

Mariola Mendrycka<sup>1</sup>, Magdalena Stawarz<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE BIOPREPARATU WSPOMAGAJĄCEGO OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW GARBARSKICH OSADEM CZYNNYM

**Streszczenie.** Przedstawiono wyniki badań procesu oczyszczania ścieków garbarskich osadem czynnym, z wykorzystaniem biopreparatu jako czynnika wspomagającego prace oczyszczalni. Stwierdzono, że dodatek biopreparatu w ilości  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  znacząco obniża takie parametry, jak: azot ogólny, ChZT i BZT<sub>5</sub>. Stosując wyższe dawki biopreparatu nie stwierdzono znaczącego wpływu na efektywność oczyszczania ścieków. Ze względu na różnorodny skład ścieków garbarskich, wynikający z procesów wyprawy skór za pomocą różnych technologii, należy dokonywać doboru dawki biopreparatu w przeliczeniu na  $1 \text{ m}^3$  ścieków indywidualnie dla każdej oczyszczalni.

**Słowa kluczowe:** ścieki garbarskie, osad czynny, biopreparat.

### WSTĘP

W Polsce tradycyjnym surowcem zakładów garbarskich jest skóra bydłęca, przetwarzana najczęściej od stanu surowego do finalnego produktu [1, 2]. W garbarniach realizowane są procesy przebiegające zarówno w środowisku alkalicznym, jak i kwaśnym, z udziałem różnych środków chemicznych, w tym głównie kwasów, zasad i soli [3].

Kąpiele skór są wodochłonne, przy czym zużycie wody zależy od wielkości zakładu garbarskiego i wynosi około  $40 - 60 \text{ m}^3$  na tonę skór surowych [1]. Ponadto zużywa się około  $400 - 500 \text{ kg}$  różnorodnych chemikaliów na tonę skór surowych, w tym niebezpiecznych.

Garbowanie skór wytwarza duże ilości ścieków zawierających substancje organiczne (m.in. tłuszcze i białka) oraz substancje mineralne w tym toksyczne związki chromu ( $2,5 - 4,0 \text{ g/dm}^3$ ) i siarczki ( $2,0 - 6,5 \text{ g/dm}^3$ ) [1].

Główną przyczyną znacznych zanieczyszczeń przy przetwórstwie skór, oprócz wmywania substancji organicznych podczas ich obróbki, jest też niski stopień wyczerpania stosowanych do wyprawy środków chemicznych. W celu zapewnienia pełnej penetracji skóry i przereagowania z kolagenem, chemikalia używane są w nadmiarze. Typowy proces prowadzony w bębnie garbarskim charakteryzuje duże zużycie wody oraz

---

<sup>1</sup> Zakład Produktów Naftowych, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Politechnika Radomska, e-mail: stawarz@pr.radom.pl

środków chemicznych [4]. Z tego względu ścieki garbarskie zawierają wysoki ładunek zanieczyszczeń chemicznych, zmienione białko oraz nieorganiczne substancje trujące [5].

Ścieki te są oczyszczane głównie metodami mechaniczno-chemicznymi. Ten sposób oczyszczania pozwala na zredukowanie stężenia zanieczyszczeń do wymaganego poziomu, ale jednocześnie prowadzi do wytworzenia dużych ilości niebezpiecznych osadów ściekowych, których utylizacja, podobnie jak w przypadku stałych odpadów, jest dość kosztowna [6].

Ścieki garbarskie są na tyle uciążliwe, że ich oczyszczenie do poziomu obowiązujących wymagań jest w praktyce bardzo trudne [9]. Wielu garbarnia tylko podczyszcza chemicznie ścieki [10]. Zawartość toksycznych związków w ściekach garbarskich, nawet podczyszczonych chemicznie, wielokrotnie przekracza ich zawartość w ściekach komunalnych i jest nadal znacznie większa od wymaganych w Rozporządzeniu MOŚ [11]. W celu osiągnięcia zdecydowanej poprawy konieczne jest podejmowanie zapobiegawczych działań na poziomie technologicznych procesów jednostkowych oraz unowocześnianie metod biologicznego oczyszczania [7].

Jednym ze sposobów wspomagania biologicznego procesów oczyszczania ścieków garbarskich jest stosowanie biopreparatów. Stanowią one naturalne układy zawierające wyselekcjonowane szczepy bakterii i enzymy, substancje pokarmowe oraz nośnik, które służą do wspomagania biodegradacji substancji organicznych oraz przemian związków nieorganicznych. Według informacji podawanych przez producentów są to środki nietoksyczne dla ludzi, zwierząt i roślin. Nie powodują korozji metali oraz nie niszczą tworzyw sztucznych i ceramiki. Biopreparaty są bezpieczne w stosowaniu, gdyż wspomagają procesy naturalne, do których są genetycznie przystosowane oraz nie zawierają mikroorganizmów modyfikowanych genetycznie. Stanowią one narzędzie likwidujące wiele problemów związanych z usuwaniem uciążliwych substancji ze ścieków [13–18].

