadzie z poszczególnych reaktorów. Szczegółowe wyniki odnośnych analiz przedstawiono w załączniku 5.

Tabela 8.6

Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego

Reaktor	Azot		Fosfor		Potas		Wapń		Glin	
	gN/gsm	gN/gsmo	gP/gsm	gP/gsmo	gK/gsm	gK/gsmo	gCa/gsm	gCa/gsmo	gAl/gsm	gAl/gsmo
Reaktor K	0,073 ±0,003	0,091 ±0,003	0,054 ±0,002	0,068 ±0,002	0,127 ±0,002	0,159 ±0,002	0,051 ±0,002	0,064 ±0,002	0,0005 ±0,00003	0,0006 ±0,00003
Reaktor CA	0,079 ±0,005	0,107 ±0,005	0,056 ±0,003	0,076 ±0,003	0,016 ±0,001	0,022 ±0,001	0,242 ±0,003	0,329 ±0,003	0,0005 ±0,00002	0,0007 ±0,00002
Reaktor AL	0,044 ±0,002	0,075 ±0,002	0,100 ±0,004	0,170 ±0,004	0,016 ±0,001	0,027 ±0,001	0,053 ±0,002	0,090 ±0,002	0,198 ±0,008	0,337 ±0,008



Rys. 8.9 Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego

Tabela 8.7

Ładunki metali w osadzie nadmiernym wynikające z bilansu oraz z wykonanych analiz

Reaktor	Fosfor		Potas		Wapń		Glin	
	analiza	bilans	analiza	bilans	analiza	bilans	analiza	bilans
	mgP/d	mgP/d	mgK/d	mgK/d	mgCa/d	mgCa/d	mgAl/d	mgAl/d
Reaktor K	47,52	49,54	112,38	119,21	44,87	45,18	0,45	0,12
Reaktor CA	54,88	56,09	15,33	16,07	235,87	249,45	0,44	0,12
Reaktor AL	62,74	65,13	10,22	10,40	33,37	34,78	123,76	124,41

Jak wynika z tabeli 8.4, stężenie osadu w reaktorze AL było prawie o połowę niższe niż w pozostałych reaktorach. Udział masy organicznej w osadzie z reaktora AL był dużo mniejszy niż dla pozostałych reaktorów. Bezpośrednią tego przyczyną był zwiększony udział

frakcji chemicznej, z wytrącania fosforanów. Charakterystyczny jest prawie dwukrotnie niższy przyrost frakcji organicznej osadu w reaktorze AL, w stosunku do reaktorów K i CA, oraz zbliżone przyrosty w reaktorach CA i K. Wyniki te świadczą o znaczącym, niekorzystnym wpływie glinu na przyrost biomasy denitryfikującej i braku takiego wpływu w przypadku wapnia. Konsekwencją mniejszego przyrostu, było mniejsze stężenie biomasy, a w rezultacie większe jej obciążenie i mniejsza sprawność denitryfikacji. Przy mniejszej sprawności denitryfikacji w reaktorze AL, we wszystkich reaktorach stwierdzono zbliżoną jednostkową szybkość denitryfikacji, na poziomie około $0,33 \text{ g N-NO}_3/\text{g smo d}$. Uzyskane wyniki wskazują, że glin nie ma niekorzystnego wpływu na jednostkową szybkość denitryfikacji, lecz inhibując przyrost biomasy, powoduje, że proces ten przebiega z mniejszą sprawnością.

W celu wyeliminowania ewentualnych wątpliwości, o możliwym wpływie nieco różnego wieku osadu, przy jakim pracowały reaktory, na obserwowane efekty denitryfikacji, przeprowadzono szacunkową analizę efektów usuwania azotanów w reaktorze AL, przy skorygowaniu wieku osadu w tym reaktorze do 3,36d (rzeczywistego wieku osadu przy jakim pracował reaktor porównawczy). W takich warunkach stężenie osadu w reaktorze wynosiłoby około $760,84 \text{ g sm}/\text{m}^3$ i $448,90 \text{ g smo}/\text{m}^3$. Przy właściwej szybkości denitryfikacji, podanej w tabeli 8.5, stężenie azotanów w odpływie z reaktora AL wynosiłoby w tych warunkach około $25 \text{ g N-NO}_3/\text{m}^3$. Wartość ta byłaby zbliżona do uzyskanej w badaniach przy wieku osadu 2,81 d (tab. 8.2), zatem można uznać, że nie zróżnicowanie wieku osadu, ale obecność glinu była przyczyną mniejszej obserwowanej sprawności denitryfikacji w reaktorze AL. Niekorzystne działanie glinu przejawiało się mniejszym przyrostem biomasy, przy braku hamowania właściwej szybkości denitryfikacji.

Z tabeli 8.6 wynika, że udział azotu w biomase był na podobnym poziomie w reaktorach K i CA i stanowił około 10 % smo. Natomiast w reaktorze AL, w którym denitryfikacja przebiegała z mniejszą sprawnością, azot stanowił około 7,5 % smo. Stwierdzono znaczącą różnicę zawartości fosforu w osadzie czynnym z poszczególnych reaktorów. W reaktorach K i CA fosfor stanowił odpowiednio około 7 i 8 % smo, natomiast w reaktorze AL 17 % smo. Wysoki udział fosforu w osadzie spowodowany był chemicznym strącaniem fosforanów jonami glinu i wapnia. Wytrącone zawiesiny stanowiły znaczną część frakcji mineralnej osadu czynnego. Udział poszczególnych metali (wybranych do badań w tej serii) w osadzie zależał od rodzaju dawkowanej soli azotanowej. Osad w reaktorze K zawierał prawie siedmiokrotnie więcej potasu niż w pozostałych reaktorach, w których zawartość potasu w osadzie była zbliżona i wynosiła około 2 % smo. W reaktorze CA udział wapnia był

zdecydowanie wyższy niż w pozostałych reaktorach i stanowił około 33 % smo. Zawartość glinu w osadzie z reaktora AL była wielokrotnie wyższa, w porównaniu z reaktorami K i CA, i wynosiła około 34 % smo. Tak wysoki udział glinu w osadzie mógł być przyczyną zdecydowanie wolniejszego rozwoju mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego.

W tabeli 8.7 przedstawiono porównanie, oznaczonych w pomiarach i wynikających z bilansu, ładunków poszczególnych metali w osadzie odprowadzanym z układu. Jak widać błąd bilansu jest niewielki.

Wykonano obliczenia, mające na celu określenie jaka część ubytku ChZT oraz usuniętego OWO została wykorzystana na przyrost biomasy, a jaka na procesy katabolityczne. W tym celu wyznaczono wartości współczynnika wydajności przyrostu biomasy (Yobs). Dla reaktora K uzyskano 0,47 gsmo/gChZTus, dla reaktora CA 0,48 gsmo/gChZTus, a dla reaktora AL tylko 0,29 gsmo/gChZTus (różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01). Podobne relacje uzyskano dla współczynnika wydajności przyrostu na bazie OWO. Dla reaktora K uzyskano 1,12 gsmo/gOWOus, dla reaktora CA 1,17 gsmo/gOWOus, natomiast dla reaktora AL tylko 0,57 gsmo/gOWOus (różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01). Wyniki te wskazują, że przyrost biomasy w reaktorze AL był hamowany, a mikroorganizmy musiały wykorzystać znacząco więcej dostępnych substratów na procesy energetyczne. W związku z niskim stężeniem rozpuszczonych fosforanów w reaktorze AL (tab. 8.1 i 8.2), można się zastanawiać, czy przyczyną obserwowanych zjawisk mógł być niedostatek przyswajalnych form fosforu. Biorąc pod uwagę, że stała nasycenia (K_s), w zależności szybkości przyrostu mikroorganizmów heterotroficznych od stężenia fosforanów, jest rzędu 0,01 g P-PO₄/m³ [Henze i in., 1999], możliwość taką można uznać za mało prawdopodobną. Nie mniej jednak w II serii wykonano badania, mające na celu wyjaśnienie tego problemu.

8.2.6 *Analiza mikroskopowa osadu czynnego*

Analizy wykonywano pięciokrotnie dla poszczególnych reaktorów w ciągu serii badań. Przedstawione w tabelach 8.8 – 8.13 wyniki analiz stanowią średnie z wykonanych analiz. Na fotografiach 8.1 – 8.5 przedstawiono obrazy mikroskopowe osadów czynnych z poszczególnych reaktorów.

Wyniki analiz wskazują na różnice w samej strukturze kłaczków jak również w składzie mikrobiologicznym osadów z poszczególnych reaktorów:

- osad z reaktora K miał kłaczkki duże o zróżnicowanym kształcie (nieregularny, postrzępiony, pojedyncze kłaczkki regularne), zwartej strukturze i dużej spójności, a mikroorganizmy występujące w tym osadzie są wskaźnikami osadu dobrego, pomimo liczego występowania w nim organizmów niekorzystnie wpływających na faunę mikrobiologiczną osadu (sporadycznie występujące wrotek, liczne nicienie);
- osad z reaktora CA charakteryzował się najlepszą strukturą kłaczków (kłaczkki duże o regularnym kształcie i dużej spójności), a mikroorganizmy wchodzące w jego skład są wskaźnikiem osadu dostatecznego;
- osad z reaktora AL miał najgorszą charakterystykę kłaczków (kłaczkki małe o nieregularnym kształcie i luźnej strukturze), charakteryzował się największym zróżnicowaniem pod względem mikrobiologicznym. Organizmy wchodzące w jego skład świadczą o dostatecznej lub słabej pracy osadu, pomimo małej ilości mikroorganizmów niekorzystnie wpływających na faunę mikrobiologiczną (brak wrotek, sporadycznie występujące nicienie).

Tabela 8.8

Reaktor 1 z KNO_3
Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego

Oznaczenie	Charakterystyka kłaczków osadu czynnego
ciecz nadosadowa	dość klarowna
kształt	nieregularny, postrzępiony, pojedyncze kłaczkki regularne
struktura	zwarta
wielkość	duże i średnie
spójność	duża

Tabela 8.9

Reaktor 1 z KNO_3

Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego

Organizmy			Określenie liczebności organizmów metodą szacunkową
Bakterie	wolnopływające		sporadyczne
	tworzące zooglea		brak
	nitkowate		brak
Pierwotniaki (Protozoa)	wiciowce (<i>Flagellata</i>): <i>Euglena acus</i>		sporadyczne
	korzenionózki (<i>Rhizopoda</i>)		brak
	orzęski (<i>Ciliata</i>)	wolnopływające : <i>Euchelys pupa</i>	sporadyczne
		kroczące	brak
		osiadłe : <i>Vorticella convallaria</i> , <i>Vorticella alba</i> , <i>Epistylis lacustris</i> , <i>Vorticella similis</i>	sporadyczne
Robaki obłe	wrotki (<i>Rotatoria</i>): <i>Philodina roseola</i>		sporadyczne
	nicienienie (<i>Nematodes</i>): <i>Plectus sp.</i>		liczne

Tabela 8.10

Reaktor 2 z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego

Oznaczenie	Charakterystyka kłaczków osadu czynnego
ciecz nadosadowa	dość klarowna
kształt	dominuje regularny
struktura	zbita
wielkość	duże i średnie
spójność	duża

Tabela 8.11

Reaktor 2 z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego

Organizmy			Określenie liczebności organizmów metodą szacunkową
Bakterie	wolnopływające		nieliczne
	tworzące zooglea		brak
	nitkowate		sporadyczne
Pierwotniaki (Protozoa)	wiciowce (<i>Flagellata</i>): <i>Euglena acus</i>		liczne
	korzenionózki (<i>Rhizopoda</i>): <i>Amoeba verrucosa</i>		nieliczne
	orzęski (<i>Ciliata</i>)	wolnopływające : <i>Litonotus lamella</i>	sporadyczne
		kroczące	brak
		osiadłe : <i>Vorticella alba</i> , <i>Vorticella fromanteli</i>	nieliczne
Robaki oble	wrotki (<i>Rotatoria</i>)		brak
	nicienienie (<i>Nematodes</i>): <i>Plectus sp.</i>		nieliczne

Tabela 9.12

Reaktor 3 z $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego

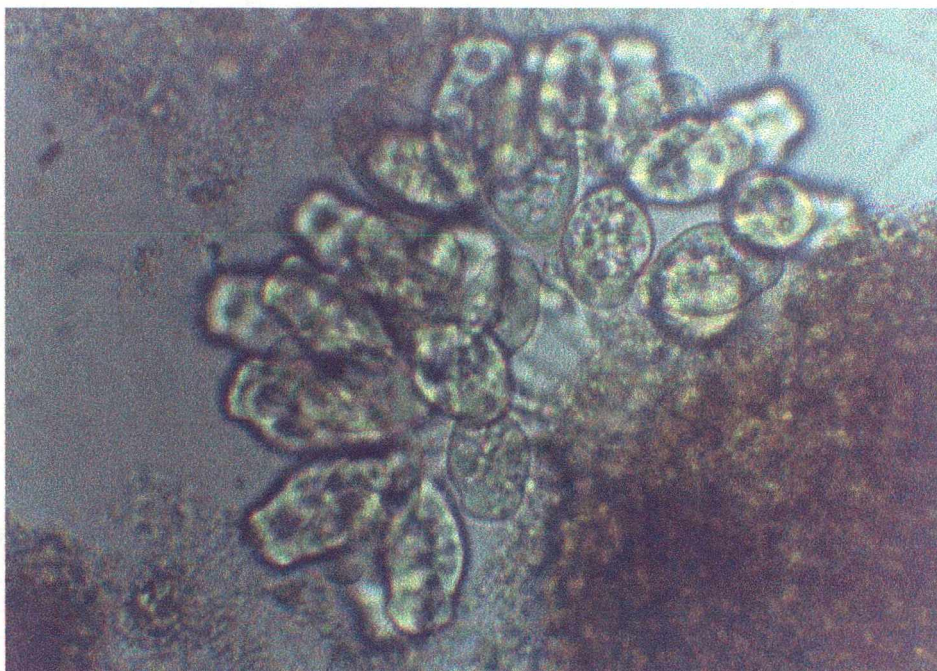
Oznaczenie	Charakterystyka kłaczków osadu czynnego
ciecz nadosadowa	mętny
kształt	dominuje nieregularny
struktura	luźna
wielkość	mała
spójność	słaba

Tabela 8.13

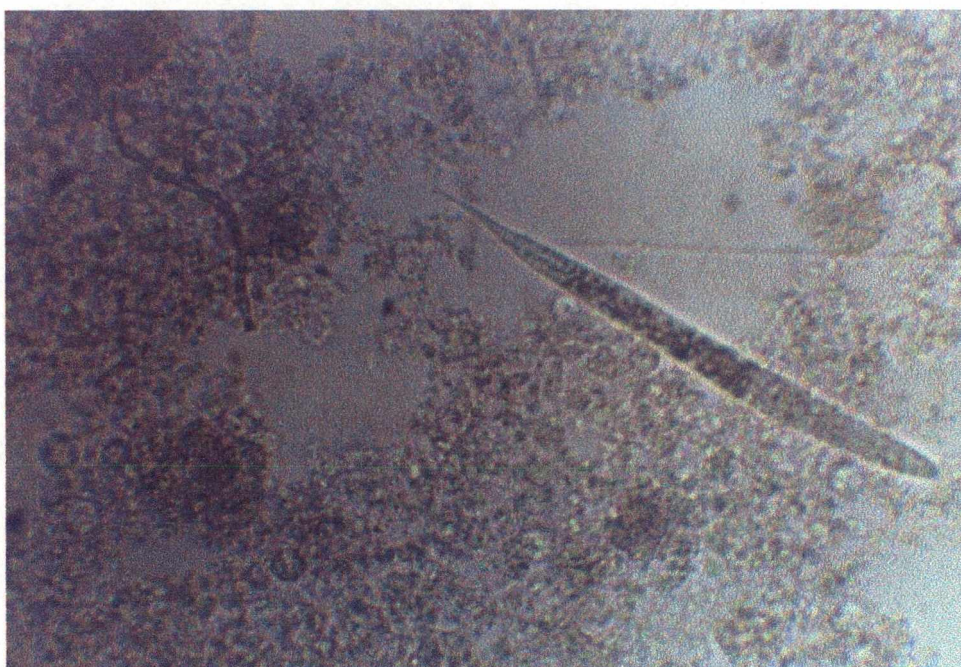
Reaktor 3 z $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego

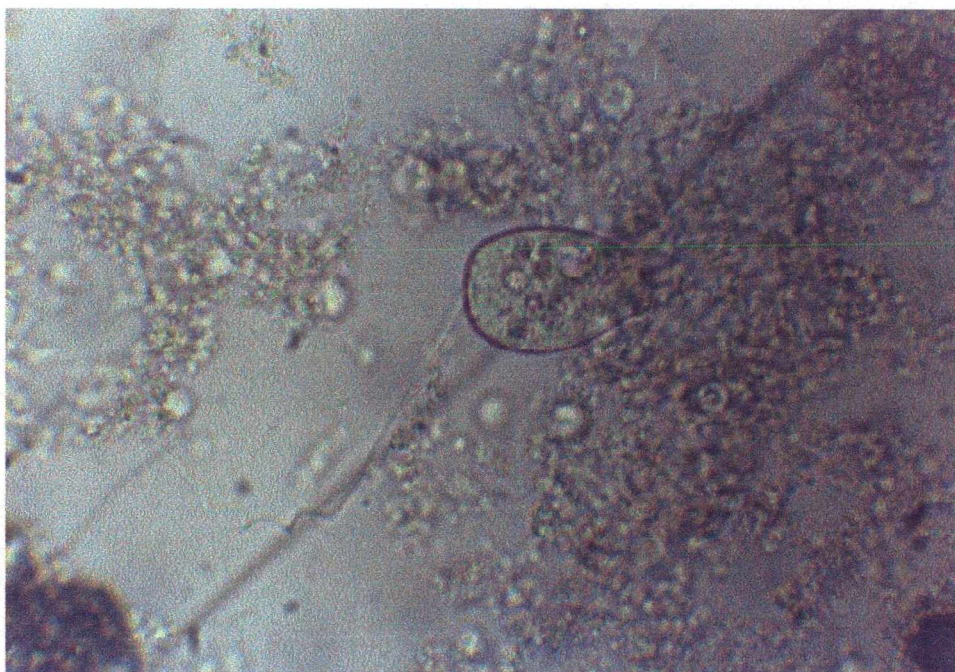
Organizmy		Określenie liczebności organizmów metodą szacunkową	
Bakterie	wolnopływające	liczne	
	tworzące zooglea: <i>Zooglea ramigera</i>	sporadyczne	
	nitkowate	brak	
Pierwotniaki (<i>Protozoa</i>)	wiciowce (<i>Flagellata</i>): <i>Euglena acus</i> , <i>Bodo sp.</i>	liczne	
	korzenionózki (<i>Rhizopoda</i>):	brak	
	orzęski (<i>Ciliata</i>)	wolnopływające : <i>Chilodonella uncinata</i> , <i>Paramecium caudatum</i> , <i>Colpidium colpoda</i>	bardzo liczne
			sporadyczne
		kroczące	brak
osiadłe : <i>Epistylis lacudtris</i> , <i>Vorticella microstoma</i> , <i>Vorticella putrina</i> , <i>Opercularia phryganeae</i>		liczne	
Robaki obłe	wrotki (<i>Rotatoria</i>)	brak	
	nicienie (<i>Nematoda</i>) : <i>Plectus sp.</i>	sporadyczne	



