Zastosowanie złóż obrotowych do oczyszczania ścieków metodą biologiczną

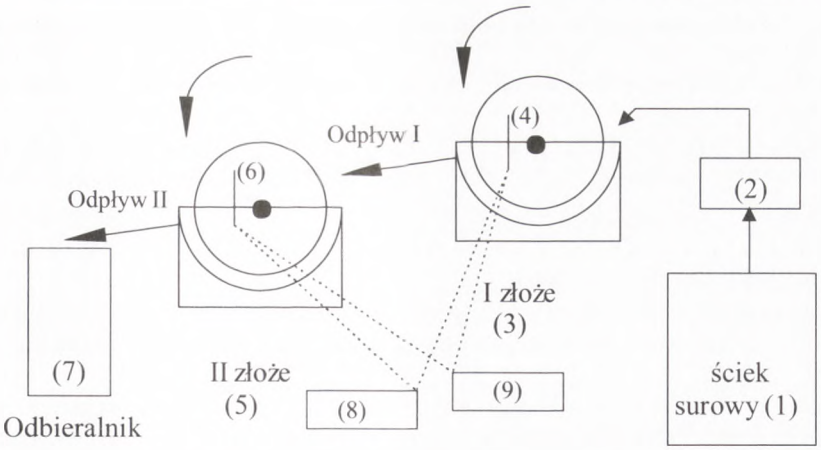
Joanna Zoń
Andrzej Chmarzyński
Bogusław Buszewski
Zakład Chemii Środowiska
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Toruń

1. Wstęp

W dobie gwałtownego rozwoju różnych dziedzin gospodarczych oraz pędu za postępem znacznie wzrosła degradacja środowiska naturalnego. Została ona wywołana m.in. odprowadzaniem nie oczyszczonych ścieków przemysłowych, rolnych czy bytowych do rzek, jezior i innych zbiorników wodnych. Obok nieorganicznych i organicznych substancji toksycznych ścieki wnoszą do wód również pierwiastki biogenne w licznych postaciach. Jednym z nich jest azot, który przy zbyt wysokich stężeniach wpływa niekorzystnie na organizmy wodne oraz człowieka. Jego szkodliwe działanie jest minimalizowane w naturalnych procesach nitryfikacji i denitryfikacji (1-4).

Efektywność przebiegu tych przemian zależy m.in. od ilości tlenu rozpuszczonego, pH, temperatury, zawartości substancji biogennych w oczyszczanym ścieku, itd. (1,4). Oba procesy są podstawą eliminowania różnych form azotu na drodze biogennej realizowanej w stawach, osadzie czynnym i złożach biologicznych (4-6). Jednym z typów tych złóż są złoża obrotowe (4,6), na których oczyszczanie ścieków przebiega podobnie jak na innych typach złóż biologicznych (zraszane, zanurzane, obrotowe) (4).

Celem badań było oczyszczenie ścieku rolnego na drodze nitryfikacji i denitryfikacji oraz określenie wydajności tego procesu. Ponadto, wyznaczono relacje pomiędzy parametrami sumarycznymi oczyszczonego ścieku, tzn. ogólnym węglem organicznym (TOC), chemicznym zapotrzebowaniem tlenu (ChZT) i biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT). Eksperyment przeprowadzono ze ściekiem będącym mieszaniną gnojowicy z wodą rzeczną, którego pH wynosiło 8 ± 1, a parametry charakterystyczne przedstawiono w tabeli 1 (ściek surowy).



Rys. 1. Modelowy układ złóż obrotowych, gdzie: (2) pompa perystaltyczna; (4,6) elektrody i czujniki; (8) miliwoltomierz; (9) tlenomierz.

2. Metodyka pracy

Do celów badawczych adaptowano zaproponowane przez Dobosza złoża obrotowe (7), połączone w układ szeregowy. Schemat tych złóż przedstawiono na rysunku 1. Każde złoże skonstruowane jest w następujący sposób: dwie tarcze o średnicy 0,32 m, rozmieszczone są w odległości 0,14 m i połączone ze sobą rurkami z tworzywa sztucznego, o bardzo rozwiniętej powierzchni. Tarcze wraz z **wypełnieniem** umieszczono w przepływowym zbiorniku w kształcie **połowy walca**. Wprowadzając do niego 5,5 dm^3 osiągnięto 30% zanurzenie konstrukcji czynnej. Złoża obracały się ze stałymi prędkościami wynoszącymi odpowiednio: I złoże — 6 obr/godz., II złoże 8 obr/godz. Szczegółowy opis modelowego układu złóż obrotowych zamieszczono w pracy (5).