Ogólnie dostępne biopreparaty znalazły zastosowanie w przydomowych oraz komunalnych oczyszczalniach. Ze względu na inny charakter ścieków garbarskich nie znane są jednak efekty redukcji zanieczyszczeń powstałych w trakcie wyprawy skór. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących zastosowania biopreparatu do wspomagania procesów biologicznych oczyszczania ścieków garbarskich metodą osadu czynnego.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały i metodyka badań

Ścieki z Zakładów Garbarskich „MALTAN” w Zwoleniu oczyszczono metodą mechaniczną przez wydzielenie grubych części za pomocą krat i sit. Ścieki te zostały uśrednione przez wymieszanie wszystkich kąpielii, a następnie poddane koagulacji za pomocą siarczanu (VI) żelaza (II) (produkt odpadowy z Huty Sendzimir) i mleka wapiennego oraz sedymentacji. Czynności te zostały przeprowadzone w przyzakła-

dowej oczyszczalni. Oczyszczone ścieki kierowano do komory z osadem czynnym i stanowiły materiał badawczy.

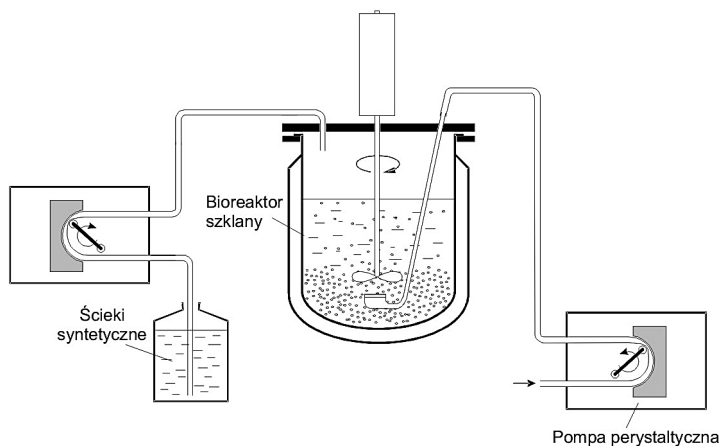
Osad czynny do badań pobrano z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych i Przemysłowych w Lesiowie k/Radomia. Biopreparat A, którym zostały zaszczepione kolejne komory, jest szczepionką bakteryjną pozwalającą utrzymać wysoką efektywność rozkładu składników organicznych w ściekach, mimo występowania w nich związków trudno rozkładalnych i hamujących biodegradację. Zawiera on enzymy, bakterie, substancje pożywkujące, aktywatory biologiczne, nośniki mineralne o rozwiniętej powierzchni i substancje stabilizujące.

### **Adaptacja osadu czynnego**

Komorę reakcji, którą stanowił bioreaktor Biostat-B (B. Baun, Niemcy) o pojemności czynnej  $3 \text{ dm}^3$ , zaszczepiono w  $1/3$  objętości osadem czynnym, pobranym z oczyszczalni ścieków i dodano do objętości  $3 \text{ dm}^3$  rozcieńczone wodą destylowaną, w stosunku 1:5, ścieki garbarskie po chemicznej koagulacji [19]. Całość mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego i napowietrzano przy użyciu pompki perystaltycznej. Zawartość tlenu w bioreaktorze utrzymywano na poziomie  $3 - 4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  [20]. Codziennie z komory napowietrzania, po półgodzinnej sedymentacji osadu czynnego, odprowadzano ciecz nadosadową, zawierającą produkty przemiany materii mikroorganizmów. Następnie wprowadzano ścieki garbarskie chemicznie oczyszczone, całość mieszając i napowietrzając. W czwartym tygodniu adaptacji osadu czynnego, dodawano ścieki garbarskie rozcieńczone w stosunku 1:2, natomiast w siódmym tygodniu wprowadzano już ścieki nierozcieńczone. Osad czynny pochodzący z komunalnej oczyszczalni ścieków adaptowano do warunków doświadczenia przez 9 tygodni. Po upływie trzech tygodni zwiększano stężenie dodawanego ścieku. Po wyhodowaniu odpowiedniej ilości osadu czynnego przystąpiono do właściwego eksperymentu.

### **Biologiczne oczyszczanie ścieków garbarskich osadem czynnym wspomaganym dodatkiem biopreparatu**

Do poszczególnych bioreaktorów wprowadzono zaadaptowany osad czynny w ilości  $1/3$  objętości komory i dodano odpowiednie ilości biopreparatu (tab. 1). Badania prowadzono w temperaturze pokojowej ( $20-22 \text{ }^\circ\text{C}$ ), w sześciu bioreaktorach o pojemności czynnej  $3 \text{ dm}^3$ , ze stałym natężeniem dopływu ścieków garbarskich chemicznie oczyszczonych wynoszącym  $6,5 \text{ cm}^3/\text{h}$ , zawartości tlenu w komorze  $3 - 4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . W komorach utrzymywano pH na poziomie  $7,5 - 8,5$  [21]. Schemat pracy bioreaktora przedstawiono na rysunku 1. Zawartość komór, po 48 godzinnej pracy, poddawano jednogodzinnej sedymentacji, po czym pobierano  $300 \text{ cm}^3$  cieczy nadosadowej i analizowano fizykochemicznie. Doświadczenia prowadzono przez 21 dni, dodając co 7 dni do danej komory napowietrzania kolejną porcję biopreparatu (np. do komory II  $0,025 \text{ g}/\text{dm}^3$  biopreparatu, zaś do komory III  $0,05 \text{ g}/\text{dm}^3$  itd.). Skład poszczególnych komór z hodowlą osadu czynnego przedstawiono w tabeli 1.