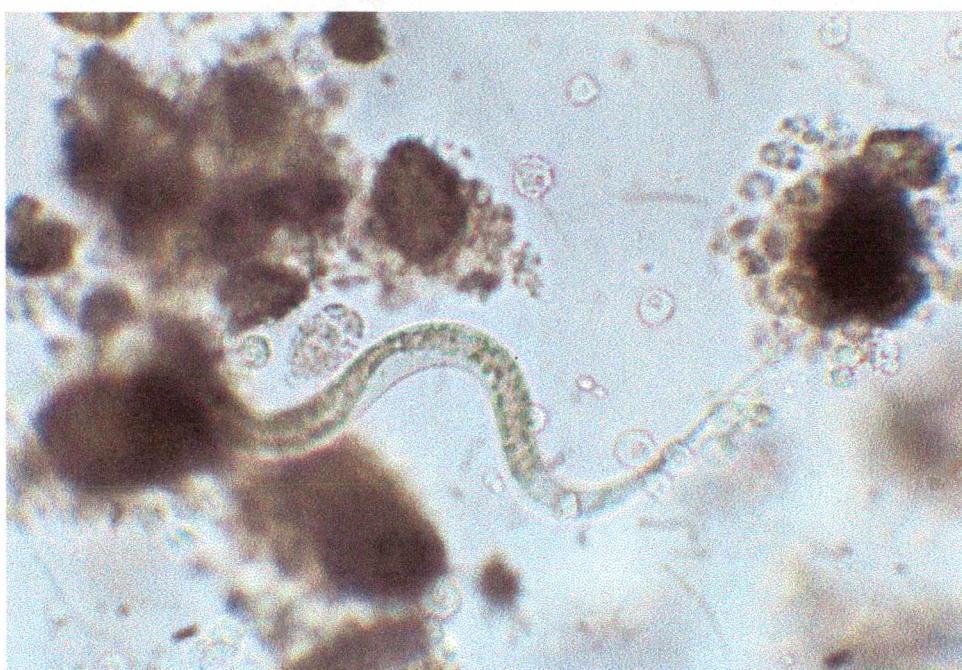
Fot. 8.1 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Kolonia orzęsek osiadłych Epistylis lacustris. Powiększenie 320 x



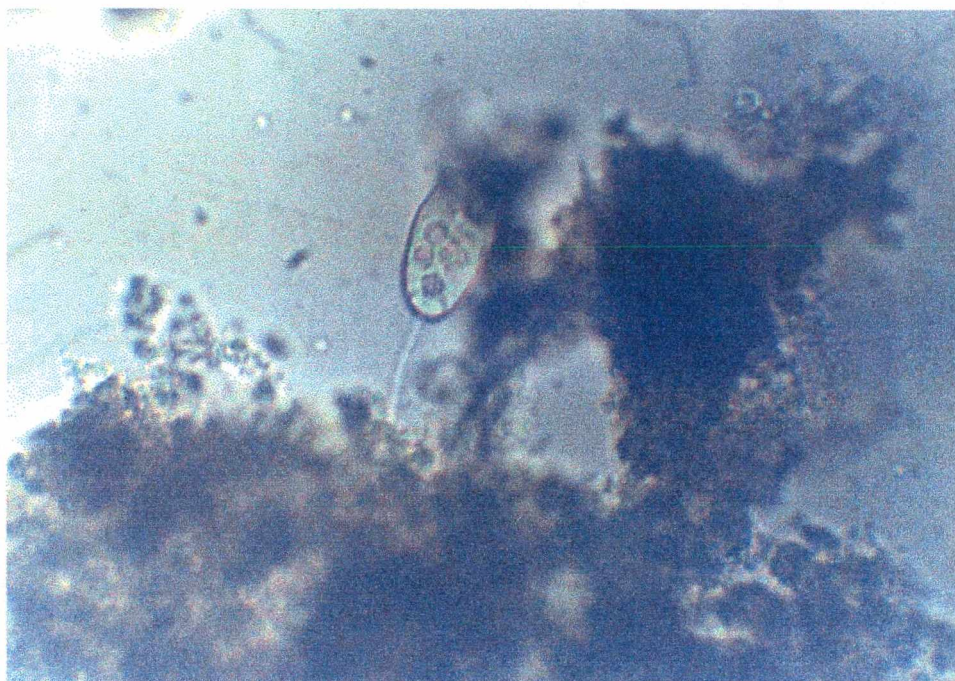
Fot. 8.2 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny nicien Plectus sp. Powiększenie 320 x



*Fot. 8.3 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orzęsek osiadły
Vorticella microstoma. Powiększenie 320 x*



*Fot. 8.4 Mikroskopowy obraz osadu czynnego CA. Widoczny nicien (Nematoda).
Powiększenie 320 x*



Fot. 8.5 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczny orzęsek osiadły Vorticella sp. Powiększenie 320 x

8.3 Wnioski z pierwszej serii badań.

Na podstawie przeprowadzonych badań procesu denitryfikacji można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W reaktorach K, CA i AL. uzyskano podobne wartości średnich właściwych szybkości denitryfikacji
2. Wapń, dla stężenia w osadzie $0,329 \pm 0,003$ gCa/gsmo, nie wpływa niekorzystnie na efekty procesu biologicznej denitryfikacji
3. Wapń, dla stężenia w osadzie $0,329 \pm 0,003$ gCa/gsmo, nie wpływa niekorzystnie na przyrost biomasy oraz na samą strukturę i skład mikrobiologiczny kłaczków osadu czynnego
4. Glin, dla stężenia w osadzie $0,337 \pm 0,008$ gAl/gsmo, negatywnie wpływa na metabolizm mikroorganizmów, czego skutkiem jest mniejszy jednostkowy przyrost biomasy, a w konsekwencji gorsze efekty denitryfikacji i jakość ścieków oczyszczonych
5. Glin, dla stężenia w osadzie $0,337 \pm 0,008$ gAl/gsmo, wpływa niekorzystnie na samą strukturę kłaczków osadu czynnego, powodując pogorszenie właściwości sedymentacyjnych osadu, czego konsekwencją jest większa ilość zawiesiny wynoszonej w ściekach oczyszczonych z reaktora.

9 PORÓWNANIE PRZEBIEGU PROCESU BIOLOGICZNEJ DENITRYFIKACJI W OBECNOŚCI ŻELAZA ORAZ GLINU

Po zakończeniu I serii badań przystąpiono do realizacji II serii, w której porównano przebieg procesu biologicznej denitryfikacji w obecności żelaza oraz glinu. W celu wyjaśnienia wątpliwości, nasuwających się po pierwszej serii badań, a dotyczących możliwego wpływu niskiego stężenia fosforanów na obserwowany mały przyrost biomasy w reaktorze AL, w tej serii badań, zwiększono stężenie fosforanów w ściekach surowych.

9.1 Metodyka prowadzenia badań

Eksperyment realizowano w trzech reaktorach jednocześnie. Do reaktorów podawano ścieki surowe zawierające azotany dodane odpowiednio w postaci KNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ oraz $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, w takich ilościach, że stężenie azotu azotanowego w ściekach surowych wynosiło ok. $50 \text{ g N-NO}_3/\text{m}^3$. Układ porównawczy, tak jak w I serii badań, stanowił reaktor zasilany ściekami z KNO_3 . Skład ścieków surowych użytych w tej serii badań podano w tabeli 5.3. Szczegółowe, dzienne, wyniki analiz składu ścieków surowych, wykonanych podczas serii przedstawiono w załączniku 6. Dodatek $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ powodował spadek odczynu ścieków surowych do około pH 5,5. Dlatego, w celu korekty pH, do zbiorników ścieków surowych dodawano $2,7 \text{ cm}^3$ 20 % roztworu NaOH na 5 dm^3 ścieków. W związku z obecnością żelaza trójwartościowego lub glinu, w ściekach następowało wytrącanie fosforanów. Z tego powodu, do zbiorników ścieków surowych, wprowadzono dodatkowo, fosforany (w postaci 1 % roztworu NaH_2PO_4). W konsekwencji stężenie fosforanów w formie rozpuszczonej we wszystkich zbiornikach ścieków surowych było na porównywalnym poziomie około $20 \text{ g P-PO}_4/\text{m}^3$ (tab. 5.3).

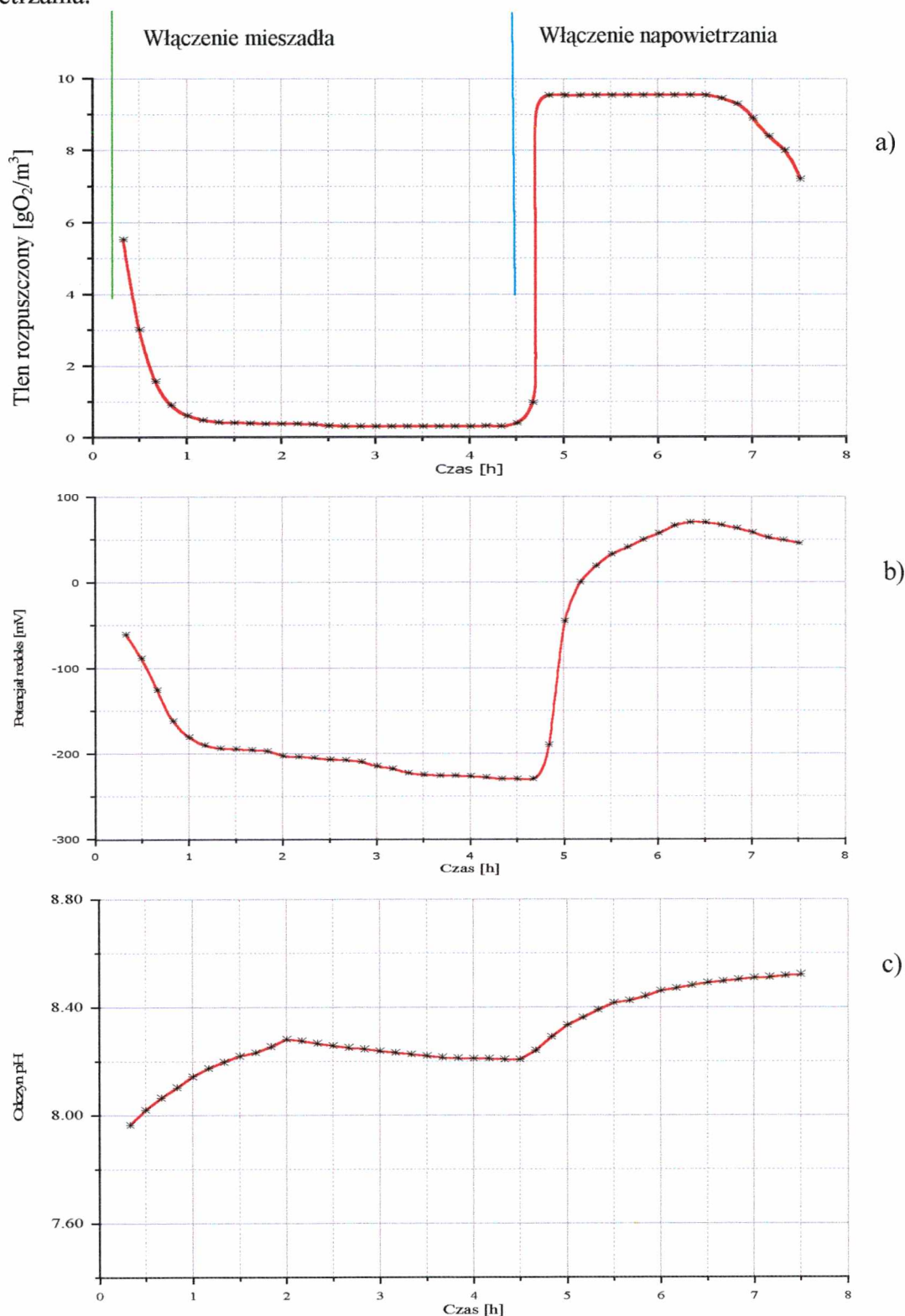
Badania przeprowadzono w warunkach stacjonarnych, które zostały osiągnięte po ponad 20 dobach od rozpoczęcia serii badawczej.

9.2 Wyniki badań

9.2.1 *Stężenie tlenu rozpuszczonego*

Na rysunkach 9.1a, 9.2a oraz 9.3a przedstawiono, uśrednione z trzech serii pomiarowych, przebiegi stężenia tlenu w cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Podobnie jak w pierwszej serii badawczej, zmiany warunków tlenowych w cyklu pracy reaktorów były

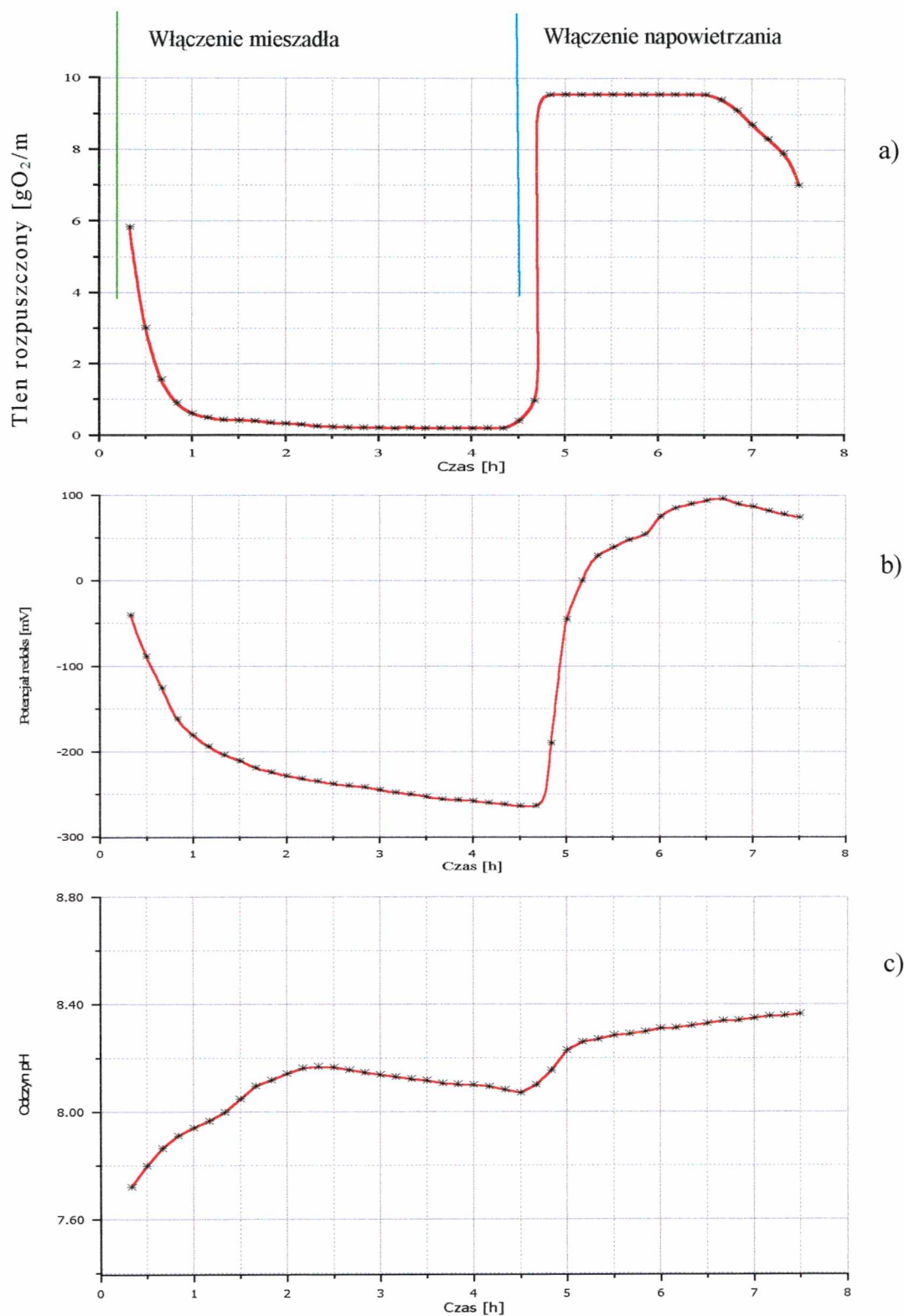
odpowiednie dla prawidłowej denitryfikacji w fazie anoksydacyjnej i rozkładu tlenowego w fazie napowietrzania.



Rys. 9.1 a) Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora K.

b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora K.

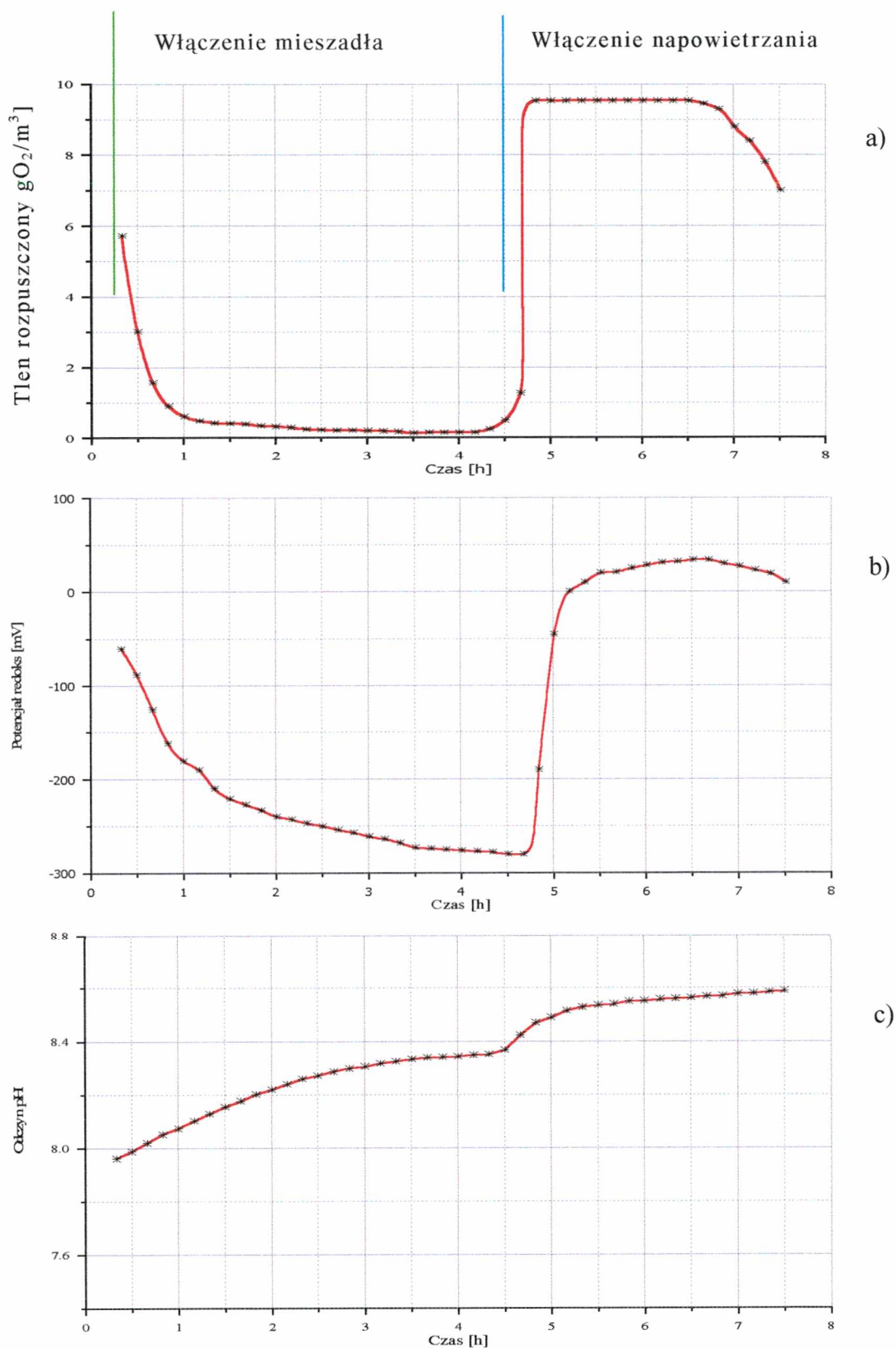
c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora K.