Biologiczne oczyszczanie ścieku na modelowym układzie złóż prowadzono w pomieszczeniu termostatowanym (25 ± 2°C). Błonę biologiczną rozwijano wprowadzając do układu dwóch złóż ściek surowy sporządzony z naturalnej gnojowicy i wody z Wisły (1:4) o chemicznym zapotrzebowaniu tlenu (ChZT) około 2000 mg O_2/dm^3. Ściek ten był wstępnie termostatowany przez około 48 godz. w celu uzyskania warunków beztlenowych. Następnie, za pomocą pompy perystaltycznej (typ 315 Unipam, Polska) podawano go do układu złóż. Okres rozruchu trwał około dwa miesiące. W tym czasie na matrycy złóż wykształciła się błona biologiczna (na złożu I o grubości około 1 mm, a na złożu II około 0,1 mm). Po ustaleniu parametrów: pH = 7,0-9,0, tlen rozpuszczony około 2,0 mg/dm^3 w złożu I, rozpoczęto kontrolę procesów utleniania, nitryfikacji i denitryfikacji. Pobierane próby ze ścieku surowego oraz z odpływów pochodzących ze złoża I i II odwirowywano i klarowny roztwór (znad osadu) poddawano szczegółowej analizie.

Ilość rozpuszczonego tlenu (O_2) określano za pomocą sondy tlenowej — czujnik tlenowy typ N 5972 TEL-EKO (Warszawa, Polska) i tlenomierza N 5222 ELWRO (Wrocław, Polska), a jako metodę referencyjną zastosowano metodę Winklera (8,9).

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu — (ChZT) oznaczano stosując zmodyfikowaną metodą chromianową będącą kompilacją metody polskiej (10) i niemieckiej (11) (mianowany roztwór dwuchromianu potasu z siarczanem rtęci (II), stężony kwas siarkowy z katalizatorem — siarczan srebra (I) oraz skrócony czas wrzenia — 10 min) (10).

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu pięciodniowe (BZT_5) wykonywano metodą rozcieńczeń, a stężenie tlenu rozpuszczonego określano stosując metodę Winklera (8,9).

Analizę TOC przeprowadzono z wykorzystaniem automatycznego analizatora węgla typu TOC-5000 firmy Shimadzu (Kyoto, Japonia). W badaniach określano jedynie węgiel organiczny (TC = TOC), zaś węgiel nieorganiczny w fazie wstępnej, usuwano poza aparatem. Eliminację dwutlenku węgla prowadzono przez dodanie do 20 cm^3 ścieku 0,5 cm^3 1 N kwasu siarkowego, a następnie przez 20 minut mieszanie roztworu mieszadłem magnetycznym.

Jony azotanowe analizowano bezpośrednio w ścieku, stosując elektrodę jonoselektywną (EJS) dla jonów NO_3 FISONS (Wiedeń, Austria). Potencjał mierzono metodą dwukrotnego dodatku wzorca (11).

Sumaryczną zawartość amoniaku i jonów amonowych określano przez oddestylowanie analitu w aparacie Parnasa, a następnie zmierzenie absorbancji destylatu wobec odczynnika Nesslera (Spekol ZV Carl Zeiss, Jena, Niemcy) (12). Podobnie analizowano azot całkowity. Z tą jednak różnicą, że próbę wcześniej poddawano specjalnej preparatyce stosując roztwór do mineralizacji mokrej — mineralizator THZ DHN PAN (Warszawa, Polska) (12) (azot zawarty w związkach organicznych przechodzi w siarczan amonu). Azot organiczny obliczano z różnicy azotu całkowitego i amonowego.

Stężenie jonów wodorowych określano za pomocą elektrody szklanej firmy Metron (Warszawa, Polska).

Wszystkie stosowane odczynniki były jakości cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne — POCh, Gliwice, Polska).

3. Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 1 przedstawiono wyniki redukcji stopnia zanieczyszczenia ścieku surowego, stanowiące wartości średnie z sześciu serii pomiarowych. W celu określenia wpływu natężenia przepływu ścieków na sprawność złoża, przeprowadzono badania redukcji poszczególnych parametrów, dla dwóch natężeń przepływu ścieków (4,5 i 2,25 ml/min).

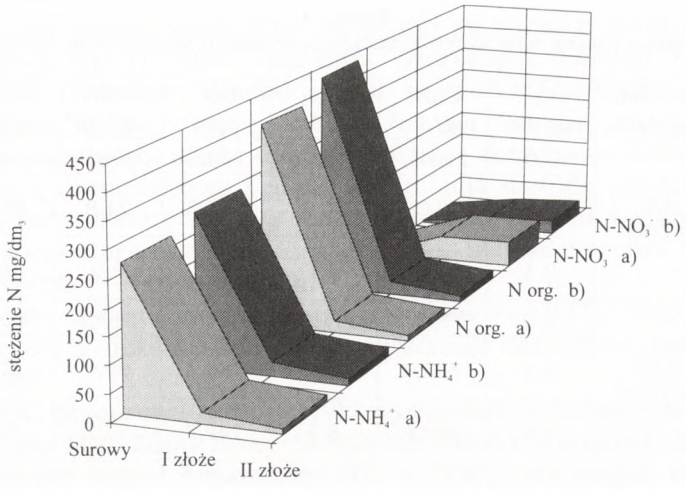
TABELA 1
ZMIANA PARAMETRÓW NA POSZCZEGÓLNYCH STOPNIACH OCZYSZCZANIA ŚCIEKU

Rodzaj próby	Natężenie przepływu	O_2 mg/dm^3	ChZT mg/dm^3	BZT_5 mg/dm^3	TOC ppm	$N\text{-}NH_4^+$ mg/dm^3	N-org. mg/dm^3	$N\text{-}NO_3^-$ mg/dm^3
surowa	4,5 ml/min	0,0	2237,7	1121,0	733,5	269,2	390,6	2,2
odpływ ze złoża I		0,8	734,0	40,3	182,2	21,9	25,0	49,4
odpływ ze złoża I		6,4	292,5	4,1	135,7	9,9	10,1	50,3
surowa	2,25 ml/min	0,0	2164,1	1118,8	623,0	289,1	429,9	1,9
odpływ ze złoża I		2,3	535,3	52,9	168,1	25,0	27,8	19,2
odpływ ze złoża I		7,2	383,8	8,9	149,7	12,2	13,1	28,2

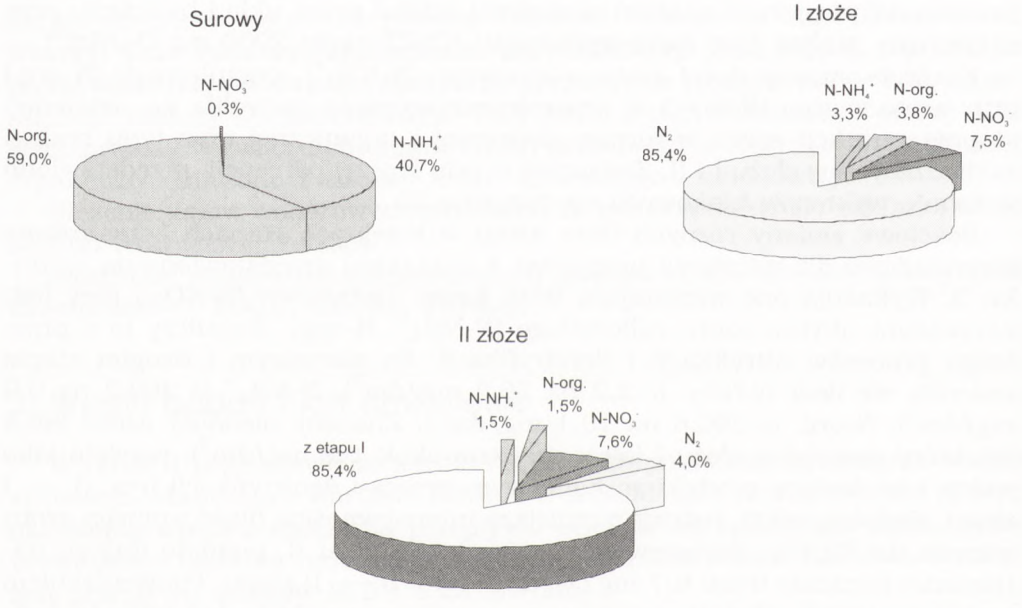
Analizując dane przedstawione w tabeli 1 można zauważyć, że dla obu natężeń przepływu ścieku wszystkie parametry charakterystyczne (ChZT, BZT_5, TOC, $N\text{-}NH_4^+$, N-org.), w kolejnych fazach oczyszczania biologicznego, uległy wyraźnej redukcji. Porównując sprawność modelowego układu złóż, w funkcji natężenia przepływu, obserwuje się bardzo nieznaczne różnice w wielkości redukcji parametrów sumarycznych. Świadczy to o niezależności procesu od przyjętych natężeń przepływu ścieku przez układ badawczy przy założonym, stałym jego zanieczyszczeniu (ChZT około 2000 mg O_2/dm^3).