**Rys. 1.** Schemat aparatury badawczej  
**Fig. 1.** The scheme of testing equipment

**Tabela 1.** Zawartość sześciu modelowych bioreaktorów  
**Table 1.** The content of six model bioreactors

Komora 1	ścieki garbarskie chemicznie oczyszczone + osad czynny	bez dodatku biopreparatu (próba kontrolna)
Komora 2		+ 0,025 mg/dm <sup>3</sup> biopreparatu
Komora 3		+ 0,05 mg/dm <sup>3</sup> biopreparatu
Komora 4		+ 0,1 mg/dm <sup>3</sup> biopreparatu
Komora 5		+ 0,15 mg/dm <sup>3</sup> biopreparatu
Komora 6		+ 0,2 mg/dm <sup>3</sup> biopreparatu

Efektywność oczyszczania ścieków garbarskich kontrolowano poprzez wykonywanie następujących oznaczeń: ChZT (PN – ISO 15705:2005), BZT<sub>5</sub> (PN – EN 1899 – 2:2002), azot ogólny (PN – 73/C – 04540/00), indeks osadu czynnego (PN – 75/C – 04616/03). Wpływ wzrastających stężeń biopreparatu na organizmy osadu czynnego oznaczano codziennie mikroskopowo (PB/PB – 02/wyd. 01 z dnia 12.08.2008). Analizę mikroskopową wykonywano także w oparciu o klucz Berge’ya [22, 23]. Kontrolowano również podstawowe parametry: temperaturę i stężenie tlenu w poszczególnych komorach za pomocą tlenomierza CO-411 (ELMETRON, Zabrze) oraz pH przy użyciu pH – metru CP – 551 (ELMETRON, Zabrze).

## OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki analiz uśrednionych ścieków garbarskich chemicznie oczyszczonych przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Fyzykochemiczna charakterystyka uśrednionych ścieków garbarskich chemicznie oczyszczonych**Table 2.** Physico-chemical characterization of chemically purified tanning sewage

Parametr	Wartość
Temperatura	20°C
pH	9,4
Azot ogólny Kjeldahla	401 mgN <sub>og.</sub> /dm <sup>3</sup>
Azot amonowy	260 mgN <sub>NH4</sub> /dm <sup>3</sup>
Siarczany	3400 mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>
Siarczki	<1 mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>
ChZT	1120 mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
BZT <sub>5</sub>	528 mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
Chlorki	4210 mg Cl <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>
Chrom	brak

W świetle aktów prawnych ścieki z przemysłu garbarskiego należy zdefiniować, jako ścieki przemysłowe inne niż biologicznie rozkładalne, mogące zawierać substancje szczególnie szkodliwe, jak też, w niektórych przypadkach, jako ścieki o zawartości sumy chlorków i siarczanów powyżej 1500 mg/dm<sup>3</sup> [24].

Z uwagi na różnorodność substancji występujących w ściekach garbarskich, bardzo często napotyka się na trudności w ich oczyszczaniu. Biologiczne oczyszczanie ścieków przebiega w sposób prawidłowy, wtedy, gdy zawierają one składniki niezbędne do życia mikroorganizmów osadu czynnego i nie zawierają substancji szkodliwych bądź trucizn metabolicznych. W przypadku ścieków garbarskich warunki te znacznie odbiegają od optymalnych, a wiele substancji wywiera działanie szkodliwe, a nawet toksyczne. Pierwszym zagrożeniem dla biocenozy osadu czynnego są chlorki (tab. 2). Duże ich stężenia zubożają skład gatunkowy i rodzajowy biocenozy. Według Stasiaka [25] powodują one zmniejszenie ilości gatunków pierwotniaków, a w efekcie końcowym wpływają na zmianę kształtu i postać kłaczków osadu. Powoduje to również utrudnienie w eksploatacji oczyszczalni i obniża efekty oczyszczania, ze względu na złą sedymentację i wypływ jego z osadników wtórnych wraz z oczyszczonymi ściekami. Badania prowadzone przez Mazura [26] donoszą, że stężenie w wodzie NaCl równe 4000 mg/dm<sup>3</sup> wywołało w około 18% śmiertelność *Daphnia magna*, natomiast już zawartość NaCl o stężeniu 4800 mg/dm<sup>3</sup> spowodowało w około 78% śmierć tych osobników. W ściekach garbarskich wartości te średnio wyniosły 4200 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (tab. 2). Dodatek biopreparatu korzystnie wpływał na żywotność osadu, dzięki czemu nawet tak wysokie stężenia chlorków nie spowodowały gwałtownego obumierania mikroorganizmów (tab. 3). Drugim szkodliwym czynnikiem powodującym zmniejszenie efektywności biologicznego oczyszczania ścieków garbarskich jest niekorzystne oddziaływanie różnych form azotu na osad czynny. Na

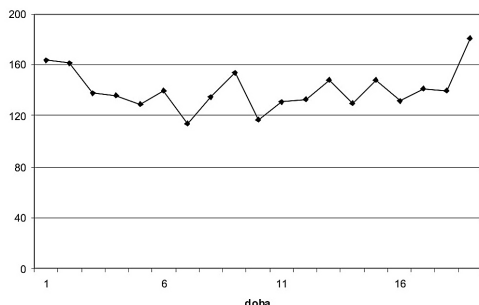
podstawie badań przeprowadzonych przez Felicjaniak i Kosińską [27] stwierdzono, że proces nitryfikacji związków amonowych zawartych w ściekach garbarskich nie przebiega efektywnie i stabilnie. Często to dotyczy utleniania azotu do azotynów, a nawet proces ten jest całkowicie zahamowany. Przyczyną trudności w osiągnięciu zadawalającego efektu nitryfikacji są duże stężenia azotu amonowego w ściekach garbarskich sięgające często aż  $260 \text{ mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$  (tab. 2). Badania prowadzone przez Felicjaniak i Kosińską [27] wykazały, że dla osiągnięcia zadawalającego efektu nitryfikacji, ścieki garbarskie nie powinny zawierać więcej niż  $50 \text{ mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$ . Należy zatem pamiętać, że maksymalny rozwój bakterii nitryfikacyjnych zachodzi w środowisku zawierającym  $7 \text{ mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$  [28]. Zgodnie z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. stężenie azotu ogólnego przy wprowadzaniu oczyszczonych ścieków przemysłowych do wód lub gruntu nie powinno przekroczyć  $30 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

Wykorzystany do badań ściek garbarski zawierał bardzo małą ilość siarczków ( $<1 \text{ mg S}^2/\text{dm}^3$ ), co nie miało negatywnego skutku na pracę osadu czynnego.