Rys. 9.2. a) Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora FE.

b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora FE.

c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora FE.



Rys. 9.3. a) Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora AL.

b) Zmiany potencjału redoks w cyklu pracy reaktora AL.

c) Zmiany odczynu pH w cyklu pracy reaktora AL.

9.2.2 Potencjał oksydacyjno – redukcyjny

Na rysunkach 9.1b, 9.2b oraz 9.3b przedstawiono, uśrednione z trzech serii pomiarowych, przebiegi potencjału redoks w cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Otrzymane wyniki świadczą o dobrych warunkach dla denitryfikacji w fazie anoksydacyjnej.

9.2.3 Odczyn pH

Na rysunkach 9.1c, 9.2c i 9.3c przedstawiono, uśrednione z trzech serii pomiarowych, przebiegi zmian odczynu pH w cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Przebiegi zmian odczynu pH w cyklu pracy reaktorów K oraz FE mają podobny charakter. Są one także bardzo zbliżone do uzyskanych w pierwszej serii badawczej w reaktorach K i CA (rys. 8.1c i 8.2c). Spadek odczynu, w drugiej części fazy anoksydacyjnej, wynika z zaniku denitryfikacji wskutek wyczerpywania się azotanów. Koreluje to z niskimi wartościami stężeń na końcu fazy anoksydacyjnej w tych reaktorach (tab. 9.2).

Monotoniczny wzrost odczynu pH, w ciągu całej fazy anoksydacyjnej reaktora AL, świadczy o ciągle biegnącej denitryfikacji. Świadczy o tym także wysokie pozostałe stężenie azotanów na końcu fazy anoksydacyjnej, wynoszące około $19 \text{ g N-NO}_3/\text{m}^3$ (tab. 9.1).

Obserwowany szybki wzrost odczynu pH, na początku fazy tlenowej, wynikał z intensywnego odpędzania dwutlenku węgla.

9.2.4 Efekty oczyszczania ścieków

Wyniki analiz składu ścieków oczyszczonych z poszczególnych reaktorów przedstawiono w tabeli 9.1 oraz na rys. 9.4. W tabeli 9.2 i na rys. 9.5 podano wyniki analiz składu ścieków po fazie anoksydacyjnej. W tabeli 9.3 oraz na rys. 9.6 przedstawiono wartości sprawności usuwania azotanów, azotu ogólnego, fosforanów, OWO i ChZT w fazie anoksydacyjnej i całym cyklu pracy poszczególnych reaktorów. Szczegółowe wyniki analiz przedstawiono w załącznikach 7 i 8.

Tabela 9.1

Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR FE	REAKTOR AL
N-NO ₃ , gN/m ³	0,132 ±0,006	0,175 ±0,008	18,65 ±0,62
N-NO ₂ , gN/m ³	0,34 ±0,004	5,70 ±0,36	0,63 ±0,06
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	63,00 ±0,80	50,80 ±0,52	63,40 ±1,10
N-Norg, gN/m ³	0,60 ±0,04	1,00 ±0,06	2,40 ±0,13
P-PO ₄ , gP/m ³	8,18 ±0,23	9,34 ±0,39	10,28 ±0,58
pH	8,73 ±0,02	8,31 ±0,06	8,59 ±0,06
OWO, gC/m ³	7,80 ±0,40	5,70 ±6,13	21,10 ±0,94
ChZT, gO ₂ /m ³	64,49 ±3,58	60,93 ±2,93	77,12 ±4,16
potas, g K/m ³	166,80 ±3,80	18,49 ±0,72	18,90 ±0,88
żelazo og., g Fe/m ³	0,14 ±0,004	0,17 ±0,004	0,12 ±0,004
glin, g Al/ m ³	0,01 ±0,004	0,01 ±0,00	0,16 ±0,007
Zawiesina og.(próby niesączone), g/m ³	94 ±4	69 ±4	148 ±8

Tabela 9.2

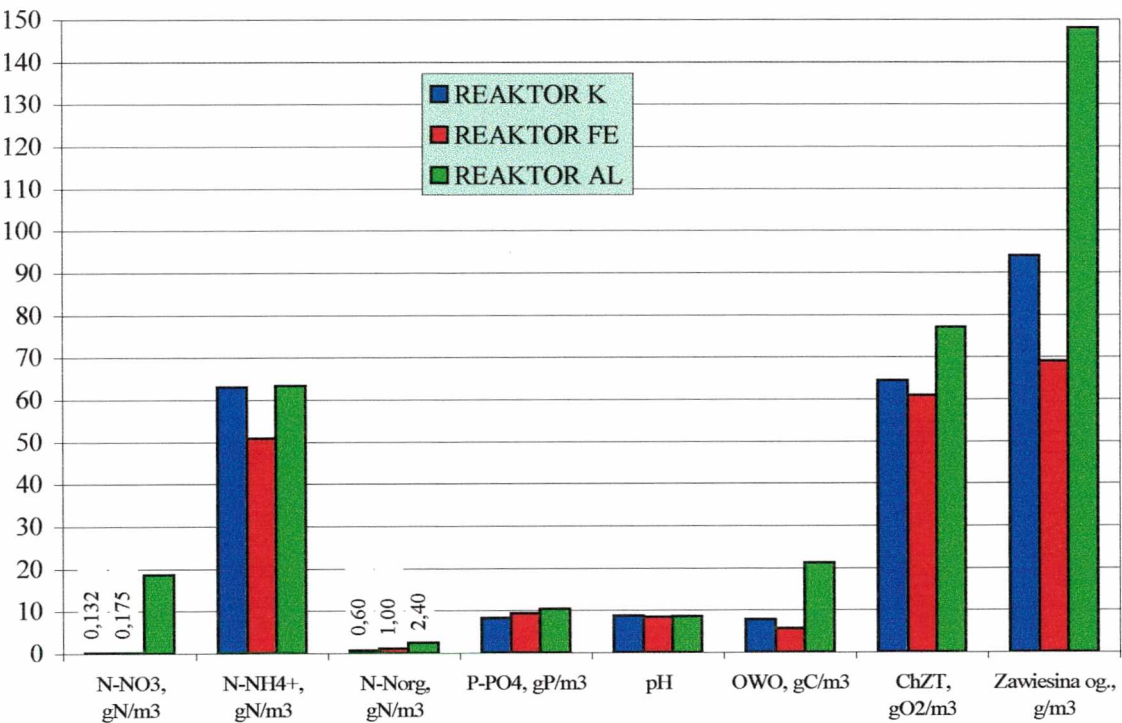
Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej (próby sączone)

WSKAŹNIK LUB PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR FE	REAKTOR AL
N-NO ₃ , gN/m ³	0,188 ±0,008	0,278 ±0,014	18,95 ±0,42
N-NO ₂ , gN/m ³	0,07 ±0,007	0,30 ±0,065	0,16 ±0,008
N-NH ₄ ⁺ , gN/m ³	63,00 ±0,24	56,90 ±1,08	59,70 ±1,12
N-Norg, gN/m ³	5,10 ±0,20	0,50 ±0,065	12,60 ±0,48
P-PO ₄ , gP/m ³	10,83 ±0,50	11,76 ±0,48	12,92 ±0,28
pH	8,31 ±0,04	8,07 ±0,02	8,36 ±0,05
OWO, gC/m ³	16,78 ±1,14	10,03 ±0,50	45,77 ±2,54
ChZT, gO ₂ /m ³	95,78 ±5,73	95,43 ±5,86	153,00 ±9,42

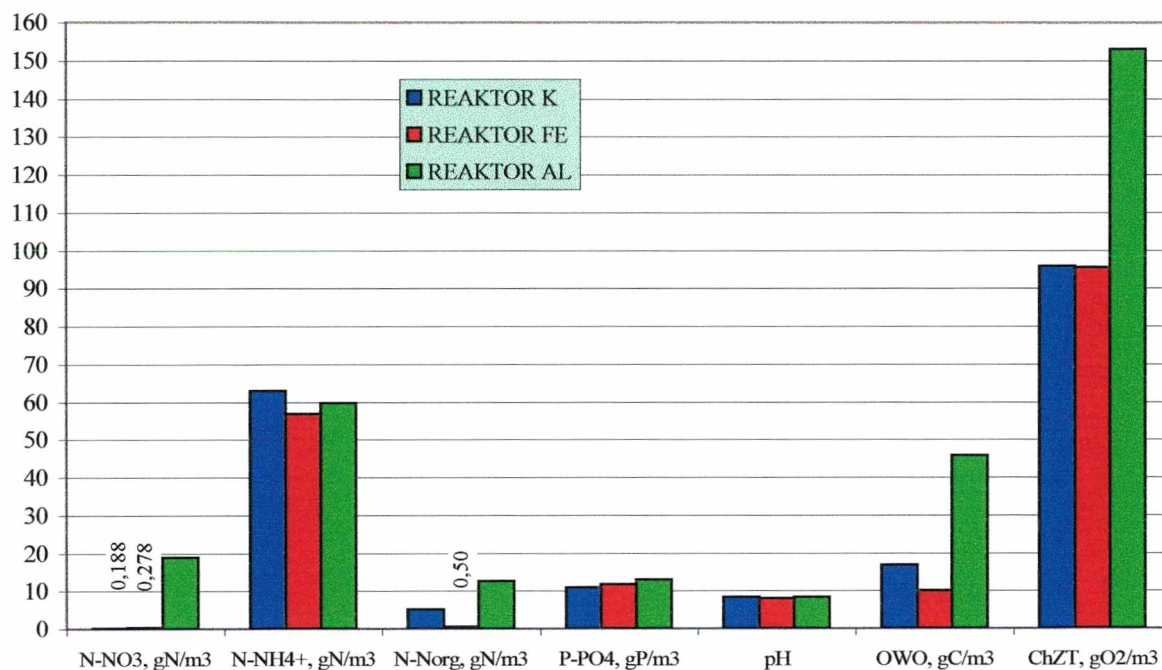
Tabela 9.3

Efektywność usuwania zanieczyszczeń

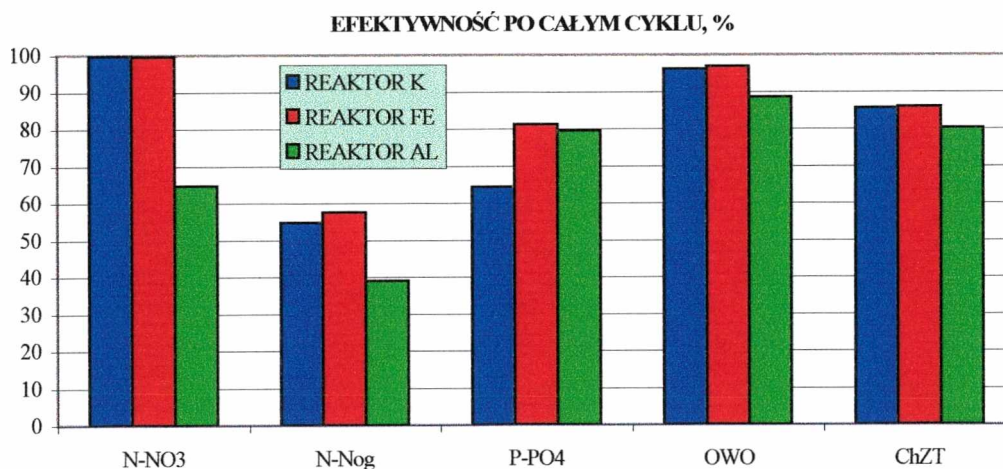
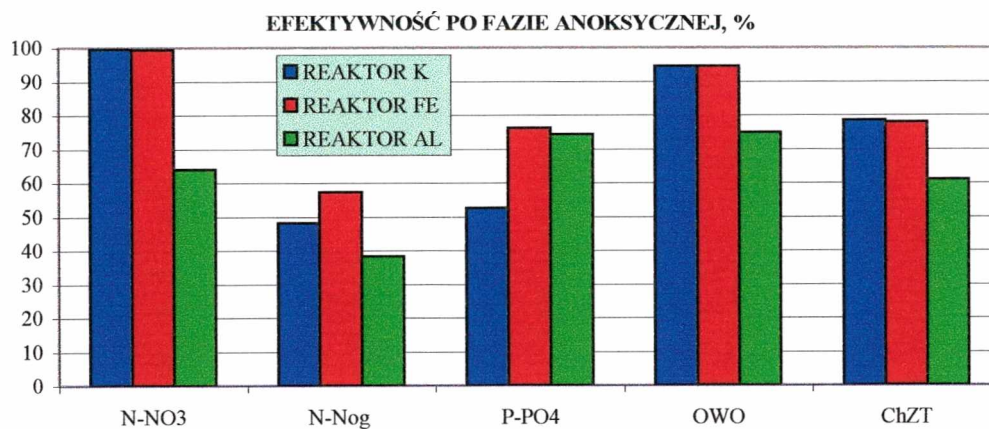
WSKAŹNIK LUB PARAMETR	Efektywność po fazie anoksycznej			Efektywność po całym cyklu		
	[%]			[%]		
	REAKTOR K	REAKTOR FE	REAKTOR AL	REAKTOR K	REAKTOR FE	REAKTOR AL
N-NO ₃ , gN/m ³	99,64	99,44	64,08	99,74	99,65	64,64
N-Nog gN/m ³	48,21	57,38	38,32	54,81	57,60	38,87
P-PO ₄ , gP/m ³	52,64	76,11	74,22	64,23	81,03	79,49
OWO, gC/m ³	94,49	94,42	74,91	96,01	96,83	88,43
ChZT, gO ₂ /m ³	78,46	77,87	60,88	85,50	85,87	80,28



Rys. 9.4 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych.



Rys. 9.5 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej.



Rys. 9.6 Efektywność usuwania zanieczyszczeń.

Z porównania tabel 9.1 i 9.2 wynika, że zasadnicza część osiąganych efektów oczyszczania ścieków uzyskiwana była już w fazie anoksydacyjnej. Jak wynika z tabeli 9.1 proces biologicznej denitryfikacji w reaktorach K i FE przebiegał podobnie, natomiast w reaktorze AL przebiegał znacznie mniej efektywnie. W reaktorach K oraz FE usunięto około 50 % azotu ogólnego (tabela 9.3), natomiast w reaktorze AL tylko około 40 %. Uzyskano wysoki stopień usuwania azotanów (około 99 %) w reaktorach K i FE (tabela 9.3), natomiast znacznie niższy w reaktorze AL - jedynie około 64 %. We wszystkich reaktorach nastąpiła prawie całkowita amonifikacja azotu organicznego. Uzyskano zbliżone wartości stężeń azotu azotynowego w odpływie z reaktorów K i AL, podczas gdy dla reaktora FE stężenie tej formy azotu było zdecydowanie wyższe w porównaniu z reaktorem porównawczym. Może to świadczyć o początkach procesu nityfikacji w tym reaktorze, gdyż stężenie azotynów bezpośrednio po fazie anoksydacyjnej (tabela 9.2) było dużo niższe niż po całym cyklu. Zawartość fosforanów w odpływach ze wszystkich reaktorów była na porównywalnym poziomie. Wysoki ubytek fosforu (tabela 9.3) świadczy o zachodzeniu chemicznego strącania obok procesów biologicznych. Uzyskany stopień usuwania OWO w reaktorach K i Fe okazał się zbliżony – około 96 % (tabela 9.3) oraz nieco niższy dla reaktora AL – około 88 %. Stosunek OWO/Nog w ściekach surowych był na jednakowym poziomie dla wszystkich reaktorów (porównywalnym z I serią) i wynosił: dla reaktora K - 1,38 gOWO/gNog, dla reaktora FE – 1,32 gOWO/gNog oraz dla reaktora AL - 1,32 gOWO/gNog. Wskaźnik zużycia OWO na jednostkę usuniętego azotu wynosił odpowiednio: dla reaktora K - 2,41 gOWO/gNog, dla reaktora FE – 2,22 gOWO/gNog oraz dla reaktora AL – 2,98 gOWO/gNog (różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01). Najwyższa wartość dla reaktora AL wskazuje na większe zapotrzebowanie biomasy na związki organiczne w procesie denitryfikacji w obecności glinu. Zapotrzebowanie to nie było jednak tak wysokie jak w pierwszej serii badań. Jednocześnie, podczas fazy anoksydacyjnej w reaktorze AL, obserwowano nieco mniejszą (w porównaniu z reaktorami K i FE) obniżkę OWO i ChZT (tabela 9.3). Stosunek ChZT/Nog w ściekach surowych był dla wszystkich reaktorów na zbliżonym poziomie i wynosił odpowiednio: dla reaktora K – 3,13 gChZT/gNog, dla reaktora FE – 3,17 gChZT/gNog oraz dla reaktora AL – 2,81 gChZT/gNog (różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01). Podobnie jak w pierwszej serii badań stosunek zużytego ChZT do usuniętego Nog wskazuje na różnice między reaktorami K, FE oraz AL. Dla reaktora K stosunek ten wynosił 4,89 gChZT/gNog, dla reaktora FE – 4,72 gChZT/gNog, a dla reaktora AL – 5,80 gChZT/gNog (różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01), co świadczy o większym

jednostkowym zużyciu substratów organicznych przez biomasę, w procesie biologicznej denitryfikacji w reaktorze z glinem. Zużycie to było niższe niż w pierwszej serii badań.

9.2.5 Charakterystyka procesu

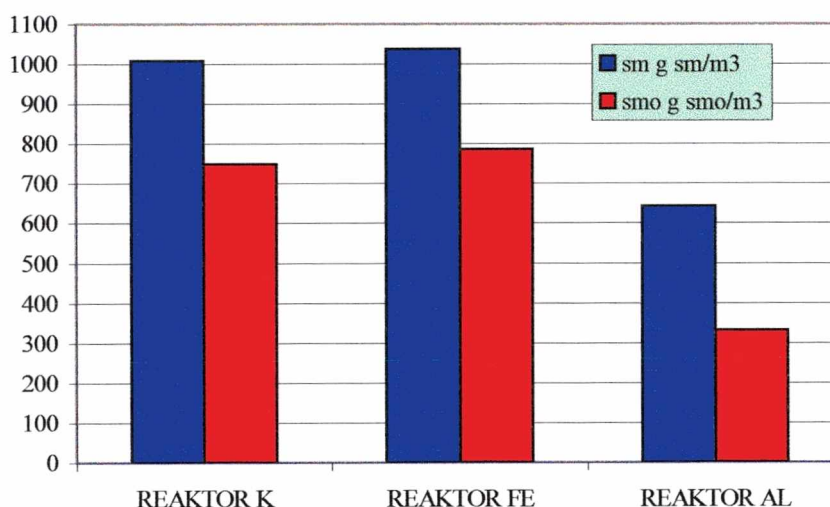
9.2.5.1 Charakterystyka fizyko – chemiczna osadu czynnego

W tabeli 9.4 oraz na rys. 9.7 podano średnie wartości stężeń osadu w warunkach stacjonarnych dla poszczególnych reaktorów. Szczegółowe wyniki odnośnych pomiarów przedstawiono w załączniku 9.