Kontrola zmiany ilości azotu amonowego ($N\text{-}NH_4^+$), organicznego (N-org.) oraz azotanowego ($N\text{-}NO_3^-$) w procesie oczyszczania pozwoliła na ustalenie: stopnia redukcji azotu w formie amonowej i organicznej oraz typu reakcji zachodzących w złożu I i II. Zmiany te w celu lepszej percepcji, przedstawiono w formie wykresów blokowych na rysunku 2.

Ilościowe zmiany różnych form azotu w kolejnych etapach oczyszczania (przykładowo dla natężenia przepływu 4,5 ml/min) przedstawiono na rysunku 3. Wykazują one wzrastającą ilość formy azotanowej ($N\text{-}NO_3^-$) przy jednoczesnym ubytku azotu całkowitego ($N\text{-}NH_4^+$, N-org.). Świadczy to o przebiegu procesów nitryfikacji i denitryfikacji. Po pierwszym i drugim etapie zmieniła się ilość $N\text{-}NO_3^-$ (z 2,2 na 50,3 mg/dm^3), $N\text{-}NH_4^+$ (z 269,2 na 9,9 mg/dm^3), N-org. (z 390,6 na 10,1 mg/dm^3). Znaczny niedobór azotu (85,4 %), który powstał w złożu I (stężenie tlenu około 0,8 mg/dm^3), przyjęto jako wolny azot będący produktem końcowym procesu denitryfikacji (rys. 3 — I złoże). Podobny efekt, jednak z mniejszą intensywnością (ilość wolnego azotu wzrosła do 89,4%), zaobserwowano również w złożu II, pomimo dużego natleniania (stężenie tlenu 6-7 mg O_2/dm^3) (rys. 3 — II złoże). Potwierdzeniem przebiegu takich właśnie przemian są uzyskane wyniki badań mikrobiologicznych (tab. 2). Dodatkowo przeprowadzono badanie stężenia tlenu rozpuszczonego w warstwie powierzchniowej i przydennej złoża (różnica stężeń między warstwami dla obu złóż wynosi średnio 1,0 mg O_2/dm^3). Z pomiarów



Rys. 2. Zmiana różnych form azotu w kolejnych stopniach oczyszczania dla natężenia przepływu: a) 4,5 ml/min, b) 2,25 ml/min.



Rys. 3. Bilans azotu w różnych formach na poszczególnych etapach oczyszczania (przepływ 4,5 ml/min).

tych oraz badań mikrobiologicznych wynika jednoznacznie, ze proces denitryfikacji przebiega zarówno w złożu I jak i II. Wysoki procent redukcji związków azotu jest niższy lub porównywalny z rezultatami uzyskanymi w prowadzonych badaniach dla naturalnych i sztucznych układów oczyszczania ścieków (N-NH_4^+ 82,6-98,9%; N-org. 60,8-97,5%) (3,13-19).