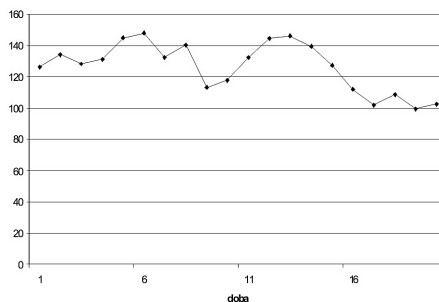
### **Zmiany indeksu osadu czynnego z dodatkiem biopreparatu A, $\text{cm}^3/\text{g}$**

Parametrem osadu czynnego charakteryzującym jego zdolność do sedymentacji jest indeks osadu IO ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), wyznaczany jako objętość osadu po półgodzinnym opadaniu. Wartość ta przeliczana jest na jednostkę suchej masy osadu. Przyjmuje się, że im większy indeks osadu tym gorzej ulega on sedymentacji [29]. Wartość indeksu osadu czynnego do  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ , świadczy o prawidłowej jego pracy, zaś mieszczący się w przedziale od  $100$  do  $200 \text{ cm}^3/\text{g}$  wskazuje na umiarkowane puchnięcie, a powyżej  $200 \text{ cm}^3/\text{g}$  może świadczyć już o jego ostrym puchnięciu [30]. Na wykresie 1 przedstawiono wyniki zmian indeksu osadu czynnego z poszczególnych komór, z których wynika, że największe wartości, mieszczące się w przedziale od  $120$  aż do  $300 \text{ cm}^3/\text{g}$  uzyskano dla komory drugiej z dodatkiem  $0,025 \text{ mg}/\text{dm}^3$  biopreparatu. W przypadku komory trzeciej, wspomaganej większą ilością biopreparatu ( $0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ), również wartości indeksów osadu czynnego utrzymywały się na wysokim poziomie, szczególnie w 4, 6 i 9 dobie prowadzonego procesu, po czym zaobserwowano tendencję spadkową. Znacznie niższe wartości indeksów osadu czynnego otrzymano już dla komory czwartej, mieszczące się w pierwszych dwóch tygodniach w przedziale  $125 - 140 \text{ cm}^3/\text{g}$ , zaś w trzecim tygodniu prowadzonych badań nastąpił spadek tych wartości do poziomu  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Podobne wyniki uzyskano dla komory piątej, w granicach  $80 - 140 \text{ cm}^3/\text{g}$  (rys. 1). Natomiast najniższe wartości badanego parametru zanotowano dla komory szóstej, w pierwszym tygodniu prowadzonych badań, wartości indeksów osadu czynnego podlegały znacznym wahaniom, po czym nastąpił gwałtowny spadek ich wartości i utrzymywały się na niskim poziomie (około  $25 \text{ cm}^3/\text{g}$  w drugim tygodniu i  $15 \text{ cm}^3/\text{g}$  w trzecim tygodniu). Dla próby kontrolnej, bez dodatku biopreparatu, wartości indeksów osadu czynnego ulegały wahaniom i mieściły się w przedziale  $120 - 180 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

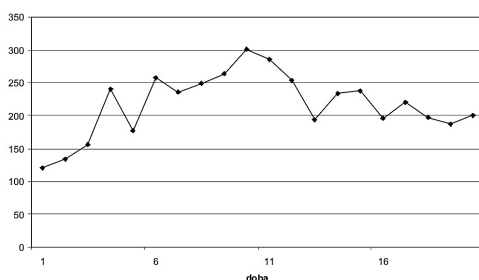
Komora 1



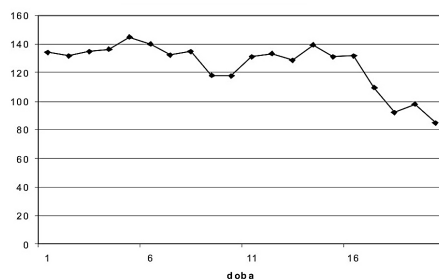
Komora 4



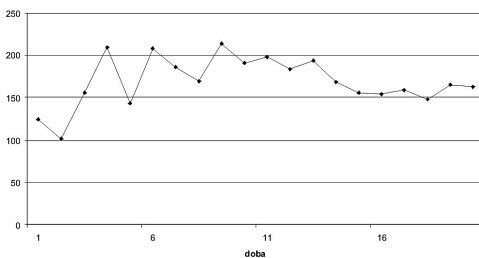
Komora 2



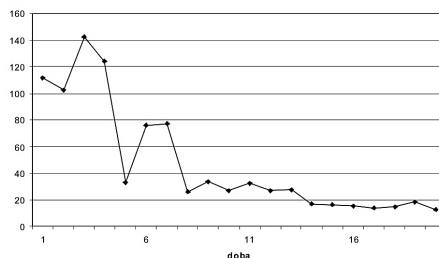
Komora 5



Komora 3



Komora 6



**Rys. 2.** Zależność indeksu osadu czynnego w funkcji czasu dla poszczególnych bioreaktorów  
**Fig. 2.** The relationship between activated sludge index and time for individual bioreactor