Tabela 9.4

Zawartości osadu czynnego w reaktorach

REAKTOR	Stężenie osadu czynnego		
	sm g sm/m ³	sno g smo/m ³	sno % sm
REAKTOR K	1009 ±31	749 ±29	ok. 74
REAKTOR FE	1037 ±51	786 ±41	ok. 76
REAKTOR AL	643 ±8	331 ±14	ok. 51



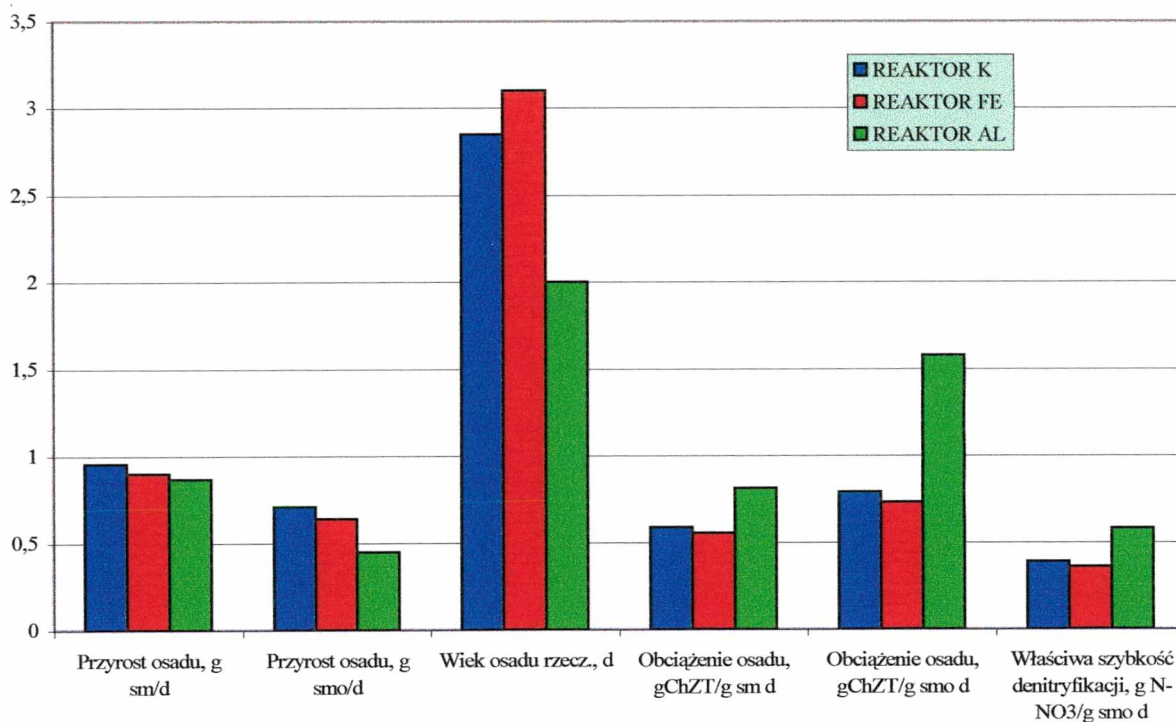
Rys. 9.7 Stężenie osadu czynnego w reaktorach.

W tabeli 9.5 oraz na rys. 9.8 podano charakterystyczne parametry technologiczne procesu. Przyrosty osadu obliczono z uwzględnieniem biomasy wynoszonej z reaktorów (tabela 9.1).

Tabela 9.5

Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków

PARAMETR	REAKTOR K	REAKTOR FE	REAKTOR AL
Przyrost osadu, g sm/d	0,956	0,902	0,867
Przyrost osadu, g smo/d	0,710	0,638	0,446
Wiek osadu , d	2,85	3,10	2,00
Obciążenie osadu, gChZT/g sm d	0,588	0,554	0,811
Obciążenie osadu, gChZT/g smo d	0,791	0,731	1,575
Właściwa szybkość denitryfikacji, g N-NO ₃ /g smo d	0,388	0,358	0,578
Hydrauliczny czas przetrzymania, h	18	18	18
Barwa osadu	jasno brązowa	ruda	biała



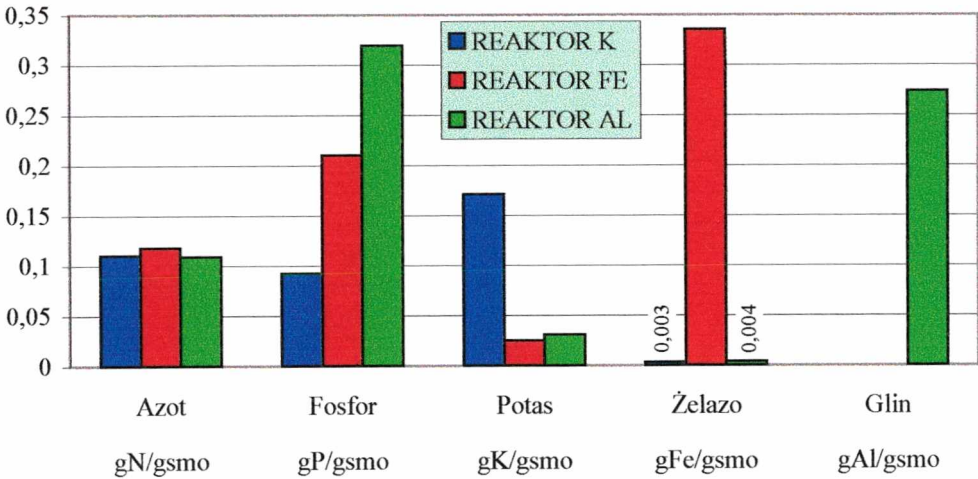
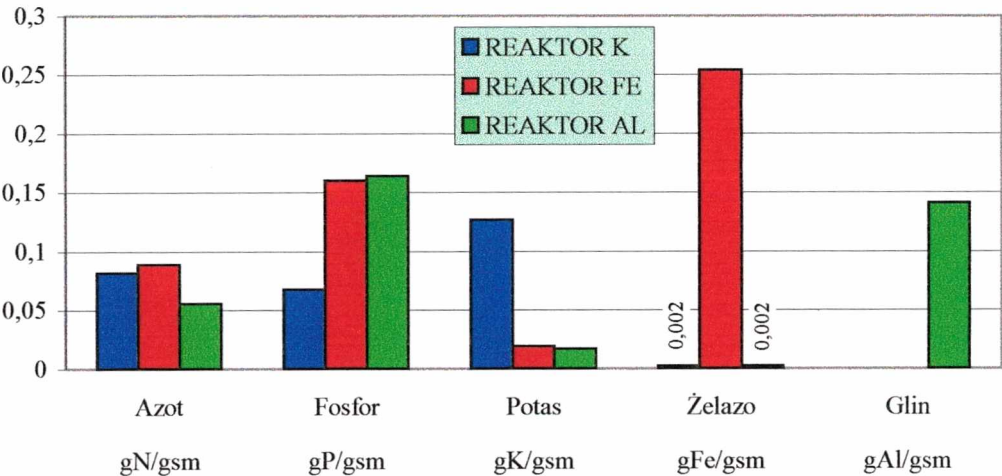
Rys. 9.8 Parametry pracy systemu oczyszczania ścieków.

W tabeli 9.6 oraz na rys. 9.9 podano średnie wartości oznaczonych udziałów azotu, fosforu, potasu, żelaza i glinu w osadzie z poszczególnych reaktorów. Szczegółowe wyniki odnośnych analiz przedstawiono w załączniku 10.

Tabela 9.6

Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego

Reaktor	Azot		Fosfor		Potas		Żelazo		Glin	
	gN/gsm	gN/gsmo	gP/gsm	gP/gsmo	gK/gsm	gK/gsmo	gFe/gsm	gFe/gsmo	gAl/gsm	gAl/gsmo
Reaktor K	0,082 ±0,004	0,110 ±0,004	0,068 ±0,002	0,092 ±0,002	0,127 ±0,006	0,171 ±0,006	0,002 ±0,0001	0,003 ±0,0001	<0,001 ±0,00002	<0,001 ±0,00002
Reaktor FE	0,089 ±0,003	0,118 ±0,003	0,160 ±0,002	0,210 ±0,002	0,019 ±0,001	0,025 ±0,001	0,254 ±0,008	0,335 ±0,008	<0,001 ±0,00002	<0,001 ±0,00002
Reaktor AL	0,056 ±0,002	0,109 ±0,002	0,164 ±0,002	0,319 ±0,002	0,017 ±0,001	0,033 ±0,001	0,002 ±0,0001	0,004 ±0,0001	0,141 ±0,005	0,274 ±0,005



Rys. 9.9 Charakterystyka składu chemicznego osadu czynnego.

Tabela 9.7

Ładunki metali w osadzie wynikające z bilansu oraz z wykonanych analiz

Reaktor	Fosfor		Potas		Żelazo		Glin	
	analiza	bilans	analiza	bilans	analiza	bilans	analiza	bilans
	mgP/d	mgP/d	mgK/d	mgK/d	mgFe/d	mgFe/d	mgAl/d	mgAl/d
Reaktor K	65,01	68,88	121,83	127,46	1,50	1,50	0,03	0,04
Reaktor FE	144,29	149,91	16,93	17,63	229,42	242,86	0,03	0,04
Reaktor AL	142,52	150,36	15,05	15,71	1,72	1,81	122,24	128,77

Jak wynika z tabeli 9.4 stężenie osadu w reaktorze AL było prawie o połowę niższe niż w pozostałych reaktorach. Udział masy organicznej w osadzie z reaktora AL był mniejszy o około 25 % niż dla pozostałych reaktorów. Bezpośrednią przyczyną był zwiększony udział frakcji chemicznej z wytrącania fosforanów. Charakterystyczny jest dużo niższy przyrost frakcji organicznej osadu w reaktorze AL, w porównaniu z reaktorem K, oraz zbliżone przyrosty w reaktorach FE i K. Wyniki te świadczą o znaczącym, niekorzystnym wpływie glinu na przyrost biomasy denitryfikującej i braku takiego wpływu w przypadku żelaza. Konsekwencją mniejszego przyrostu, było mniejsze stężenie biomasy, co prowadziło do większego jej obciążenia i mniejszej sprawności denitryfikacji. Przy mniejszej sprawności denitryfikacji w reaktorze AL stwierdzono większą jednostkową szybkość denitryfikacji w porównaniu z reaktorami FE i K, dla których wartość ta była zbliżona i wynosiła około 0,38 mgN-NO₃us/g smo d (podobnie jak w pierwszej serii badań).

Tabela 9.5 pokazuje, że reaktory K i FE pracowały przy podobnym obciążeniu osadu, a reaktor AL przy większym obciążeniu osadu. Rzeczywisty wiek osadu w reaktorze AL był krótszy niż w pozostałych reaktorach. Na uzyskane wyniki miał wpływ mały przyrost biomasy w reaktorze AL oraz gorsze właściwości sedymentacyjne osadu (z reaktora AL wynoszone były większe ilości zawiesin w porównaniu z pozostałymi reaktorami – tabela 9.1).

W celu wyeliminowania ewentualnych wątpliwości o możliwym wpływie różnego wieku osadu przy jakim pracowały reaktory, na obserwowane efekty denitryfikacji, przeprowadzono szacunkową analizę efektów usuwania azotanów w reaktorze AL przy skorygowaniu wieku osadu w tym reaktorze do 2.85d tj. rzeczywistego wieku osadu, przy jakim pracował reaktor porównawczy. W takich warunkach stężenie biomasy w reaktorze wynosiłoby około 472 g smo/m³, co stanowi ok. 63 % stężenia w reaktorze porównawczym. Przy właściwej szybkości denitryfikacji, podanej w tabeli 9.5, stężenie azotanów w odpływie

z reaktora AL wynosiłoby w tych warunkach $4,61 \text{ g N-NO}_3/\text{m}^3$. Wartość ta jest niższa w porównaniu do wartości uzyskanej przy wieku 2d, lecz nadal dużo wyższa w porównaniu z pozostałymi reaktorami. Można zatem uznać, że nie zróżnicowanie wieku osadu lecz raczej obecność glinu była powodem mniejszej obserwowanej sprawności denitryfikacji w reaktorze AL. Oznacza to, że glin nie wpływa niekorzystnie na proces denitryfikacji w sposób bezpośredni, lecz w sposób pośredni, inhibując przyrost biomasy, czego konsekwencją są gorsze parametry ścieków oczyszczonych, odpływających z reaktora AL.

Z tabeli 9.6 wynika, że udział azotu w biomase jest na podobnym poziomie w reaktorach K oraz FE - około 12 % smo, a w reaktorze AL, w którym denitryfikacja przebiega z mniejszą sprawnością, udział ten jest nieco mniejszy i stanowi około 11 % smo. Widać znaczącą różnicę w udziale fosforu w osadzie czynnym z poszczególnych reaktorów. W reaktorze K fosfor stanowił tylko około 9 % smo, natomiast w reaktorach FE i AL odpowiednio około 20 i 30 % smo. Wysoki udział fosforu w osadach z reaktorów FE i AL spowodowany był strącaniem chemicznym fosforanów (żelazem, glinem i wapniem) w postaci trudno rozpuszczalnych fosforanów, które stanowiły znaczący udział we frakcji mineralnej osadu czynnego. Wyższy udział fosforu w osadzie z reaktora K, w porównaniu z pierwszą serią badań, był spowodowany wyższym odczynem pH w komorze denitryfikacji, co sprzyjało większemu wytrącaniu fosforanów wapnia ze ścieków. Udział poszczególnych metali w osadzie zależał od rodzaju soli azotanowej jaką dawkowano do reaktora. Osad w reaktorze K zawierał prawie kilkanaście procent potasu, wobec około 2 - 3% w pozostałych reaktorach. W reaktorze FE udział żelaza był zdecydowanie wyższy niż w pozostałych reaktorach i stanowi około 34 % smo. Zawartość glinu w osadzie z reaktora AL była wielokrotnie wyższa, w porównaniu z pozostałymi reaktorami, i wynosiła około 27 % smo.

Podobnie jak dla wyników z pierwszej serii badawczej, wykonano obliczenia wartości współczynnika wydajności przyrostu biomasy (Y_{obs}) na bazie ChZT i OWO. Uzyskano wartości 0,52 i 0,48 gsmo/gChZTus odpowiednio dla reaktorów K i FE, oraz 0,40 gsmo/gChZTus dla reaktora AL (różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01). Podobne relacje uzyskano na bazie OWO – odpowiednio 1,05 i 1,02 gsmo/gOWOus , dla reaktorów K i FE, oraz 0,77 gsmo/gOWOus dla reaktora AL (różnica ta jest istotna statystycznie na poziomie istotności poniżej 0,01). Wyniki te potwierdzają, stwierdzone już w pierwszej serii badawczej, hamowanie przyrostu biomasy przez glin. W takich warunkach, mikroorganizmy zużywały większą część dostępnego substratu organicznego na produkcję energii, co znajduje swój wyraz w zwiększonej, dla reaktora AL, jednostkowej szybkości denitryfikacji (tabela 9.5).

9.2.5.2 Analiza mikroskopowa osadu czynnego

Analizy wykonywano pięciokrotnie dla poszczególnych reaktorów w ciągu serii badań. Przedstawione w tabelach 9.8 – 9.13 wyniki analiz stanowią średnie z wykonanych analiz. Na fotografiach 9.1 – 9.12 przedstawiono obrazy mikroskopowe osadów czynnych z poszczególnych reaktorów.

Wyniki analiz wskazują na różnice w samej strukturze kłaczków jak również w składzie mikrobiologicznym osadów z poszczególnych reaktorów:

- osad z reaktora K miał kłaczkowe duże o zróżnicowanym kształcie (nieregularny, postrzępiony, pojedyncze kłaczkowe regularne), zwartej strukturze i dużej spójności, a mikroorganizmy występujące w tym osadzie są wskaźnikami osadu dobrego, nielicznie występują organizmy niekorzystnie wpływających na faunę mikrobiologiczną osadu (brak wrotek, nieliczne nicienie);
- osad z reaktora FE charakteryzował się kłaczkami średniej wielkości o mieszanym kształcie, strukturze i spójności, a mikroorganizmy wchodzące w jego skład są wskaźnikiem osadu dobrego;
- osad z reaktora AL miał najgorszą charakterystykę kłaczków (kłaczkowe małe o nieregularnym kształcie i luźnej strukturze), charakteryzował się największym zróżnicowaniem pod względem mikrobiologicznym. Organizmy wchodzące w jego skład świadczą o dostatecznej lub słabej pracy osadu pomimo małej ilości mikroorganizmów niekorzystnie wpływających na faunę mikrobiologiczną (brak wrotek, sporadycznie występujące nicienie).

Tabela 9.8

REAKTOR K

Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego

Oznaczenie	Charakterystyka kłaczków osadu czynnego
ciecz nadosadowa	dość klarowna
kształt	dominuje nieregularny, postrzępiony, występują też kłaczkki regularne (zaokrąglone)
struktura	zwarta
wielkość	duże
spójność	duża, miejscami na brzegach kłaczków słaba

Tabela 9.9

REAKTOR K

Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego

Organizmy		Określenie liczebności organizmów metodą szacunkową
Bakterie	wolnopływające	nieliczne
	tworzące zooglea	brak
	nitkowate	sporadyczne
Pierwotniaki (Protozoa)	wiciowce (<i>Flagellata</i>): <i>Euglena acus</i>	nieliczne
	korzenionózki (<i>Rhizopoda</i>)	brak
	orzęski (<i>Ciliata</i>) wolnopływające : <i>Paramecium aurelia</i> , <i>Enchelys pupa</i>	sporadyczne
	kroczące	brak
	osiadłe: <i>Epistilis lacustris</i> , <i>Opercularia coarctata</i> , <i>Vorticella convallaria</i> , <i>Vorticella similis</i>	nieliczne
Robaki obłe	wrotki (<i>Rotatoria</i>)	brak
	nicienie (<i>Nematoda</i>) : <i>Plectus sp.</i>	pojedyncze

Tabela 9.10

REAKTOR FE

Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego

Oznaczenie	Charakterystyka kłaczków osadu czynnego
ciecz nadosadowa	dość klarowna
kształt	mieszany (nieregularny i nieco zaokrąglony)
struktura	mieszana (zwarta i luźna)
wielkość	średnie
spójność	mieszana (duża i słaba)

Tabela 9.11

REAKTOR FE

Wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego

Organizmy		Określenie liczebności organizmów metodą szacunkową
Bakterie	wolnopływające	liczne
	tworzące zooglea	brak
	nitkowate	sporadyczne
Pierwotniaki (Protozoa)	wiciowce (<i>Flagellata</i>): <i>Euglena acus</i>	niezbyt liczne
	korzenionózki (<i>Rhizopoda</i>)	sporadyczne
	orzęski (<i>Ciliata</i>)	wolnopływające: <i>Chilodonella uncinata</i> , <i>Enchelys pupa</i> , <i>Litonatus lamella</i>
		kroczące
		osiadłe: <i>Opercularia microdiscum</i> , <i>Vorticella alba</i> , <i>Vorticella convallaria</i>
Robaki oble	wrotki (<i>Rotatoria</i>)	brak
	nicienie (<i>Nematoda</i>)	nieliczne

Tabela 9.12

REAKTOR AL

Szacunkowe wyniki obserwacji makroskopowych i mikroskopowych kłaczków osadu czynnego