TABELA 2

NPL (NAJBARDZIEJ PRAWDOPODOBNA LICZBA) BAKTERII PO 14 DNIACH NA 1 g BŁONY* LUB 1 cm^3 ŚCIEKU**

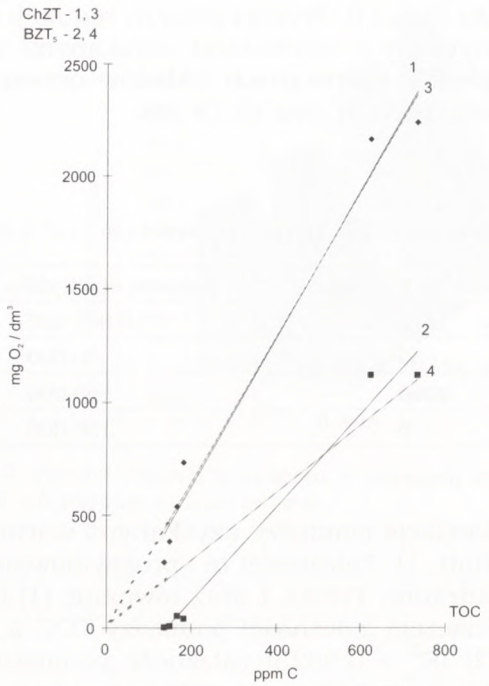
Miejsce pobierania próbki	Bakterie nitryfikacyjne	Bakterie denitryfikacyjne
I złoże — błona*	1500	10 000 000
I złoże — ściek**	50	50 000
II złoże — błona*	2000	50 000
II złoże — ściek**	0	150 000

Na rysunku 4 przedstawiono korelacje pomiędzy uzyskanymi wartościami TOC a wartościami ChZT i BZT_5 (tab. 1). Zależności te aproksymowano jako proste, metodą najmniejszych kwadratów. Prosta 1 oraz równanie [1] (współczynnik korelacji R^2 = 0,9773) oznaczają zależności pomiędzy TOC a ChZT, natomiast prosta 2 i równanie [2] (R^2 = 0,9823) zależność pomiędzy TOC a BZT_5. Dodatkowo, dla tych samych punktów, wykreślono proste przechodzące przez początek układu współrzędnych: 3 i równanie [3] — dla ChZT (R^2 = 0,9768) oraz 4 i równanie [4] — dla BZT_5 (R^2 = 0,8653).

$$y = 3{,}2765\ x - 30{,}332 \quad [1]$$
$$y = 2{,}0662\ x - 295{,}34 \quad [2]$$
$$y = 3{,}2177\ x \quad [3]$$
$$y = 1{,}4944\ x \quad [4]$$

W przypadku ChZT (proste i równania — 1,3) rozbieżności w przebiegu prostych są bardzo małe. Świadczyć o tym może niewielka różnica pomiędzy odpowiednimi wartościami współczynnika kierunkowego (prosta 1 — 3,2765 i 3 — 3,2177). Znacznie większe odchylenia uzyskano z porównania odpowiednich korelacji dla TOC i BZT_5 (proste i równania 2 i 4).

W celu określenia prawidłowości przebiegu procesów unieszkodliwiania ścieków w porównaniu z przemianami zachodzącymi w warunkach naturalnych i sztucznych, obliczono zależność parametrów sumarycznych dla danych literaturowych z prac Bernackiej (13), Chmarzyńskiego i wsp. (14) i Lenkiewicz (15). Przy czym należy zaznaczyć, że Bernacka zajmowała się oczyszczaniem niskoobciążonych ścieków bytowo-gospodarczych, natomiast Chmarzyński i wsp., jak też Lenkiewicz badaniem czystości wód jeziornych (Bachotek — Pojezierze Brodnickie, Wlecz — Górznieńsko-Lidzbarski Park Krajobrazowy) i rzecznych (Wisła — Toruń). Dane literaturowe umieszczono jako eksperymentalne w tabeli 3. W drugiej części tej tabeli zestawiono wartości ChZT i BZT5 obliczone z TOC przy wykorzystaniu równań 1-4.



Rys. 4. Korelacja pomiędzy parametrami sumarycznymi.

Z danych umieszczonych w tabeli 3 widać, że bardzo dobrą zgodność wyników uzyskano jedynie dla ścieku bytowo-gospodarczego i danych obliczonych wg równań 3 i 4 (proste przechodzą przez początek układu współrzędnych). Zadowalającą zgodność danych można zaobserwować także dla ChZT (równanie 3) w wodach jeziornych oraz dla ChZT (równanie 1) w ścieku bytowo-gospodarczym. Natomiast całkowity brak zgodności między danymi eksperymentalnymi i kalkulowanymi zaobserwowano dla wartości BZT_5 (we wszystkich próbkach) obliczonych zgodnie z równaniem 2. Jest to o tyle interesujące, że wbrew założeniom teoretycznym redukcji związków węgla, uzyskano lepszą korelację dla prostych przechodzących przez początek układu współrzędnych.