### Mikroskopowa ocena osadu czynnego dla prób zawierających wzrastające stężenia biopreparatu A

Osad czynny w komorze drugiej zawierał bardzo małą liczbę orzęsków, zaś dużą ilość wiciowców (*Synura uvella*, *Euglena viridis*, *Codonosiga botrytis*) i ameb (*Amoeba proteus*, *Arcella vulgaris*, *Diffugia oblonga*). Kłaczki były koloru jasno-brązowego, poprzerastane licznymi nitkami grzybowymi. Zaobserwowano masowy rozwój bakterii nitkowatych, głównie *Sphaerotilus natans*, co mogło być przyczyną nadmiernego pęcznienia osadu. Skład gatunkowy mikroflory w analizowanym osadzie czynnym, w komorach 3–5, był zróżnicowany. Stwierdzano bakterie z rodzaju *Bacillus*, *Achromobacter*, *Pseudomonas putida* i *Pseudomonas fluorescences*. W osadzie

czynnym jednak dominowały bakterie z rodzaju *Alcaligenes* i *Flavobacterium*, co było potwierdzeniem, że ścieki zawierały duże ilości białek i produktów ich hydrolizy. Obecność licznych wiciowców, przede wszystkim: *Euglena viridis* i *Codonosiga botrytis* oraz grzybów: *Fusarium avenaceum*, *Sclerotinia fructigenia*, *Trichoderma viride*, a mała ilość orzęsków osiadłych: *Opercularia articulata*, *Vorticella convalaria* i orzęsków wolnopływających: *Aspidisca costata*, *Oxytricha ludibunda*, *Spirostomum ambiguum*, może świadczyć o średnim stanie osadu.

Według Drzewickiego [31] zbiorowiska mikrofauny skomponowane z: orzęsków pelzających i osiadłych z szerokim peristomem, korzenionózek domkowych, wrotków i nicieni, wskazują, że osad czynny jest zdrowy, dostatecznie natleniony, dobrze sflokuowany, niskoobciążony, aktywny i zapewnia wysoką jakość oczyszczonych ścieków. Natomiast zbiorowiska mikrofauny reprezentowane przez małe wiciowce i orzęski osiadłe z wąskim peristomem, świadczą o niedostatecznej pracy osadu czynnego, przede wszystkim wskazują na wysokie: obciążenie osadu czynnego, stężenie amoniaku i zawiesiny w ściekach oczyszczonych oraz niskie stężenie tlenu, dużą koncentrację bakterii zdyspergowanych i słabą nityfikację [32].

W komorze szóstej, skład mikroflory był podobny, ale w osadzie czynnym pojawiły się masowo wrotki, które mogły się przyczynić do ubytku biomasy osadu czynnego. Kłaczki, podobnie jak w innych wariantach prowadzonych badań, były jasno-brązowe i małych rozmiarów. Nastąpił gwałtowny spadek bakterii nitkowatych, aż do całkowitego ich zaniku. Natomiast dla próby kontrolnej, przebiegającej bez dodatku biopreparatów, skład biocenozy był podobny. Dość licznie występowały bakterie spiralne i nitkowate oraz wiciowce. Spośród mikroorganizmów należących do przedstawicieli orzęsków wolnopływających najwięcej obserwowano *Aspidisca costata* i *Spirostomum ambiguum*. Natomiast sporadycznie występowały wiciowce roślinne, takie jak: *Euglena viridis* i *Synura uvella*. Ogólną charakterystykę osadu czynnego, wykonaną w 21 dobie prowadzonych badań, dla poszczególnych prób, przedstawiono w tabeli 3.

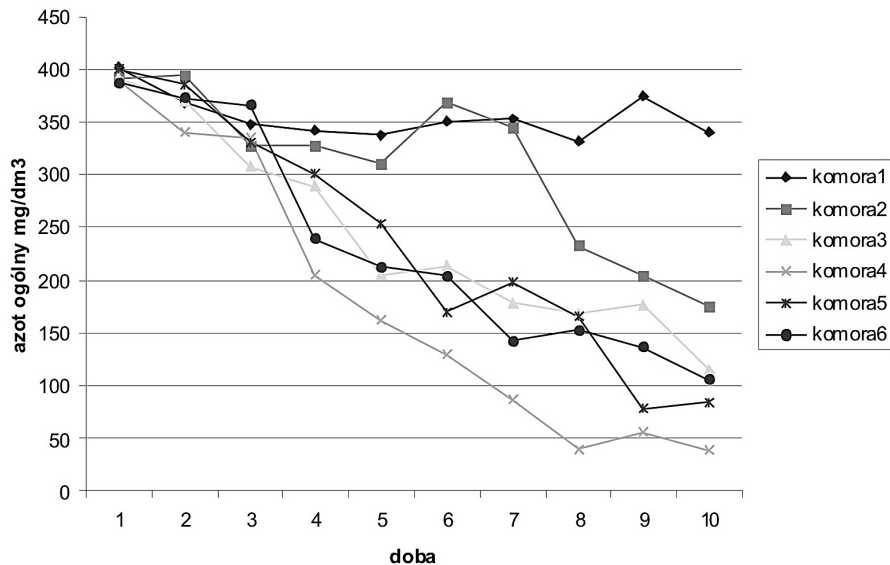
### **Zmiany zawartości azotu ogólnego, ChZT i BZT<sub>5</sub> w procesie oczyszczania ścieków garbarskich metodą osadu czynnego z dodatkiem biopreparatu A**