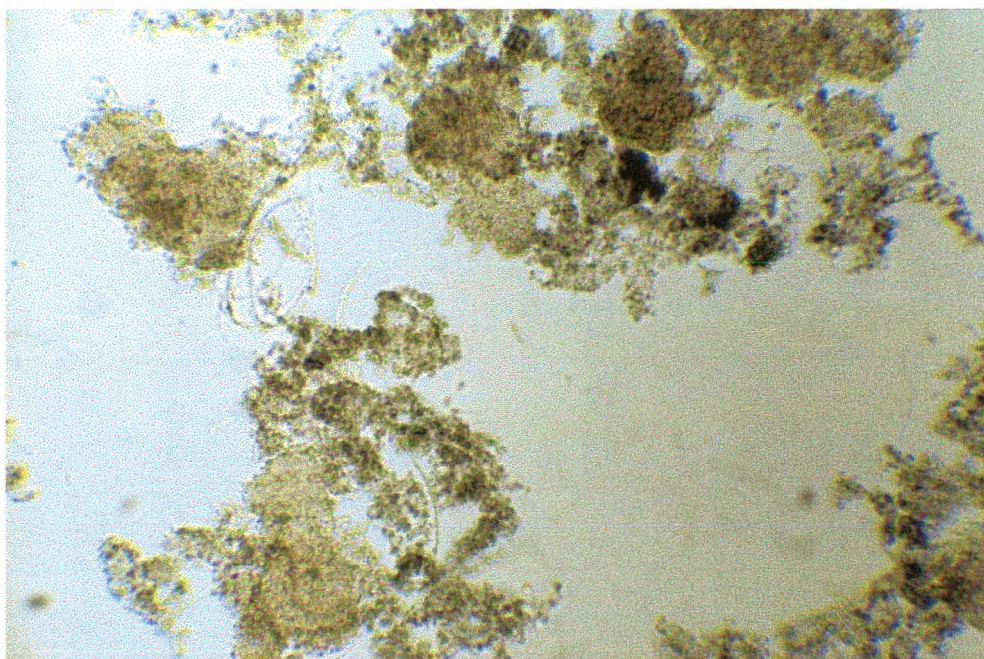
Oznaczenie	Charakterystyka kłaczków osadu czynnego
ciecz nadosadowa	dość klarowna, okresowo mętna
kształt	dominuje nieregularny
struktura	luźna
wielkość	mała
spójność	słaba

Tabela 9.13

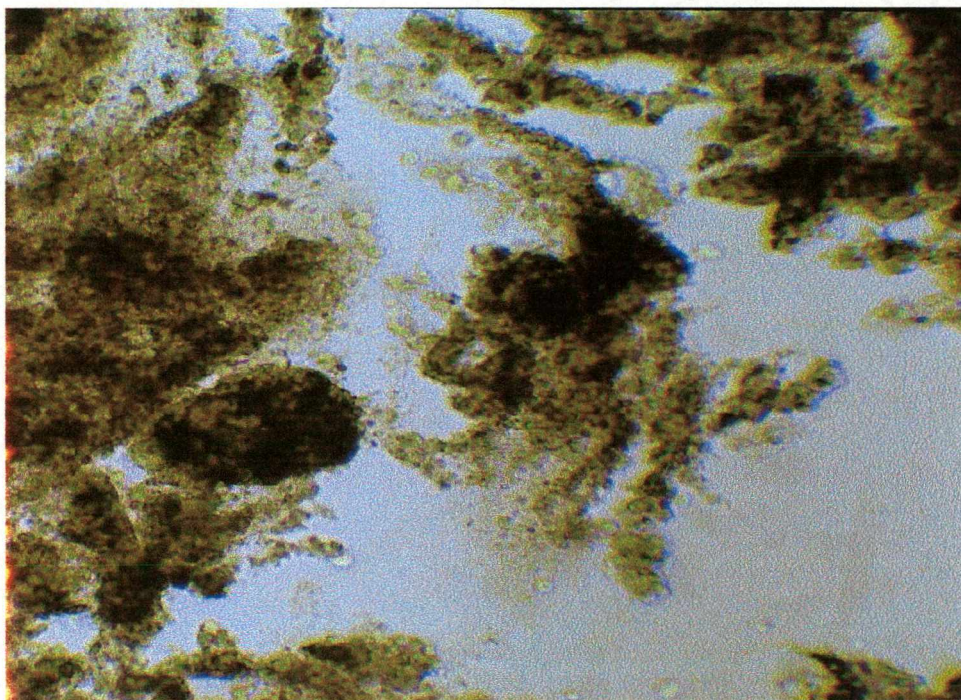
REAKTOR AL

Szacunkowe wyniki obserwacji mikroskopowych zawiesiny osadu czynnego

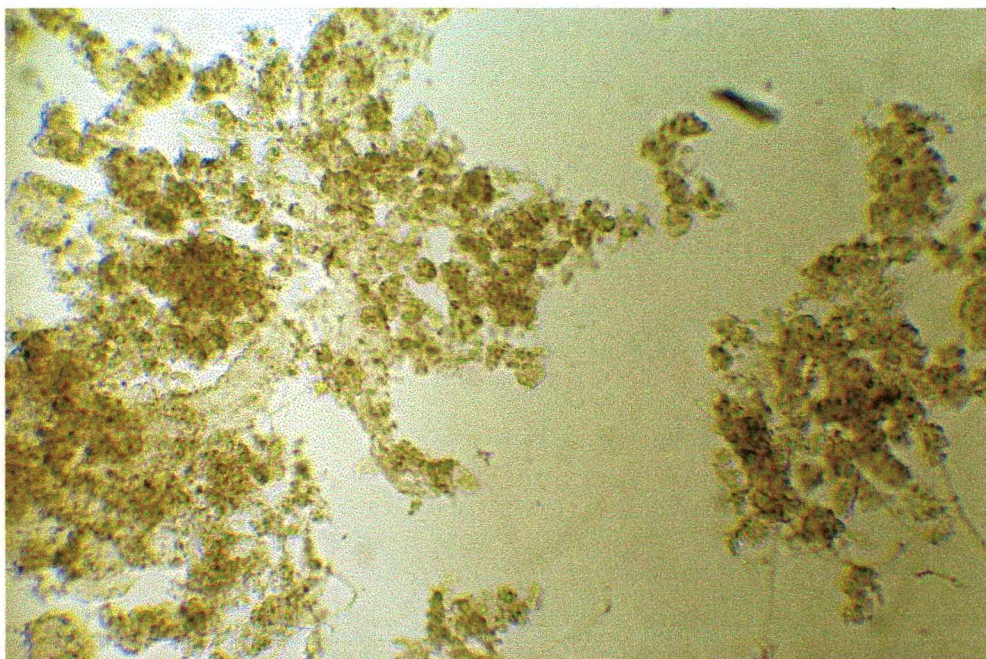
Organizmy		Określenie liczebności organizmów metodą szacunkową
Bakterie	wolnopływające	niezbyt liczne
	tworzące zooglea	brak
	nitkowate	sporadyczne
Pierwotniaki (Protozoa)	wiciowce (<i>Flagellata</i>): <i>Euglena acus</i> , <i>Bodo sp.</i>	dość liczne
	korzenionózki (<i>Rhizopoda</i>): <i>Amoeba limax</i>	sporadyczne
	orzęski (<i>Ciliata</i>)	wolnopływające: <i>Chilodonella uncinata</i> , <i>Loxophyllum helus</i>
		kroczące
		osiadłe: <i>Vorticella putrina</i> , <i>Podophyra fixa</i> , <i>Carchesium polypirum</i> , <i>Vorticella microstoma</i> , <i>Sphaerophyra magna Maupas</i>
Robaki oble	wrotki (<i>Rotatoria</i>)	brak
	nicienie (<i>Nematoda</i>): <i>Plectus sp.</i>	sporadyczne



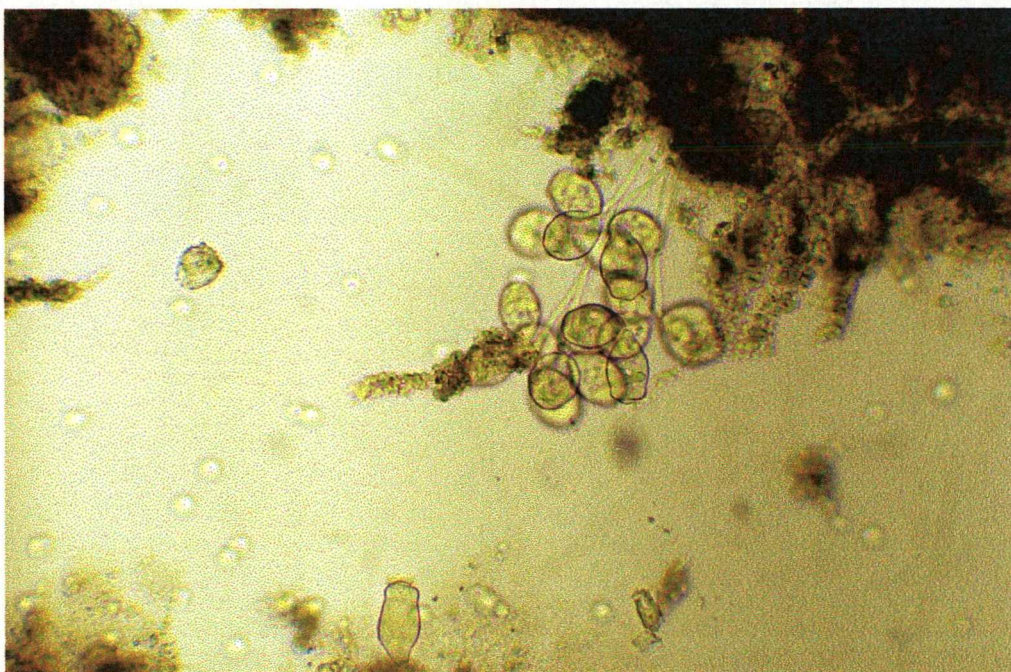
Fot. 9.1 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Powiększenie 160 x



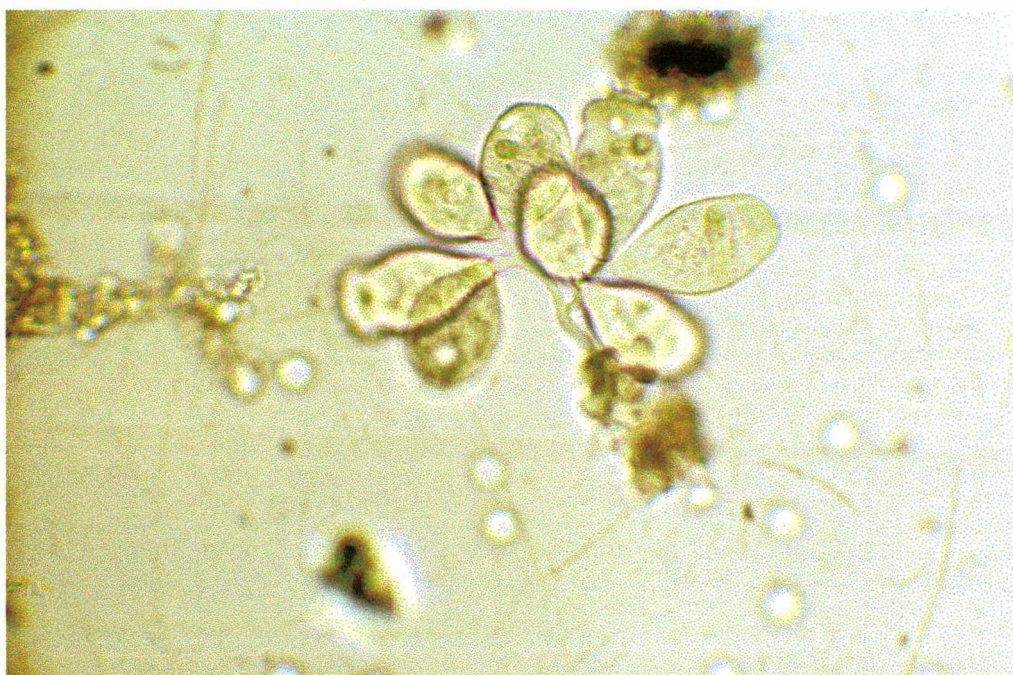
Fot. 9.2 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora FE. Powiększenie 160 x



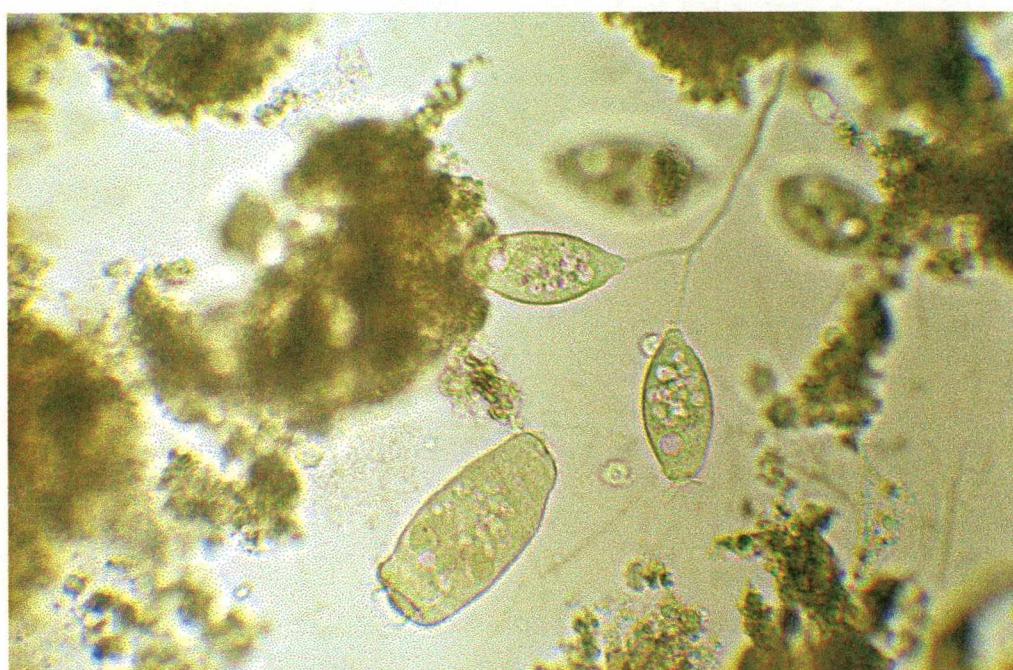
Fot. 9.3 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Powiększenie 160 x



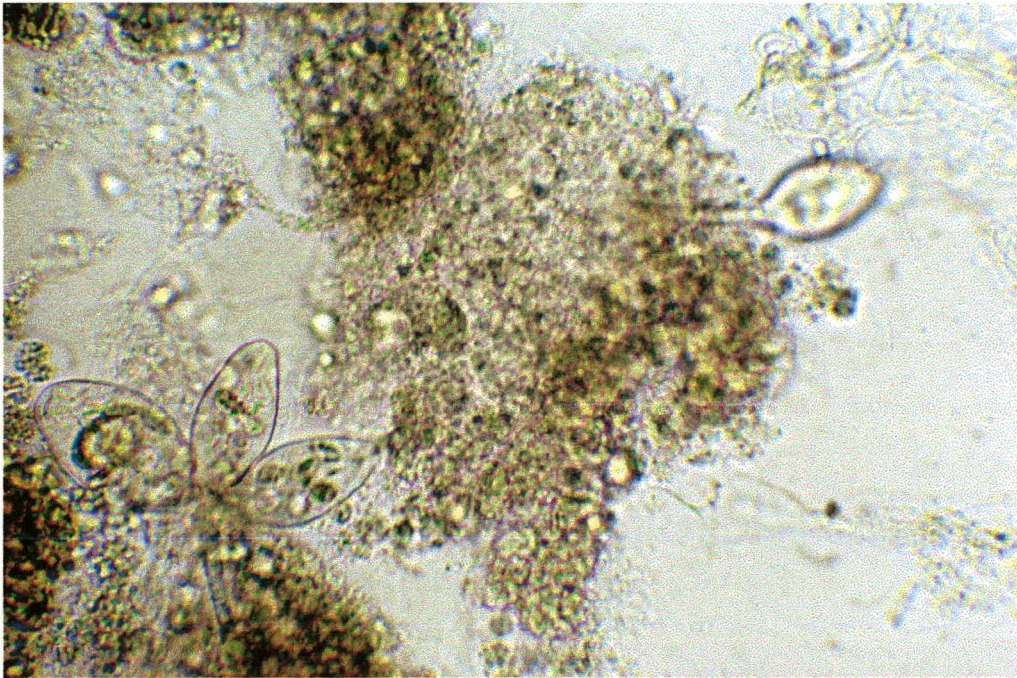
Fot. 9.4 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczna kolonia orzęsek osiadłych Epistylis lacustris. Powiększenie 320 x



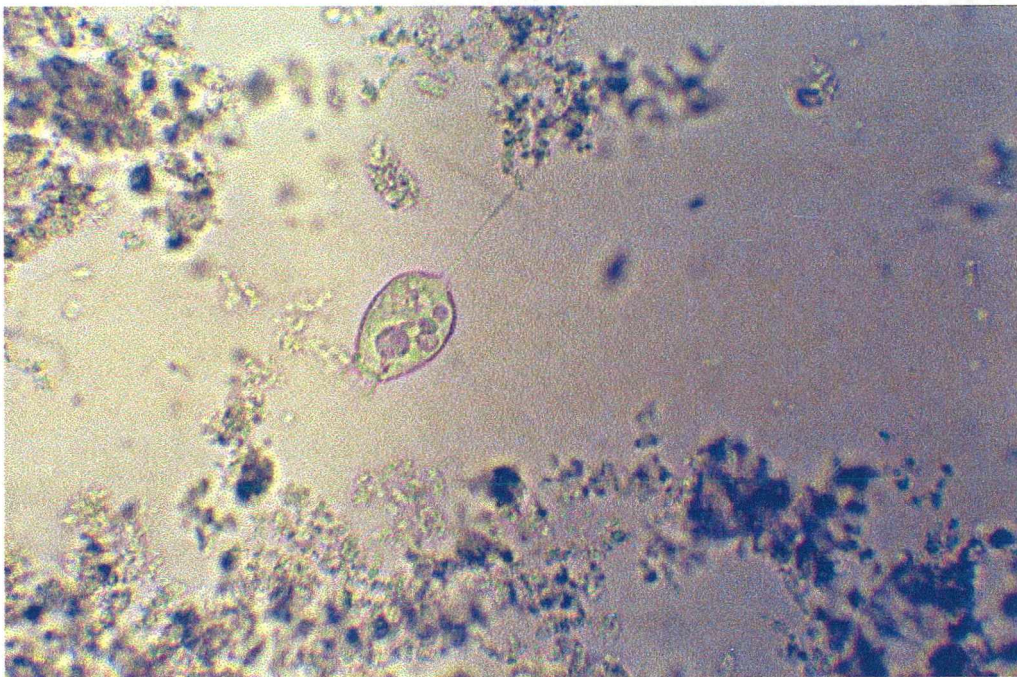
Fot. 9.5 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczna kolonia orzęsek osiadłych *Epistylis lacustris*. Powiększenie 320 x