Z przytoczonych danych wynika, że zadowalające rezultaty możemy osiągnąć jedynie porównując ścieki lub wody o zbliżonym składzie jakościowym. Wskazują na to wyniki uzyskane dla ścieku bytowo-gospodarczego, który w stosunku do naszego był dużo mniej obciążony, jednak zgodność danych eksperymentalnych z obliczonymi była bardzo dobra. Natomiast dla wód z Wisły, których wartości TOC były porównywalne z najniższymi wartościami TOC w ścieku bytowo-gospodarczym obserwujemy jedynie jakościową korelację wyników. Zadowalająca zgodność wartości ChZT w wodach jeziornych może wskazywać na zbliżony jakościowo skład zanieczyszczeń tych wód z badanymi ściekami. Paradoksalne jest to, że dla wody bardziej zanieczyszczonej (Wisła), otrzymujemy mniejsze zgodności danych eksperymentalnych z obliczonymi, niż dla wód jeziornych.

TABELA 3

PORÓWNANIE DANYCH EKSPERYMENTALNYCH (13,14) ORAZ OBLICZONYCH NA PODSTAWIE KORELACJI WARTOŚCI TOC Z ChZT i BZT_5

Próba	Eksperymentalne			Obliczone			
	TOC ppm C	ChZT mg O_2/dm^3	BZT_5 mg O_2/dm^3	ChZT mg O_2/dm^3		BZT_5 mg O_2/dm^3	
				wg równania 1	wg równania 3	wg równania 2	wg równania 4
Jezioro Bachotek (15)	10,5	30,0	6,1	4,1	33,8	-273,6	15,7
	9,4	26,6	4,0	0,5	30,2	-275,9	14,0
	9,2	22,1	1,7	-0,2	29,6	-276,3	13,7
Jezioro Wlecz (14,15)	9,3	27,2	3,9	0,1	30,0	-276,1	13,9
	10,4	36,3	4,8	3,7	33,5	-273,9	15,5
	9,5	25,2	1,8	0,8	30,6	-275,7	14,2
	11,8	25,8	2,0	8,3	38,0	-271,0	17,6
	9,7	30,8	1,9	1,5	31,2	-275,3	14,5
Wisła (15)	46,8	13,7	2,6	123,0	150,6	-198,6	69,9
	42,2	30,8	5,9	107,9	135,8	-208,1	63,1
	41,4	47,5	7,1	105,3	133,2	-209,8	61,9
	51,7	22,5	7,1	139,1	166,4	-188,5	77,3
ściek bytowo-gospodarczy (13)	125	448	199	379,2	402,2	-37,0	186,8
	57	190	106	156,4	183,4	-177,6	85,2
	89	286	153	261,2	286,4	-111,4	133,0

W świetle przytoczonych rozważań, jak się wydaje, możliwe jest znalezienie korelacji pomiędzy parametrami sumarycznymi, które pozwoliłyby na szybkie oszacowanie wartości ChZT i BZT_5 z pomiarów TOC.

4. Wnioski

W przedstawionych wynikach badań potwierdziliśmy niezależność przebiegu procesu nitryfikacji i denitryfikacji od przyjętych zmian natężenia przepływu ścieków przez układ przy zachowaniu stałych parametrów (wielkość stężenia zanieczyszczenia, pH ścieku, ilość tlenu rozpuszczonego, temperatura otoczenia). Ponadto zmiana natężenia przepływu ścieków, a tym samym wzrost jego czasu przetrzymania (z 20 na 40 godz.) w jednym złożu, nie spowodowało wzrostu stężenia tlenu rozpuszczonego zarówno w złożu I jak i II. Mimo że wyniki przedstawione w tabeli 1 świadczą o niesprzyjających warunkach tlenowych, dla przeprowadzenia denitryfikacji to jednakże na podstawie przeprowadzonych badań proces ten jest obserwowany. Potwierdza to, jak się wydaje, znaczna redukcja różnych form azotu oraz obecność bakterii denitryfikacyjnych w złożu I oraz II.