Z danych wykresu 3 wynika, że redukcja azotu ogólnego dla komory czwartej (0,1 mg/dm<sup>3</sup> biopreparatu A) z 400 do 40 mg/dm<sup>3</sup> w największym stopniu występowała w dwudziestej dobie prowadzonego procesu. Podobne wyniki otrzymano prowadząc badania w komorze 3, 5 i 6, gdzie ilość azotu ogólnego po 20 dobach zmniejszyła się z 400 do około 130 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast redukcja tego parametru występowała już w mniejszym stopniu w komorze 2, w której zanotowano nawet wzrost wartości azotu ogólnego w szóstej dobie, po czym w kolejnych dniach następował spadek tego parametru. W przypadku próby kontrolnej była najmniejsza redukcja azotu ogólnego (około 50 mg/dm<sup>3</sup>) i wartość jego utrzymywała się prawie na stałym poziomie 350 mg/dm<sup>3</sup>.



**Tabela 3.** Analiza mikroskopowa osadu czynnego  
**Table 3.** The microscopic analysis of activated sludge

Oznaczenia osadu czynnego	Ilość dodanego biopreparatu do osadu czynnego, g/dm <sup>3</sup>					
	0 kontrola	0,025	0,05	0,1	0,15	0,2
Barwa	jasno-brązowa	jasno-brązowa	jasno-brązowa	jasno-brązowa	jasno-brązowa	jasno-brązowa
Struktura	gąbczasta	gąbczasta i luźna	otwarta i nieregularna	otwarta, luźna i nieregularna	otwarta i nieregularna	zwarta i regularna
Kształt	rozgałęziony nielicznie płatowaty	rozgałęziony i płatowaty	rozgałęziony gwiazdzisty	rozgałęziony gwiazdzisty i płatowaty	rozgałęziony i płatowaty	nierozgałęziony i punktowy
Wielkość kłaczek [μm]	90	250	100	70	80	30
Organizmy roślinne i zwierzęce	nielicznie	nielicznie	dość licznie	dość licznie	dość licznie	bardzo licznie
Wiciowce bakterie spiralne i nitkowate	dość licznie	masowo	dość licznie	dość licznie	dość licznie	nielicznie
Bakterie właściwe swobodnie pływające [cfu/cm <sup>3</sup> ]	1,7x10 <sup>5</sup>	3,5x10 <sup>6</sup>	9,0x10 <sup>7</sup>	1,2x10 <sup>9</sup>	2,7x10 <sup>8</sup>	1,1x10 <sup>9</sup>

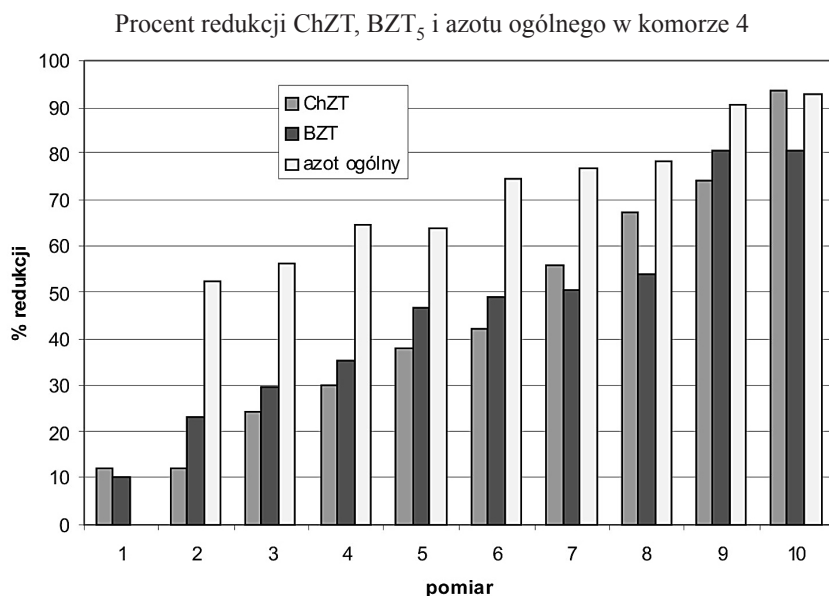


**Rys. 3.** Redukcja azotu ogólnego w procesie oczyszczania ścieków garbarskich metodą osadu z dodatkiem biopreparatu A

**Fig. 3.** The reduction of total nitrogen content in purification process of tanning sewage using active sludge method with biocomponent A

Proces oczyszczania ścieków garbarskich metodą osadu czynnego przy użyciu biopreparatu A również kontrolowano w oparciu o analizy ChZT i BZT<sub>5</sub>, które wykonywano co drugą dobę (tabela 4).