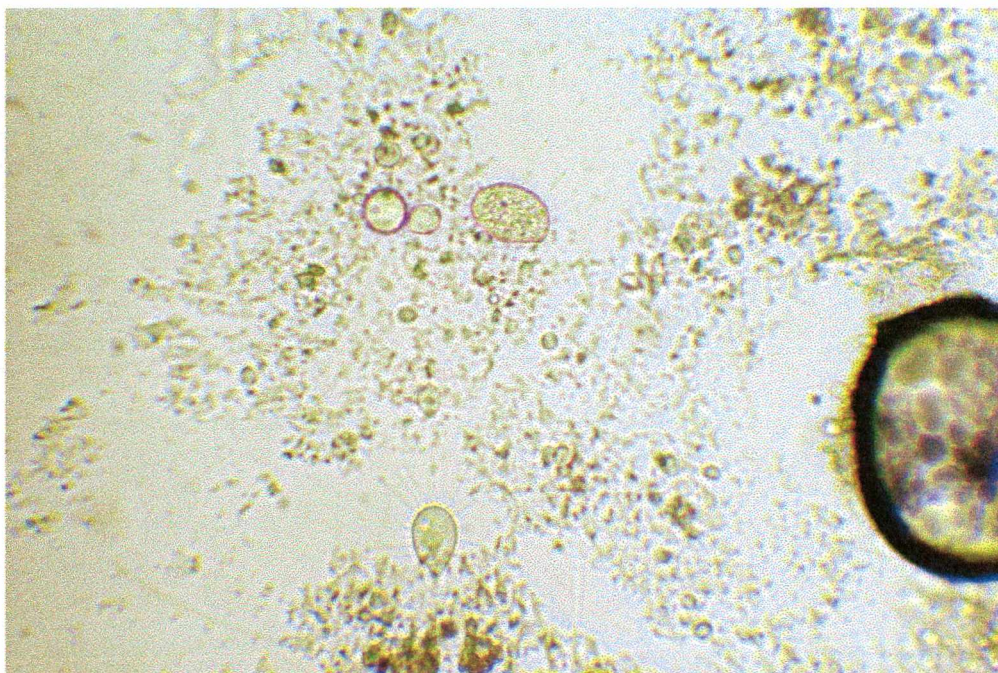
Fot. 9.6 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora K. Widoczne orzęski osiadłe *Opercularia coarctata*. Powiększenie 320 x



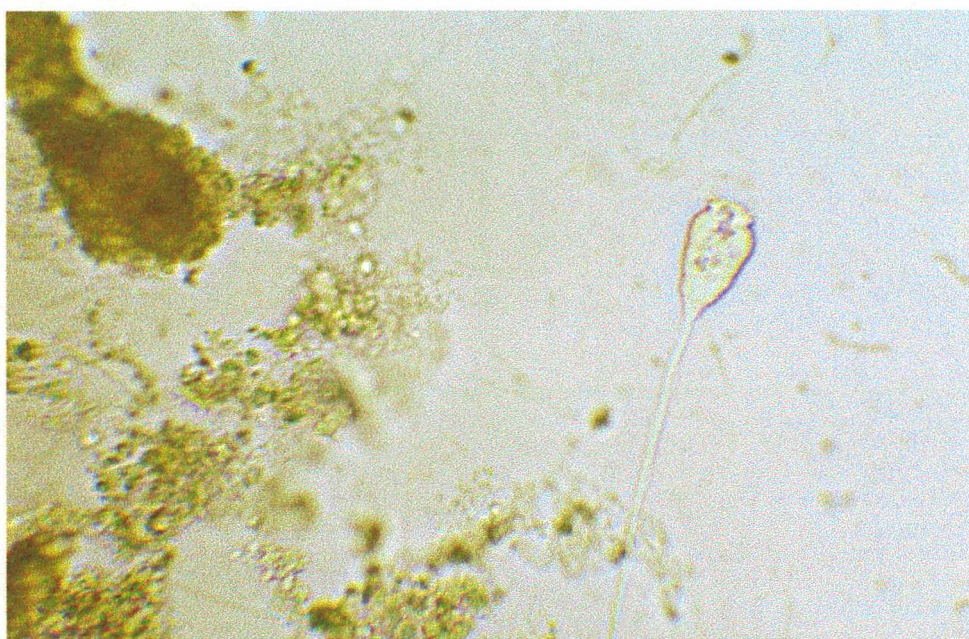
Fot. 9.7 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora FE. Widoczna kolonia orzęsek osiadłych *Opercularia microdiscum*. Powiększenie 320 x



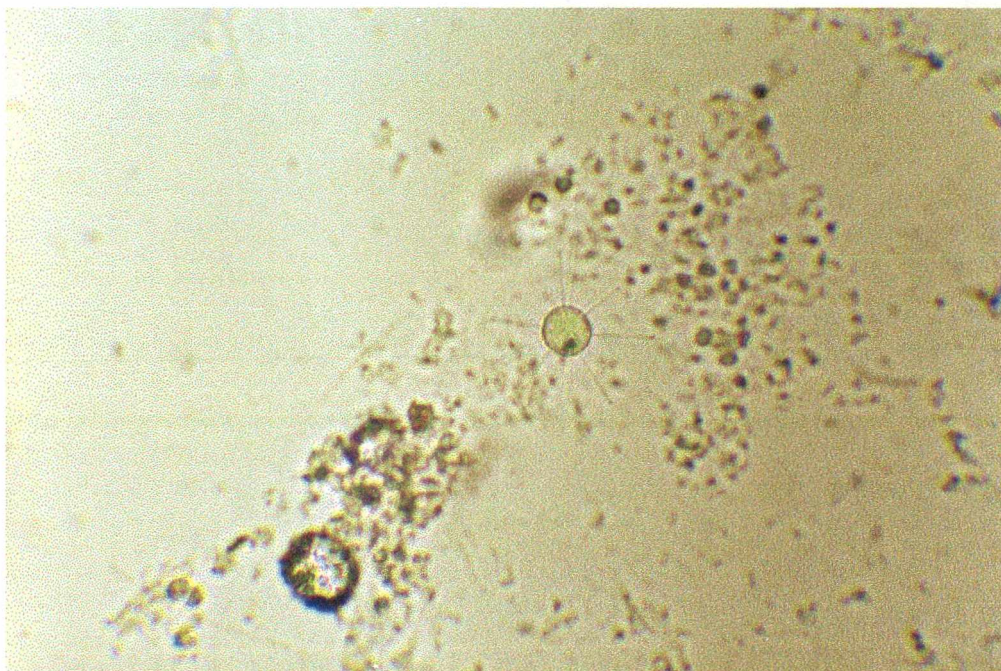
Fot. 9.8 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orząsek osiadły *Vorticella microstoma*. Powiększenie 320 x



Fot. 9.9 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczna korzenionóżka *Clathrulina elegans* oraz orzęski osiadłe *Podophyra fixa*. Powiększenie 320 x



Fot. 9.10 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orzęsek osiadły *Vorticella putrina*. Powiększenie 320 x



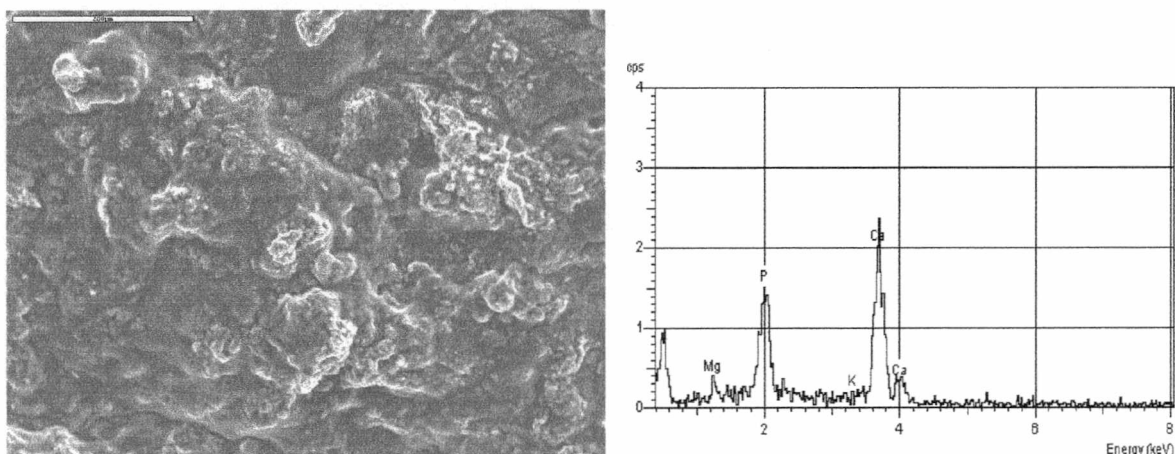
Fot. 9.11 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczny orzęsek osiadły *Sphaerophyra magna* Maupas. Powiększenie 160 x



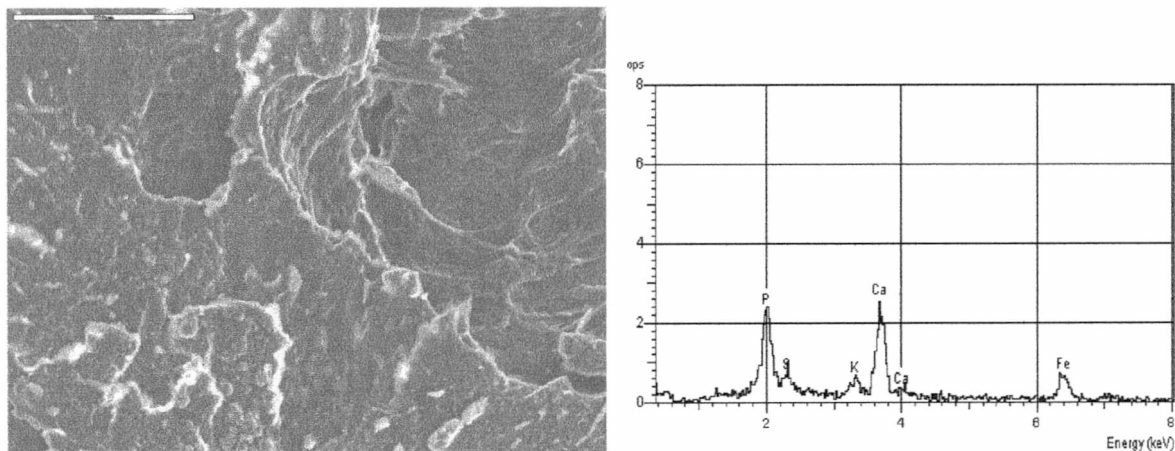
Fot. 9.12 Mikroskopowy obraz osadu czynnego z reaktora AL. Widoczne nicienie *Plectus* sp..
Powiększenie 320 x

9.2.5.3 Analiza skaningowa osadów

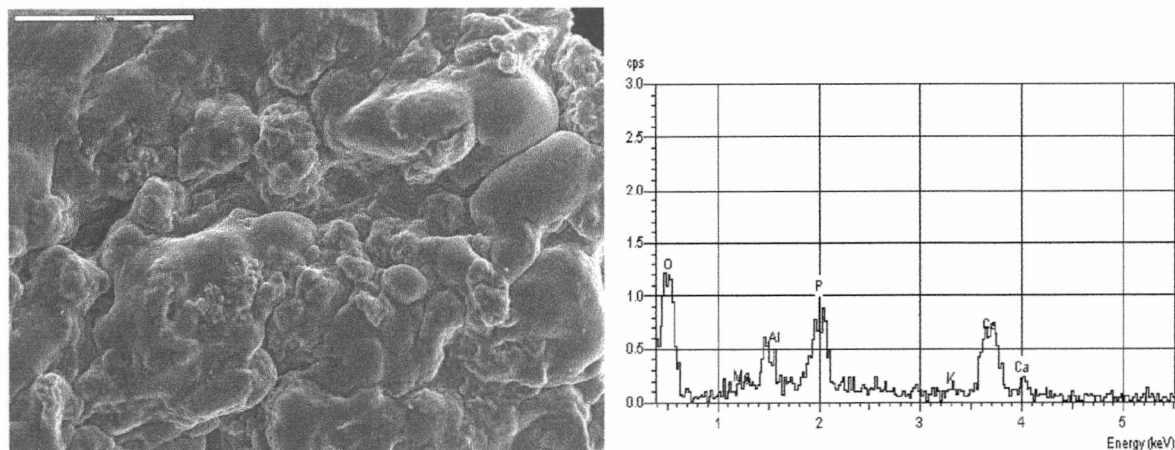
Wykonano analizę pierwiastków występujących na powierzchni kłaczków osadu czynnego przy użyciu mikroskopu skaningowego wzdłuż wybranej linii przekroju poprzecznego. Otrzymane wyniki potwierdzają wcześniejsze analizy chemiczne poszczególnych osadów, w zakresie obecności w nich poszczególnych metali. Fotografie 9.13 – 9.15 pokazują obrazy skaningowe osadów czynnych z wszystkich reaktorów.



Fot. 9.13 Obraz skaningowy osadu czynnego z reaktora K, 1:200



Fot. 9.14 Obraz skaningowy osadu czynnego z reaktora FE, 1:200

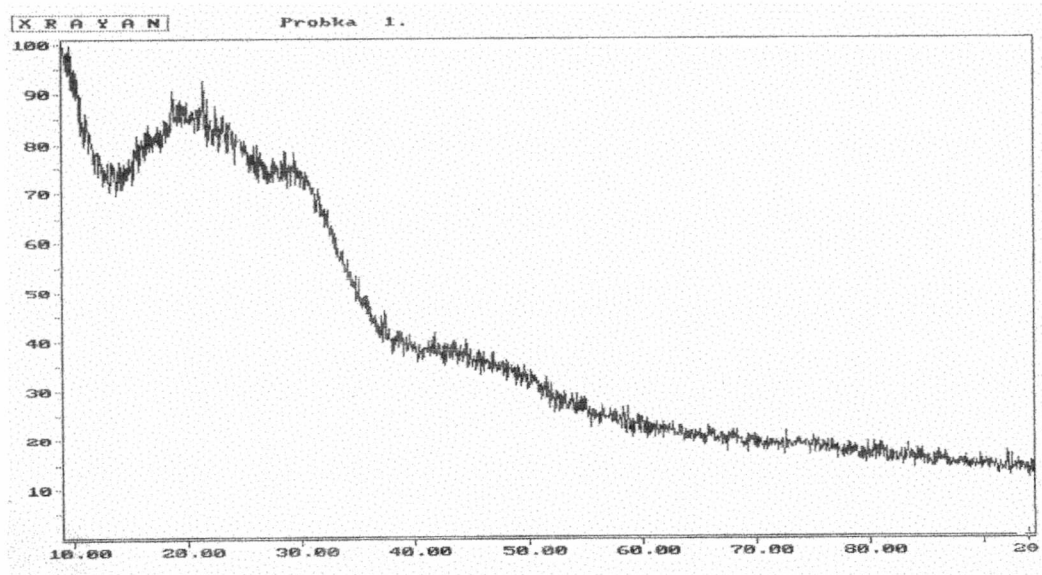


Fot. 9.15 Obraz skaningowy osadu czynnego z reaktora AL, 1:200

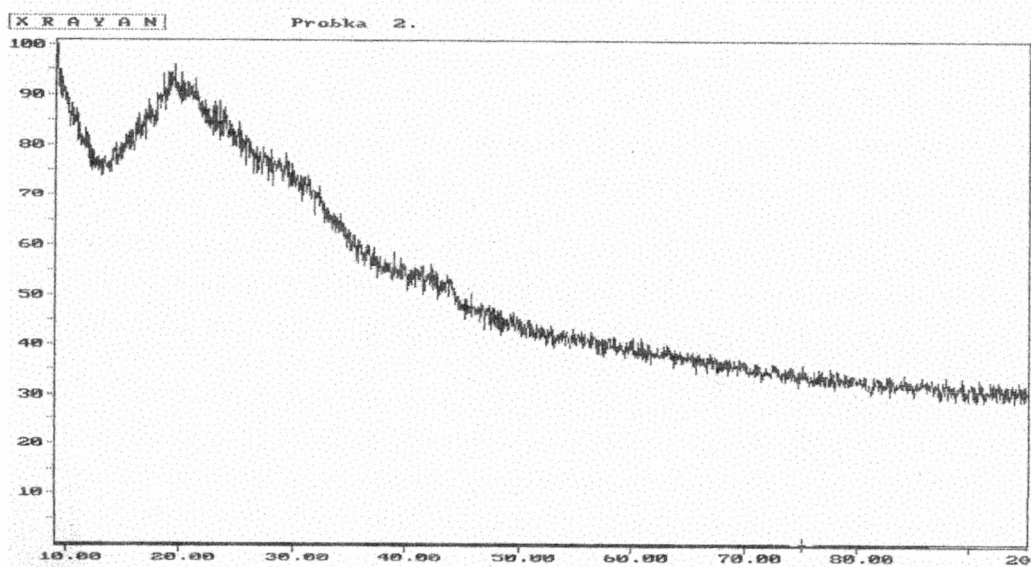
Przedstawione fotografie wykazują wyraźne zróżnicowanie w strukturze powierzchniowej poszczególnych osadów. Wszystkie osady stanowią jednolitą masę, co świadczy o małych wymiarach cząstek wchodzących w ich skład. Analiza pierwiastków znajdujących się na powierzchni osadów potwierdza, że w strukturze kłaczków osadu z reaktora FE obecne było żelazo, a z reaktora AL glin. Ponadto analiza skaningowa wykazała wyraźny udział fosforu i wapnia we wszystkich osadach, co potwierdza, że oprócz wytrąconych fosforanów żelaza i glinu, we wszystkich reaktorach miało miejsce strącanie fosforanów wapniem znajdującym się w wodzie wodociągowej służącej do sporządzania ścieków surowych. Wyjaśnia to wysoką zawartość fosforanów w osadzie z reaktora K.

9.2.5.4 Obraz rentgenowski osadów

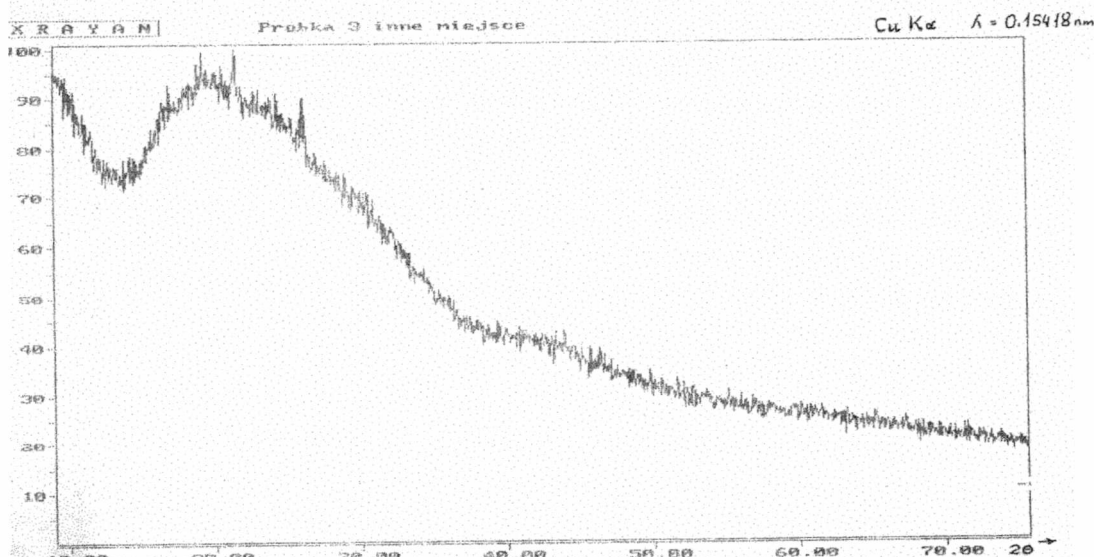
Wykonano analizę składu fazowego osadów czynnych z poszczególnych reaktorów metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Celem była identyfikacja fosforanów i wodorotlenków badanych metali. Badania wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim URD 6. Stosowano filtrowane promieniowanie lampy miedzianej CuK_α o długości fali 0.15418 nm. Wyniki analiz przedstawiają rysunki 9.16 – 9.18.



Rys. 9.10. Dyfraktogram osadu czynnego z reaktora K.



Rys. 9.11. Dyfraktogram osadu czynnego z reaktora FE.