W przeprowadzonych badaniach korelacji pomiędzy TOC, ChZT i BZT_5 wskazujemy na istnienie możliwości wyznaczenia takich zależności. Pozwoli to na szybkie oszacowanie wartości ChZT i BZT_5 z pomiarów TOC. Wymaga to jednak przeprowadzenia dalszych badań, zarówno dla wód, jak i ścieków zestawionych w grupy wg ich składu jakościowego.

Autorzy dziękują drowi T. Polakiewiczowi za pomoc w adaptacji złóż typu Dobrotor oraz mgr M. Głuchowskiej za wykonanie badań mikrobiologicznych. Praca finansowana przez KBN, Grant Nr 3 TO9A 16210.

Literatura:

1. Randall C. W., Barnard J. L., Stensel H. D., (1992), *Water quality management library*, Technomic Publishing Comp., Inc., Lancaster, PA, USA, 5, 25.
2. Sharman B., Ahler R. C., (1997), Wat. Res., 10 (11), 897-926.
3. Biłozor S., Ilecki W., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J., (1995), Ochrona Środowiska, 4(59), 13-18.
4. Wise D. L., (1987), *Bioenvironmental systems*, CRC Press, Inc., Boca Reton, Fl, USA, 2, 161.
5. Świtajska J., Buszewski B., (1995), *Procesy nitryfikacji i denitryfikacji w oczyszczaniu ścieków rolnych*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna 4, (2), Opole, 663-675.
6. Kowal A. L., (1994), *System oczyszczania ścieków Lemna*, Kielce.
7. Dobosz J., Biologiczna oczyszczalnia ścieków DOBROTOR, patent nr PL 156447 (31.031992 WUP 03/92).
8. PN 72/C-04545 arkusz 01-08. Woda i ściek. Badania zawartości rozpuszczonego tlenu.
9. PN 72/C-04578 arkusz 01-02, Woda i ściek. Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego.
10. PN 74/C-04578 arkusz 03. Woda i ściek. Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową.

11. *Ćwiczenia laboratoryjne z technologii oczyszczania ścieków*, (1980), red. Zdybiweska M., Politechnika Śląska, Gliwice.
12. PN 73/C— 04576 arkusz 00-02, 05, 06, 08, 11-14. Woda i ściek. Badania zawartości związków azotu.
13. Bernacka J., (1984), *Integracja usuwania węgla, azotu i fosforu ze ścieków w procesie niskoobciążonego osadu czynnego*, Wyd. IKŚ, Warszawa.
14. Chmarzyński A., Jastrzębska A., Świtajska J., Gajek K., Tanaka N., Buszewski B., (1995), w: *Nowoczesne metody analityczne w kontroli i monitoringu środowiska*, (red. nauk. Buszewski B.), UNIK, Toruń, 147-158.
15. Lenkiwicz A., (1996), *Badania parametrów fizykochemicznych wód powierzchniowych województwa toruńskiego i Górznieńsko-Lidzbarskiego Parku Krajobrazowego*, pr. magisterska UMK, Toruń 1996.
16. Jodłowski A., (1996), Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 9, 311-316.
17. Wilderer P. A., (1992), *Sequencing batch biofilm reactor technology*, Conference Proceedings Series — Harnessing Biotechnology for the 21st Century, Virginia, 475-479.
18. Paluch J., (1995), Gospodarka Wodna, 11, 299-304.
19. Łukawska R., Świerczok R., Włodyga J., (1995), Ochrona Środowiska, 1 (56), 37-39.

The application of rotating beds for biological treatment of agricultural sewages

Summary

A biological method of sewage treatment using nitrification and denitrification processes, is described. Model rotating beds connected in series and continually supported were used. Except for parameters of total organic load — COD, BOD and TOC, the concentration of different forms of nitrogen as well as oxygen were determined and controlled.

Key words:
rotating beds, nitrification, denitrification.

Adres do korespondencji:
B. Buszewski, Zakład Chemii Środowiska, Wydział Chemii UMK, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, fax: (56) 65 42 477,
e-mail: bbusz@chem.uni.torun.pl