Z danych tabeli 4 wynika, że dodatek biopreparatu do komory osadu czynnego wpływa korzystnie na pracę osadu czynnego, powodując znaczną redukcję wartości ChZT i BZT<sub>5</sub> w odniesieniu do próby kontrolnej prowadzonej bez biopreparatu. Największy ubytek zanieczyszczeń uzyskano po 14 dobach dla komory 2, 3 i 4. Natomiast zastosowane większe dawki biopreparatu (0,2 i 0,25 mg/dm<sup>3</sup>) w komorze 5 i 6 spowodowały również redukcję badanych parametrów, ale już w znacznie mniejszym stopniu niż w komorze 2, 3 i 4. Najwyższą redukcję analizowanych zanieczyszczeń otrzymano jednak dla komory czwartej po 20 dobach prowadzonego procesu. W przypadku tego wariantu prowadzonego eksperymentu, uzyskano w dość wysokim stopniu redukcję azotu ogólnego i ChZT (powyżej 90%), a redukcja BZT<sub>5</sub> nastąpiła w mniejszym stopniu i wynosiła 80% (rys. 4). Według Komorowskiej-Kaufman, Majcherek [33] można osiągnąć nawet mniejsze stężenie azotu ogólnego, równe 15 mg/dm<sup>3</sup>, gdy wartości stosunku ChZT/N<sub>og.</sub> są wyższe od 5,88 w okresie letnim, zaś zimą 6,13. Wyniki uzyskane dla komory czwartej są zadawalające i ich średnia wartość wynosi 6,02. Natomiast stosunek BZT<sub>5</sub>/N<sub>og.</sub> w badaniach własnych (komora 4) wyniósł 3,5, czyli jest wyższy od zalecanego 4,0, który zapewnia stabilne i skuteczne usuwanie azotu [34].



**Rys. 4.** Redukcja zanieczyszczeń w procesie oczyszczania ścieków garbarskich metodą osadu czynnego z dodatkiem 0,1 mg/dm<sup>3</sup> biopreparatu A

**Fig. 4.** Polluting reduction during the activated sludge purification process with 0,1 mg/dm<sup>3</sup> biocomponent A loading

**Tabela 4.** Redukcja wartości ChZT i BZT<sub>5</sub> w procesie oczyszczania ścieków garbarskich metodą osadu czynnego z dodatkiem biopreparatu A  
**Table 4.** The reduction of chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD) in purification process of tanning sewage using active sludge method with biocomponent A

Doba	Komora 1		Komora 2		Komora 3		Komora 4		Komora 5		Komora 6	
	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	BZT <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	BZT <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	BZT <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	BZT <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	BZT <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	BZT <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
0	980	519	1012	465	998	444	994	502	950	502	1100	512
2	903	461	906	403	904	385	901	468	941	468	999	463
4	884	443	877	387	876	354	881	403	899	403	989	433
6	868	390	658	367	756	290	777	359	887	359	886	347
8	793	287	623	311	434	194	628	276	724	276	727	316
10	765	265	566	295	541	105	567	199	667	199	613	299
12	612	237	434	245	454	97	436	143	535	143	535	241
14	668	212	324	113	313	64	312	100	512	100	412	202
16	654	210	267	89	205	65	245	92	447	92	343	194
18	516	213	181	67	191	55	114	77	334	77	314	187
20	508	225	142	63	163	54	85	51	285	76	297	146

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Biopreparaty coraz częściej stosowane są w miejskich oczyszczalniach ścieków, do uzdatniania wody pitnej, a także oczyszczania ścieków w oczyszczalniach przydomowych czy szambach. W pracy określono efektywność oczyszczania ścieków garbarskich przy użyciu biopreparatu A, stosując różne jego dawki.

W trakcie badań zaobserwowano pewną tendencję, że wraz ze wzrostem wielkości kłaczków osadu czynnego odnotowano większe wartości indeksu. W pierwszych dwóch tygodniach, przy udziale biopreparatu 0,025 i 0,05 cm<sup>3</sup>/g (komora 2 i 3), osad zawierał kłaczkę dobrze sedymentujące oraz lekkie, zawieszony w cieczy nadosadowej, po czym odnotowano zmniejszenie średniej wielkości kłaczków i spadek wartości indeksu osadu czynnego. Z przeprowadzonych badań wynika, że dodatek biopreparatu do komory osadu czynnego wpływa korzystnie na redukcję zawartości azotu ogólnego, ChZT oraz BZT<sub>5</sub>. Największą redukcję analizowanych parametrów stwierdzono w komorze 4 z dodatkiem 0,1 mg/dm<sup>3</sup> biopreparatu. Wyższe dawki preparatu nie zwiększały znacząco efektywności oczyszczania ścieków. Ze względu na różnorodny skład ścieków garbarskich należy dokonywać doboru dawki biopreparatu, w przeliczeniu na 1 m<sup>3</sup> ścieków, indywidualnie dla każdej oczyszczalni.

## LITERATURA

1. Religa P., Gierycz P. 2010. Układy membranowe do oczyszczania toksycznych ścieków garbarskich. *Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra*, 10, 33–37.
2. Religa P., Żarłok J., Sobczak A., Gierycz P., Cichy M.J. 2009. Perspektywy wdrażania czystych technologii w polskich garbarniach, cz. I. *Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra*, 12, 38–40.
3. Klepaczewski K. 2007. Źródła substancji rozpuszczonych w ściekach garbarskich oraz ocena możliwości ich ograniczenia. *Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra*, 11, 25–26.
4. Gierycz P., Kluziński W., Świetlik R. 2010. Zastosowanie separacji membranowej do regeneracji wyczerpanych kąpieli garbarskich. *Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra*, 7–8, 55–57.
5. Reemtsma T., Jekel M. 1997. Dissolved organics in tannery wastewater and their alternation by a combined anaerobic and aerobic treatment. *Water Resources*, 31, 1035–1046.
6. Religa P., Żarłok J., Sobczak A., Gierycz P., Cichy M.J. 2010. Perspektywy wdrażania czystych technologii w polskich garbarniach, cz. II. *Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra*, 1, 31–33.
7. Felicjaniak B., Przybiński J. 2003. Oczyszczanie ścieków garbarskich w sekwencyjnych reaktorach biologicznych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 5, 180–184.
8. Jochimsen J.C., Schenk H., Jekrl M.R., Hagemann W. 1997. Combined oxidative and biological treatment streams of tannery wastewater, *Water Science Technology*, 36, 209–216.
9. Urbaniak M. 2002. Analiza możliwości technologicznych i organizacyjnych ograniczenia uciążliwości odpadów, osadów i ścieków z garbarni. *Przegląd Skórzany*, 6, 16–24.
10. Song Z., Williams C.J., Edyvean R.G.J. 2004. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 164, 249–259.