Rys. 9.12. Dyfraktogram osadu czynnego z reaktora AL.

Na żadnym z dyfraktogramów nie można wyodrębnić jednoznacznie linii dyfrakcyjnych, co wskazuje, że badane osady mają charakter bezpostaciowy, a ich amorficzność może wynikać z bardzo niewielkich wymiarów cząstek. Podobne rezultaty uzyskali: He Q. i in. [1996], Frossard E. i in. [1997], Omoike A. i in. [1999], Henze i in. [2000]. Dla każdej próbki widoczne jest mocno rozmyty niskokątowy profil dyfrakcyjny o innej szerokości dla każdej próbki oraz niewysokie, szerokie „wybrzuszenie” wykresu w różnych miejscach skali 2θ . Nie wystarczy to do sformułowania wniosków o składzie fazowym badanych próbek. Jedynie na dyfraktogramie osadu z glinem widoczna jest linia dyfrakcyjna o odległości międzypłaszczyznowej ok. 0.415 nm. Można jedynie stwierdzić z dużym prawdopodobieństwem, że linia ta pochodzi od AlPO_4 i $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

9.3 Wnioski z drugiej serii badań.

Na podstawie przeprowadzonych badań procesu denitryfikacji można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Żelazo, dla stężenia w osadzie $0,335 \pm 0,008$ gFe/gsmo, nie wpływa niekorzystnie na efekty procesu biologicznej denitryfikacji
2. Żelazo, dla stężenia w osadzie $0,335 \pm 0,008$ gFe/gsmo, nie wpływa niekorzystnie na przyrost biomasy oraz na samą strukturę i skład mikrobiologiczny kłaczek osadu czynnego
3. Glin, dla stężenia w osadzie $0,274 \pm 0,005$ gAl/gsmo, negatywnie wpływa na metabolizm mikroorganizmów, czego konsekwencją jest mniejszy jednostkowy przyrost biomasy, co przejawia się gorszymi efektami denitryfikacji oraz gorszą jakością ścieków oczyszczonych
4. Negatywny wpływ glinu nie przejawia się zmniejszeniem właściwej szybkości denitryfikacji

10 WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań procesu denitryfikacji można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wapń, dla stężenia w osadzie $0,329 \pm 0,003$ gCa/gsmo, nie wpływa niekorzystnie na przebieg procesu biologicznej denitryfikacji oraz na przyrost biomasy i na strukturę oraz skład mikrobiologiczny kłaczków osadu czynnego
2. Żelazo, dla stężenia w osadzie $0,335 \pm 0,008$ gFe/gsmo, nie wpływa niekorzystnie na przebieg procesu biologicznej denitryfikacji oraz na przyrost biomasy i na strukturę oraz skład mikrobiologiczny kłaczków osadu czynnego
3. Glin, w zakresie stężeń $0,274 \pm 0,005$ – $0,337 \pm 0,008$ gAl/gsmo, wpływa niekorzystnie na proces denitryfikacji.
4. Glin, w zakresie stężeń $0,274 \pm 0,005$ – $0,337 \pm 0,008$ gAl/gsmo, negatywnie wpływa na metabolizm mikroorganizmów, czego skutkiem jest mniejszy jednostkowy przyrost biomasy, a w konsekwencji gorsze efekty denitryfikacji
5. Niekorzystny wpływ glinu na metabolizm denitryfikantów przejawia się mniejszą wartością współczynnika wydajności przyrostu biomasy przy jednoczesnym braku hamowania szybkości denitryfikacji w przeliczeniu na jednostkę biomasy.
6. Obecność glinu w osadzie, w zakresie stężeń $0,274 \pm 0,005$ – $0,337 \pm 0,008$ gAl/gsmo, wpływa niekorzystnie na strukturę kłaczków osadu czynnego, a przez to na jego właściwości sedymentacyjne .

11 LITERATURA

1. Abeling U., Seyfried C. (1992) Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater-nitrogen removal via nitrite. *Water Science Technology*, vol. 26 no. 56, 1007-1015
2. ATV – Landesgruppe Bayern – Kärntnerfortbildung (1983) Dokumentation des biologischen Bildes von Belebtschlamm (Mikroskopisches Bild)
3. Baumann B., Snozzi M., Van der Meer J.R., Zehnder A.J., (1997) Development of stable denitrifying cultures during repeated aerobic-anareobic transient periods, *Water Research*, vol.31 no.8, 1947-1954
4. Bazeli M. () Mikroorganizmy osadu czynnego. Klucz. Gdańska Fundacja Wody
5. Bernacka J., Kurbiel J. (1995) Ocena systemów osadu czynnego do zintegrowanego usuwania związków organicznych i biogenych. Konferencja Transfer i Ocena Technologii Oczyszczania Ścieków. Kielce 03.1995
6. Betlach M.R., Tiedje J.M. (1981) Kinetic Explanation for Accumulation of Nitrite, Nitric Oxide, and Nitrous Oxide During Bacterial Denitrification. *Applied and Environmental Microbiology*, 1074-1084
7. Bitton G. (1994) Wastewater Microbiology. USA
8. Brdjanovic D., Van Loosdrecht M., Versteeg P., Hooijmans C.M., Alaerts G.J. Heijnen J.J. (2000) Modeling COD, N and P removal in a Full-scale WWTP Haaarlem Waarderpolder. *Water Research*, vol.34 no.3, 846-858
9. Buck Harald (1998) Mikroorganizmy w osadzie czynnym. Szczecin, Wydawnictwo „Seidel – Przywecki” sp z.o.o.
10. Chuang Shun-Hsing, Ouyang Chiao-Fuei, Wang Yeuh-Bin (1996) Kinetic competition between phosphorus release and denitrification on sludge under anoxic condition. *Water Research*, vol.30 no.12, 2961-2968
11. Cichowicz Maria (1995) Organizmy osadu czynnego. Katalog. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN
12. Clark T., Stephenson T., Pearce P.A. (1997) Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. *Water Research*, vol.31 no.10, 2557-2563
13. Clark T., Stephenson T. (1999) Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design. *Water Research*, vol.33 no.7, 1730-1734
14. Clark T., Stephenson T., Arnold-Smith A.K. (1999a) The impact of aluminium based co-precipitants on activated sludge biomass. *Trans.Inst.Chem.Eng.*, vol.77(B), 31-36
15. Clark T., Burgess J.E., Stephenson T., Arnold-Smith A.K. (1999b) The influence of iron-based co-precipitants on activated sludge process. *Trans.Inst.Chem.Eng.*, vol.78(B5), 405-410
16. Constantin H., Fick M. (1997) Influence of C-sources on denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater. *Water Research*, vol.31 no.3, 583-589
17. Converti A., Zilli M., Polonietti R.H., Del Borghi M., Ferraiolo G. (1993) influence of nutrient concentration in a new operating criteria for biological removal of phosphorus from wastewaters. *Water Research*, vol.27, 791-798
18. Deneux-Mustin S., Lartiges B.S., Villemin G., Thomas F., Yvon J., Bersillon J.L., Snidaro D. (2001) Ferric chloride and lime conditioning of activated sludges: an electron microscopic study on resin-embedded samples. *Water Research*, vol.35 no.12, 3018-3024
19. Dobosz M. (2001) Wspomagana komputerowo statystyczna analiza wyników badań. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa.
20. Driscoll C.T., Bisogni J.J. (1978) The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, vol.50, 569-577
21. Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M. (1997) Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Poznań, PZITS
22. Engberg D.J., Schroeder E.D. (1975) Kinetics and stoichiometry of bacterial denitrification as a function of Cell Residence Time. *Water Research*, vol.9, 1051-1054
23. Eikelboom D.H., van Buijsen H.J.J. (1999) Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego. Szczecin, Wydawnictwo „Seidel – Przywecki” sp z.o.o.
24. Erikson L., Alm B. (1991) Study of flocculation mechanism by observing effects of complexing agent on activated sludge properties. *Water Science Technology*, vol. 24, 21-28
25. Ferris F.G., Schultze S., Witten T.C., Fyfe W.S., Beveridge T.J. (1989) Metal interactions with microbial biofilms in acidic and neutral pH environments. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol.55, 1249-1257
26. Forster C.F. (1985) Factors involved in the settlement of activated sludge – I. Nutrients and surface polymers. *Water Research*, vol.19, 1259-1264
27. Frossard E., Bauer J.P., Lothe F. (1997) Evidence of vivianite in FeSO₄-floculated sludges. *Water Research*, vol.31 no.10, 2449-2454

28. Fulkase T., Shibata M., Miyaji Y. (1985) Factors affecting biological removal of phosphorus. *Water Science Technology*, vol. 17, 187-198
29. Furumai H., Kazmi A.A., Fujita M., Furuya Y., Sasaki K. (1999) Modeling long term removal in a Sequencing Batch Reactor. *Water Research*, vol.33 no.11, 2708-271
30. Glass C., Silverstein J.(1998) Denitrification kinetics of high nitrate concentration water. pH effect on inhibition and nitrite accumulation. *Water Research*, vol.32, 831-839
31. Grady C.P.L., i in. (1999) Biological Wastewater Treatment. New York
32. Gumaelius L., Smith E.H., Dalhammar G. (1996) Potential biomarker for denitrification of wastewaters: effects of process variables and cadmium toxicity. *Water Research*, vol.30 no.12, 3025-3031
33. Hallin S., Rothman M., Pell M. (1996) Adaptation of denitrifying bacteria to acetate and methanol in activated sludge. *Water Research*, vol.30 no 6, 1445-1450
34. He H.Q., Leppard G.G., Paige C.R., Snodgrass W.J. (1996) Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide. *Water Research*, vol.30 no 6, 1345-1352
35. Henze M., Harremoës P., La Cour Jansen J. (2000) Oczyszczanie ścieków, procesy biologiczne i chemiczne. Kielce, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej
36. Henze M., Kristensen G.H., Strube R. (1994) Rate- capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes. *Water Science Technology*, vol. 29 no. 7, 101-107
37. Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marair G.R., Van Loosdrecht M.C.M. (1999) Activated sludge model No.2D, ASM2D. *Water Science Technology*, vol. 39 no. 1, 165-182
38. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B. (1976) Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa, Arkady
39. Hsu P.H. (1975) Precipitation of phosphate from solution using aluminium salt. *Water Research*, vol.9, 1155-1161
40. Imhoff K i K.R. (1996) Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Poradnik. Bydgoszcz, Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO
41. Ingersoll T., Baker L. (1998) Nitrate removal in wetland microcosms. *Water Research*, vol.32, 677-684
42. Jefferson B., Burgess J.E., Pichon A., Harkness J, Judd S.J. (2001) Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater. *Water Research*, vol.35 no.11, 2702-2710
43. Jenkins D., Ferguson J.F. and Menar A.B. (1971) Chemical processes for phosphorus removal. . *Water Research*, vol.5, 369-389
44. Jobbagy A., Simon J., Plosz B. (2000) The impact of oxygen penetration on the estimation of denitrification rates in anoxic processes. *Water Research*, vol.34 no.9, 2606-2609
45. Jodłowski A. (1998) Potencjał oksydacyjno – redukcyjny w kontroli oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. *PITiT SENCO sp. z o.o. , Sencoinfo (13)1'98*, 9-12
46. Johnson W.K., Schroeffer G.J. (1964) Nitrogen removal by nitrification and denitrification. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, vol.36 no.8,1015-1036
47. Jorand F., Zartarian F., Thomas F. Block J.C., Bottero J.Y., Villemin G., Urbain V., Manem J. (1995) Chemical and structural linkage between bacteria within activated sludge flocs. *Water Research*, vol.29 no.7,1639-1647
48. Kabata – Pendias A., Pendias H. (1999) Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN
49. Kern – Jespersen J.P., Henze M. (1993) Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. *Water Research*, vol.27, 617-624
50. Kern – Jespersen J.P., Henze M., Strube R. (1994) Biological phosphorus release and uptake under alternating anaerobic and anoxic conditions in fixed-film reactor. *Water Research*, vol.28, 1253-1255
51. Knowles R. (1982) Denitrification. *Microbiol. Rev.*, 43 - 70
52. Koenig A., Liu L. (1999) Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur. *Water Science Technology*, vol. 34, 469-476
53. Kornaros M., Lyberatos G. (1998) Kinetic modelling of *Pseudomonas denitrificans* growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions. *Water Research*, vol.32 no.6,1912-1922
54. Kuba T., Smolders G.J.F., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1993) Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic – anoxic sequencing batch reactor. *Water Science Technology*, vol. 27, 241-252
55. Kuba T., van Loosdrecht M.C.M., Brandse F.A., Heijnen J.J. (1997) Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants. *Water Research*, vol.31 no.4, 777-786
56. Kujawa K., Klapwijk B. (1999) A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch test. *Water Research*, vol.33 no.10, 2291-2300
57. Kunicki – Goldfinger W. (1998) Życie bakterii. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN

58. Latawiec D. (2000) Praca doktorska: Stymulacja i inhibicja usuwania fosforu w procesie osadu czynnego. Wrocław
59. Li D.H., Ganczarczyk J.J. (1991) Size distribution of activated sludge flocs. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, vol.63,806-814
60. Lemmer H., Popp W., Grupa Robocza ATV nr 2.6.1 (2000) Przyczyny powstawania i zwalczania osadu spęczniełego. Szczecin, Wydawnictwo „Seidel – Przywecki” sp z o.o.
61. Luedecke D., Hermanowicz S., Jenkins D. (1989) Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: a chemical model and its verification. *Water Science Technology*, vol. 21, 325-337
62. Łomotowski J., Szpindor A. (1999) Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Warszawa, Arkady
63. Mahoney E.M., Varangu L.K., Cairns W.L., Kosaric N., Murray R.G.E. (1987) The effect of calcium on microbial aggregation during UASB reaktor start-up. *Water Science Technology*, vol. 19, 249-260
64. Mancinelli R.L., White M.R. (2000) Inhibition of denitrification by ultraviolet radiation. *Adv. Space Res.*, vol.26 no.12, 2041-2046
65. Mann R.A., Bavor H.J. (1993) Phosphorous removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. *Water Science Technology*, vol. 27, 107-113
66. McClintock S.A., Sherrard J.H., Novak J.T., Randall C.W. (1988) Nitrate versus oxygen respiration in the activated sludge process. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, vol.60 no 3, 342-349
67. Moore S.F., Schroeder E.D. (1970) An investigation of the effects of residence time on anaerobic bacterial denitrification. *Water Research*, vol.4 no.4, 685-694
68. Munch E.V., Lant P. and Keller J. (1996) Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Research*, vol.30,277-284
69. Nesbitt J.B. (1968) Phosphorus removal – the state of the art. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, vol.41,701-713
70. Nielsen J.L., Nielsen P.H. (2002) Enumeration of acetate-consuming bacteria by microautoradiography under oxygen and nitrate respiring conditions in activated sludge. *Water Research*, vol.36, 421-428
71. Nurse G.R. (1980) Denitrification with methanol: Microbiology and biochemistry. *Water Research*, vol., 531-537
72. Nyberg U., Aspergren H., Andersson B., Jansen J. laC. (1992) Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. *Water Science Technology*, vol. 26, 1077-1086
73. Oh J., Silverstein J. (1999) Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Water Research*, vol.33 no.8, 1925-1937
74. Omoike A.I., Vanloon G.W. (1999) Removal of phosphorus and organic matter removal by alum during wastewater treatment. *Water Research*, vol.33 no 17, 3617 – 3627
75. Parker D.S., Kaufman W.J., Jenkins D. (1971) Physical conditioning of activated sludge floc. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, vol.43,1817-1833
76. Pawlaczek – Szpilowa M. (1978) Mikrobiologia wody i ścieków. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe
77. Petryka H. () Ćwiczenia z mikrobiologii środowiskowej. Skrypty uczelniane nr 1294 Politechniki Śląskiej
78. Pinotti A., Zaritzky N. (2001) Effect of aluminium sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste Management*, vol.21, 535-542
79. Przegląd słodkowodnych zwierząt bezkręgowych. Protozoa. Ciliophora (Ciliata). PIOŚ
80. Rasmussen H., Bruus J.H., Keiding K., Nielsen P.H. (1994) Observations on dewaterability and physical, chemical and microbiological changes in anaerobically stored activated sludge from nutrient removal plant. *Water Research*, vol.28, 417-425
81. Rasmussen H., Nielsen P.H. (1996) Iron reduction in activated sludge measured with different extraction techniques. *Water Research*, vol.30 no.3, 551-558
82. Rogalla F., Peyraudeau M., Bacquet G., Bourbigot M., Sibony J., Gilles P. (1990) Nitrification and phosphorus precipitation with biological aerated filters. *Journal Water Pollut. Control Fed.*, vol.62, 162-176
83. Roques H., Nugroho-Jeudy L., Lebugle A. (1991) Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. *Water Research*, vol.25, 959-965
84. Ros.M. (1995) Denitrification kinetics in an activated sludge system. *Water Science Technology*, vol. 32 no. 9-10, 323-330
85. Sakadevan K., Zheng H., Bavor H.J. (1999) Impact of heavy metals on denitrification in surface wetland sediments receiving wastewater. *Water Science Technology*, vol. 40 no. 3, 349-355
86. Sambor A., Bartoszewski K. (2002) Wpływ jonów K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} na proces biologicznej denitryfikacji. Materiały konferencyjne: VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna “Problemy ochrony zasobów wodnych w Dorzeczu Odry”. Szklarska Poreba, 12-15 maja 2002 r.
87. Sarlin T., Halttunen S., Vuoriranta P., Puhakka J. (1999) Effects of chemical spills on activated sludge treatment performance in pulp and paper mills. *Water Science Technology*, vol. 40 no. 11-12, 319-325

88. Sauthier N., Grasmick A., Blancheton J. (1998) Biological denitrification applied to a marine closed aquaculture system. *Water Research*, vol.32, 1932-1938
89. Schlegel H.G. (1975) Mikrobiologia ogólna. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa
90. Stephenson R.J., Duff S.J.B. (1996) Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent – I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research*, vol.30 no.4, 781-792
91. Tam N.F.T., Wong Y.S., Leung G. (1992) Effect of exogenous carbon sources on removal of inorganic nutrient by the nitrification-denitrification process. *Water Research*, vol.17, 1249-1255
92. Tan B.H., Teng T.T., Mohd Omar A.K. (2000) Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. *Water Research*, vol.34 no.2, 597-601
93. Thorn M., Sorensson F. (1996) Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal. *Water Research*, vol.30 no.69, 1543-1547
94. Timmermans P., Van Haute A. (1983) Denitrification with methanol. Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium* sp. *Water Research*, vol.17, 1249-1255
95. Tipping E., Woof C., Walters P.B., Ohnstad M. (1988) Conditions required for the precipitation of aluminium in acidic natural waters. *Water Research*, vol.22, 585-592
96. Urbain V., Manem J., Block J.C. (1993) Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach. *Water Research*, vol.27, 829-838
97. Warren L.A., Ferris F.G. (1998) Continuum between sorption and precipitation of Fe(III) on microbial surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, vol.32, 2331-2337
98. Wrage N., Velthof G.L., Van Beusichem M.L., Oenema O. (2001) Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology & Biochemistry* 33,1723-1732
99. Wycisk R. (1998) Potencjał redoks (wprowadzenie). *PITiT SENCO* sp. z.o.o., *Sencoinfo* (13)1'98, 6-8
100. Vidal S., Rocha C., Galvao H. (2002) A comparison of organic and inorganic carbon controls over biological denitrification in aquaria. *Chemosphere* 48, 445-451
101. Von Schulthess R., Kuhni M., Gujer W. (1995) Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. *Water Research*, vol.29 no 1, 215-226
102. Yeoman S., Stephenson T., Lester J.N., Perry R. (1988) The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environ. Pollut.*, vol.49, 183-233
103. Yoshinari T., Hynes R., Knowles R. (1977) Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction and measurement of denitrification and nitrogen fixation in soil. *Soil Biology & Biochemistry* 9,177-183
104. Yu H.Q., Tay J.H., Fang H.H.P. (2001) The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Water Research*, vol.35 no 4, 1052-1060

12 ZAŁĄCZNIKI

ZAŁĄCZNIK 1 Charakterystyka składu ścieków surowych użytych w I serii badań (próby sączone)

REAKTOR K												
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	Potas	Wapń	Glin
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gCa/m ³	gAl/m ³
1	48,60	0,03	19,6	89,6	70,0	17,68	7,25	197,0	466,67	144,00	55,80	0,041
2	52,00	0,03	20,0	87,6	67,6	18,25	7,30	182,7	471,70	152,00	56,10	0,039
3	49,20	0,04	19,6	86,8	67,2	18,85	7,27	185,2	500,00	156,00	55,50	0,040
Średnia	49,93	0,04	19,7	88,0	68,3	18,26	7,27	188,3	479,46	150,67	55,80	0,040

Nog= 137,97 gN/m³

REAKTOR CA												
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	Potas	Wapń	Glin
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gCa/m ³	gAl/m ³
1	48,00	0,03	20,0	89,6	69,6	17,29	7,24	190,0	490,10	16,00	140,00	0,044
2	50,00	0,05	19,6	84,2	64,6	18,37	7,24	190,6	475,50	16,20	152,00	0,043
3	49,60	0,04	20,5	84,0	63,5	16,88	7,30	178,6	495,55	15,40	144,00	0,042
Średnia	49,20	0,04	20,0	85,9	65,9	17,51	7,26	186,7	487,05	15,87	145,33	0,043

Nog= 135,14 gN/m³

REAKTOR AL												
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	Potas	Wapń	Glin
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gCa/m ³	gAl/m ³
1	53,60	0,02	18,9	89,6	70,7	8,16	6,68	198,0	473,33	15,20	50,60	18,18
2	50,60	0,03	19,6	85,4	65,8	7,52	6,76	195,5	453,40	15,20	51,60	17,34
3	51,20	0,03	20,0	85,4	65,4	7,65	7,03	185,3	443,85	15,80	55,00	18,62
Średnia	51,80	0,03	19,5	86,8	67,3	7,78	6,82	192,9	456,86	15,40	52,40	18,05

Nog= 138,63 gN/m³ P-PO₄³⁻= 18,50 gP/m³ (ścieki nieprzesączone)

ZALĄCZNIK 2 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych w I serii badań (próby sączone)

REAKTOR K- ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po całym cyklu)													
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	Potas	Wapń	Glin	zaw.*
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gCa/m ³	gAl/m ³	g/m ³
1	0,204	0,16	58,8	61,7	2,9	5,03	8,24	12,7	56,67	142,00	54,00	0,018	58
2	0,148	0,16	58,8	61,6	2,8	5,44	8,33	16,3	50,00	144,00	52,40	0,012	30
3	0,172	0,20	58,7	61,6	2,9	5,22	8,52	13,6	66,27	150,00	54,00	0,013	44
4	0,224	0,15	58,7	61,5	2,8		8,59	12,5	61,40				
5	0,148	0,16	58,8	61,6	2,8		8,67	12,7	56,60				
6	0,204	0,10	58,8	61,7	2,9		8,65	14,4	56,60				
7	0,180	0,20	61,5	62,6	1,1		8,67	13,6	56,60				
Średnia	0,183	0,16	59,2	61,8	2,6	5,56	8,52	13,7	57,73	145,33	53,47	0,014	44

Nog= 62,14 gN/m³

REAKTOR CA - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po całym cyklu)													
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	Potas	Wapń	Glin	zaw.*
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gCa/m ³	gAl/m ³	g/m ³
1	0,188	0,06	70,0	75,0	5,0	2,66	8,13	19,0	80,00	14,10	92,00	0,011	95
2	0,184	0,08	70,0	75,0	5,0	2,11	8,11	18,0	80,21	14,00	90,00	0,014	67
3	0,180	0,06	61,6	66,0	4,4	2,34	8,29	18,4	82,33	13,90	98,00	0,016	72
4	0,184	0,08	61,6	66,8	5,2		8,49	13,8	62,60				
5	0,152	0,06	61,6	66,6	5,0		8,54	16,6	75,50				
6	0,184	0,08	68,6	73,0	4,4		8,54	11,3	66,67				
7	0,188	0,10	67,2	73,2	6,0		8,57	13,9	76,70				
Średnia	0,180	0,07	65,8	70,8	5,0	2,37	8,38	15,9	74,86	14,00	93,33	0,014	78

Nog= 71,05 gN/m³

REAKTOR AL - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po całym cyklu)													
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	Potas	Wapń	Glin	zaw.*
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gCa/m ³	gAl/m ³	g/m ³
1	27,60	0,40	65,1	71,8	6,7	0,55	8,26	16,0	83,33	15,60	54,80	0,542	62
2	24,00	0,40	63,0	70,0	7,0	0,44	8,27	16,9	103,45	15,20	51,60	0,560	70
3	28,00	0,50	67,2	70,2	7,0	0,51	8,29	16,3	104,76	15,20	50,70	0,506	65
4	29,00	0,50	56,0	67,2	7,2		8,31	12,8	108,87				
5	31,10	0,40	58,8	65,8	7,0		8,24	14,5	86,03				
6	33,20	0,40	61,6	67,6	6,0		8,18	16,0	110,94				
7	30,80	0,40	64,4	70,4	6,0		8,15	14,4	116,67				
Średnia	29,10	0,43	62,3	69,0	6,7	0,50	8,24	15,3	102,01	15,33	52,37	0,536	66

Nog= 98,53 gN/m³

* - próby niesączone

ZAŁĄCZNIK 3 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej w I serii badań (próby sączone)

REAKTOR K - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po fazie anoksydacyjnej)									
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT
	gN/m ³	GN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³
1	0,166	0,03	58,5	63,0	4,5	10,88	8,21	19,5	84,07
2	0,186	0,02	56,9	61,6	4,7	9,05	8,21	20,9	99,09
3	0,183	0,03	61,1	65,8	4,7	8,82	8,31	22,6	98,04
Średnia	0,178	0,03	58,8	63,5	4,7	9,58	8,24	21,0	93,73

Nog= 63,71 gN/m³

REAKTOR CA - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po fazie anoksydacyjnej)									
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT
	gN/m ³	GN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³
1	0,170	0,008	64,4	68,2	3,8	5,57	8,13	17,8	79,07
2	0,178	0,008	67,2	70,8	3,6	4,71	8,11	18,0	90,91
3	0,189	0,010	64,4	68,2	3,8	4,89	8,19	15,1	93,04
Średnia	0,179	0,009	65,3	69,1	3,7	5,06	8,14	17,0	87,67

Nog= 69,19 gN/m³

REAKTOR AL - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po fazie anoksydacyjnej)									
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT
	gN/m ³	GN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³
1	32,36	0,02	61,8	69,2	7,8	0,28	7,90	53,40	139,11
2	30,68	0,02	61,2	69,6	8,4	0,22	7,95	30,50	145,45
3	33,08	0,08	63,2	70,8	7,6	0,22	7,83	35,40	168,08
Średnia	32,04	0,04	62,1	70,0	7,9	0,24	7,89	33,10	150,88

Nog= 102,08 gN/m³

ZAŁĄCZNIK 4 Zawartości osadu czynnego w poszczególnych reaktorach w I serii badań

REAKTOR K			
lp	Stężenie osadu czynnego		
	Stężenie osadu	Frakcja organiczna	Udział smo
	g sm/m ³	g smo/m ³	% sm
1	1054	852	80,83
2	1202	942	78,37
3	1042	844	81,00
Średnia	1099	879	80,07

REAKTOR CA			
lp	Stężenie osadu czynnego		
	Stężenie osadu	Frakcja organiczna	Udział smo
	g sm/m ³	g smo/m ³	% sm
1	1140	794	69,65
2	1048	810	77,29
3	1154	856	74,18
Średnia	1114	820	73,71

REAKTOR AL			
lp	Stężenie osadu czynnego		
	Stężenie osadu	Frakcja organiczna	Udział smo
	g sm/m ³	g smo/m ³	% sm
1	662	388	58,61
2	674	402	59,64
3	616	356	57,79
Średnia	651	382	58,68

ZAŁĄCZNIK 5 Charakterystyka składu chemicznego poszczególnych osadów czynnych w I serii badań

REAKTOR K					
lp	Azot	Fosfor	Potas	Wapń	Glin
	mgN/g sm	mgP/g sm	mgK/g sm	mgCa/g sm	mgAl/g sm
1	69,68	55,91	128,77	50,43	0,51
2	74,74	51,77	127,00	52,20	0,49
3	73,78	53,53	125,50	49,58	0,54
Średnia	72,73	53,74	127,09	50,74	0,51
% sm	7,3	5,4	12,7	5,1	0,05

REAKTOR CA					
lp	Azot	Fosfor	Potas	Wapń	Glin
	mgN/g sm	mgP/g sm	mgK/g sm	mgCa/g sm	mgAl/g sm
1	74,97	59,45	16,35	245,83	0,43
2	79,20	54,00	15,91	240,42	0,47
0,13	83,50	55,97	15,05	241,87	0,45
Średnia	79,22	56,47	15,77	242,71	0,45
% sm	7,9	5,6	1,6	24,2	0,05

REAKTOR AL					
lp	Azot	Fosfor	Potas	Wapń	Glin
	mgN/g sm	mgP/g sm	mgK/g sm	mgCa/g sm	mgAl/g sm
1	45,80	96,84	16,90	53,05	191,71
2	45,16	104,63	16,72	52,20	205,05
3	42,48	99,72	15,47	54,96	197,40
Średnia	44,48	100,40	16,36	53,40	198,05
% sm	4,4	10,0	1,6	5,3	19,8

ZAŁĄCZNIK 6 Charakterystyka składu ścieków surowych użytych w II serii badań

REAKTOR K												
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	K ⁺	Feog	Al ³⁺
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gFe/m ³	gAl/m ³
1	52,43	0,03	22,4	91,0	68,6	23,58	7,27	197,0	470,59	168,60	0,52	0,020
2	49,70	0,02	23,8	88,2	64,4	23,08	7,37	196,7	428,57	171,60	0,56	0,021
3	52,87	0,03	22,4	91,0	68,6	21,96	7,27	192,7	434,78	172,60	0,50	0,020
Średnia	51,67	0,03	22,9	90,1	67,2	22,87	7,30	195,5	444,65	170,93	0,53	0,020

Nog= 141,80 gN/m³

REAKTOR FE												
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	K ⁺	Feog	Al ³⁺
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gFe/m ³	gAl/m ³
1	49,69	0,02	21,0	84,0	63,0	18,71	6,89	177,2	426,47	19,70	0,86	0,019
2	50,86	0,03	22,4	88,2	65,8	20,29	7,12	186,3	425,80	19,10	0,82	0,020
3	49,78	0,02	21,0	85,4	64,4	19,90	6,97	175,9	441,18	20,96	0,88	0,020
Średnia	50,11	0,02	21,5	85,9	64,4	19,63	6,99	179,8	431,15	19,92	0,85	0,020

Nog= 136,03 gN/m³

REAKTOR AL												
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	K ⁺	Feog	Al ³⁺
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gFe/m ³	gAl/m ³
1	55,12	0,02	21,0	85,4	64,4	18,40	6,70	182,3	404,29	18,86	0,62	0,37
2	50,99	0,02	22,4	88,2	65,8	17,59	6,98	181,7	391,30	20,54	0,58	0,35
3	52,14	0,03	21,0	85,4	64,4	18,85	6,86	183,3	377,64	19,76	0,61	0,37
Średnia	52,75	0,02	21,5	86,3	64,9	18,28	6,85	182,4	391,08	19,72	0,60	0,36

Nog= 139,17 gN/m³

ZAŁĄCZNIK 7 Charakterystyka składu ścieków oczyszczonych w II serii badań

REAKTOR K- ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po całym cyklu)													
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	K ⁺	Fe og	Al ³⁺	zaw.*
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gFe/m ³	gAl/m ³	g/m ³
1	0,128	0,34	63,8	64,4	0,6	7,97	8,72	7,7	58,14	164,10	0,17	0,01	100
2	0,126	0,34	62,5	63,0	0,5	8,38	8,75	7,4	69,43	165,70	0,18	0,02	94
3	0,138	0,35	63,8	64,4	0,6	8,18	8,73	7,4	69,27	170,60	0,17	0,01	88
4	0,146	0,34	62,5	63,0	0,5		8,76	8,9	61,00				
5	0,127	0,35	61,0	61,6	0,6		8,78	7,4	59,72				
6	0,134	0,34	63,8	64,4	0,6		8,70	8,1	68,97				
7	0,128	0,34	63,8	64,4	0,6		8,69	7,8	64,49				
Średnia	0,132	0,34	63,0	63,6	0,6	8,18	8,73	7,8	64,49	166,80	0,17	0,01	94

Nog= 64,07 gN/m³

REAKTOR FE - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po całym cyklu)													
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	K ⁺	Fe og	Al ³⁺	zaw.*
	gN/m ³	gN/m ³	mN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	gFe/m ³	gAl/m ³	g/m ³
1	0,174	6,0	51,2	52,2	1,0	9,24	8,42	5,7	63,97	18,30	0,17	0,01	74
2	0,174	6,0	49,8	50,8	1,0	9,06	8,42	5,8	57,63	17,98	0,16	0,01	64
3	0,177	6,0	52,1	53,0	0,9	9,72	8,29	5,8	57,63	19,20	0,17	0,01	68
4	0,153	5,0	50,6	51,7	1,1		8,29	5,4	61,72				
5	0,178	6,0	50,7	51,7	1,0		8,29	5,7	63,97				
6	0,183	6,0	50,6	51,7	1,1		8,28	6,0	65,95				
7	0,183	5,0	50,8	51,7	0,9		8,20	5,7	55,63				
Średnia	0,175	5,7	50,8	51,8	1,0	9,34	8,31	5,7	60,93	18,49	0,17	0,01	69

Nog= 57,68 gN/m³

REAKTOR AL - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po całym cyklu)													
lp	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT	K ⁺	Fe og	Al ³⁺	zaw.*
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³	gK/m ³	Fe/m ³	gAl/m ³	g/m ³
1	18,50	0,70	64,8	67,0	2,2	9,70	8,59	20,3	71,43	18,14	0,12	0,15	160
2	19,18	0,70	64,2	66,4	2,2	10,65	8,53	21,4	85,38	18,86	0,13	0,17	138
3	18,36	0,60	64,4	66,8	2,4	10,50	8,54	19,1	79,37	19,70	0,12	0,16	146
4	20,19	0,50	61,8	64,4	2,6		8,53	20,6	74,52				
5	17,83	0,60	61,8	64,4	2,6		8,53	21,4	74,52				
6	17,81	0,70	61,8	64,4	2,6		8,69	22,6	71,43				
7	18,70	0,60	64,8	67,2	2,4		8,69	22,6	83,22				
Średnia	18,65	0,63	63,4	65,8	2,4	10,28	8,59	21,1	77,12	18,90	0,12	0,16	148

Nog= 85,08 gN/m³

* - próby niesączone

ZAŁĄCZNIK 8 Charakterystyka składu ścieków po fazie anoksydacyjnej w II serii badań

REAKTOR K- ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po fazie anoksydacyjnej)									
lp.	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³
1	0,196	0,07	62,8	68,0	5,2	11,32	8,28	15,66	101,38
2	0,186	0,06	63,1	68,3	5,2	10,7	8,3	17,05	94,43
3	0,182	0,07	63,2	68,1	4,9	10,46	8,35	17,62	91,52
Średnia	0,188	0,07	63,0	68,1	5,1	10,83	8,31	16,78	95,78

REAKTOR FE - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po fazie anoksydacyjnej)									
lp.	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³
1	0,292	0,20	57,9	58,4	0,5	11,88	8,08	9,67	96,15
2	0,258	0,30	56,0	56,4	0,4	12,11	8,08	10,53	100,21
3	0,273	0,30	56,9	57,4	0,5	11,28	8,05	9,90	89,92
Średnia	0,278	0,30	56,9	57,4	0,5	11,76	8,07	10,03	95,43

REAKTOR AL - ŚCIEKI OCZYSZCZONE (po fazie anoksydacyjnej)									
lp.	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-Nk	N-Norg	P-PO ₄ ³⁻	pH	OWO	ChZT
	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gN/m ³	gP/m ³	-	gC/m ³	gO ₂ /m ³
1	18,82	0,15	60,2	73,2	13	13,20	8,39	44,23	153,85
2	19,34	0,14	58,8	71,2	12,4	12,85	8,33	47,41	142,08
3	18,70	0,18	60,2	72,6	12,4	12,70	8,36	45,68	163,08
Średnia	18,95	0,16	59,7	72,3	12,6	12,92	8,36	45,77	153,00

ZAŁĄCZNIK 9 Zawartości osadu czynnego w poszczególnych reaktorach w II serii badań

REAKTOR K			
lp.	Stężenie osadu czynnego		
	Stężenie osadu	Frakcja organiczna	Udział smo
	g sm/m ³	g smo/m ³	% sm
1	1004	736	73,31
2	984	732	74,39
3	1038	779	75,05
Średnia	1009	749	74,25

REAKTOR FE			
lp.	Stężenie osadu czynnego		
	Stężenie osadu	Frakcja organiczna	Udział smo
	g sm/m ³	g smo/m ³	% sm
1	1022	776	75,93
2	1002	756	75,45
3	1088	826	75,92
Średnia	1037	786	75,77

REAKTOR AL			
lp.	Stężenie osadu czynnego		
	Stężenie osadu	Frakcja organiczna	Udział smo
	g sm/m ³	g smo/m ³	% sm
1	642	317	49,38
2	636	335	52,67
3	650	341	52,46
Średnia	643	331	51,50

ZAŁĄCZNIK 10 Charakterystyka składu chemicznego poszczególnych osadów czynnych w II serii badań

REAKTOR K					
lp.	Azot	Fosfor	Potas	Żelazo	Glin
	mgN/g sm	mgP/g sm	mgK/g sm	mgFe/g sm	mgAl/g sm
1	79,96	69,90	125,30	1,50	0,35
2	85,80	66,75	133,00	1,65	0,35
3	79,32	67,35	124,00	1,55	0,32
Średnia	81,69	68,00	127,43	1,57	0,34
% sm	8,2	6,8	12,7	0,2	0,03

REAKTOR FE					
lp	Azot	Fosfor	Potas	Żelazo	Glin
	mgN/g sm	mgP/g sm	mgK/g sm	mgFe/g sm	mgAl/g sm
1	91,49	161,50	19,35	252,72	0,33
2	86,68	158,40	18,91	262,28	0,36
3	87,67	160,10	18,05	248,20	0,34
Średnia	88,61	160,00	18,77	254,40	0,34
% sm	8,9	16,0	1,9	25,4	0,03

REAKTOR AL					
lp	Azot	Fosfor	Potas	Żelazo	Glin
	mgN/g sm	mgP/g sm	mgK/g sm	mgFe/g sm	mgAl/g sm
1	57,92	165,90	17,90	1,97	139,20
2	55,08	162,78	17,72	2,05	145,83
3	53,81	164,52	16,47	1,92	137,97
Średnia	55,60	164,40	17,36	1,98	141,00
% sm	5,6	16,4	1,7	0,2	14,1