11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 28.01.2009 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. z dn. 19.02.2009. 27.169).
12. Kiepuski J. 2000. Efekty zastosowania kultur bakteryjnych do rozkładu ropopochodnych w istniejących układach środowiskowych. *Inżynieria Ekologiczna*, 2, 97–101.
13. Bućko J. 2000. Oczyszczanie ścieków w Rafinerii Nafty Jedlicze S.A., Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, *Inżynieria Ekologiczna*, 2, 89–96.
14. Buraczewski G. 1997. Zastosowanie biopreparatu bakteryjnego BIO-TRET GTS (LBC) dla poprawy efektywności oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego w warunkach przeciążenia substratowego. *Mat. II Sympozjum Naukowego „Zastosowanie biopreparatów bakteryjnych do oczyszczania wody, ścieków i gruntu”*. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Płock.
15. Dusza P., Trojanowicz K. 2000. Doświadczenia z eksploatacji biologicznej oczyszczalni ścieków Rafinerii Nafty Glimar S.A. *Inżynieria Ekologiczna*, 2, 102–110.
16. Matysiak E. 1997. Zastosowanie biopreparatów do procesów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów. *Mat. II Sympozjum Naukowego „Zastosowanie biopreparatów bakteryjnych do oczyszczania wody, ścieków i gruntu”*. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Płock.
17. Piechowiak K., Minta M. 2000. *Biologiczne metody oczyszczania wód i gruntów*. Ekopartner, 1.
18. Piekarska K. 2000. *Możliwości biologicznego oczyszczania ścieków z produktów naftowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
19. Mendrycka M., Mierzejewski J., Lidacki A. 2001. Wpływ ścieków garbarskich na żywotność wybranych bakterii osadu czynnego. *Roczn. PZH*, 52, 1, 19–24.
20. Hul M., Drzewicki A. 2001. Wpływ intensywności napowietrzania na biocenozę i funkcjonowanie osadu czynnego. *Biotechnologia*, 4, 55, 189–202.
21. Kośna Z., Perkowski S. 1967. Sposób biologicznego oczyszczania ścieków garbarskich metodą osadu czynnego. Patent Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź, 53862.
22. Kańska Z., Grabińska-Łoniewska A., Łebkowska M., Rzechowska E. 1998. *Ćwiczenia laboratoryjne z biologii sanitarnej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
23. Eikelboom D.H., van Buijsen H.J.J. 1999. *Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego*. Wydawnictwo Seidel – Przywecki sp. z o.o.
24. Galeja K. 2006. Podstawowe zasady prawne gospodarowania ściekami przemysłowymi, cz. I. Wprowadzanie ścieków przemysłowych do wód. *Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra*, 11, 34–36.
25. Stasiak M. 1975. Wpływ substancji mineralnych i organicznych na procesy biologicznego oczyszczania ścieków, *Wodociągi i Kanalizacja*, 5, 277, Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
26. Mazur R. 2007. *Monitoring wybranych zanieczyszczeń wód przy zastosowaniu nowych kryteriów ekotoksykologicznych*. Rozprawa doktorska. AGH im. S. Staszica w Krakowie, Kraków, 102–103.
27. Felicjaniak B., Kosińska K. 2003. *Możliwości realizacji nowoczesnej koncepcji ochrony środowiska w przemyśle garbarskim*. *Przegląd Skórzany*, 3, 16–23.
28. Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L. 1992. *Usuwanie związków biogenych ze ścieków miejskich*. Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa.
29. Bartkiewicz B. 2008. *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. PWN, Warszawa.

30. Kamińska A. 2009. Zwalczanie bakterii nitkowatych. Woda i ścieki. Agro Przemysł, 2, 50–53.
31. Drzewicki A. 2010. Biotyczny Indeks Osadu Czynnego w praktyce monitoringu oczyszczania ścieków, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 7–8, 42–44.
32. Zhou K., Xu M., Dai J., Cao H. 2006. The microfauna communities and operational monitoring an activated sludge plant in China. Eur. J. Protistol., 42, 291–295.
33. Komorowska-Kauffman M., Majcherek H., Wpływ mechanicznego oczyszczania ścieków na biologiczne usuwanie azotu. Mat. Międzynarodowej Konferencji IWA „Usuwanie związków biogenych ze ścieków i wód poosadowych”, Kraków, 19–21 wrzesień, 2005.
34. Krzanowski S., Wałęga A. 2007. Wpływ właściwości fizykochemicznych ścieków z przemysłu cukierniczego na aktywność osadu czynnego i efektywność usuwania związków azotu, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 1, 163–178.

#### **POSSIBILITIES OF APPLICATIONS OF BIOCOMPONENT FOR BIOLOGICAL PROCESSES OF TANNING SEWAGE BY ACTIVATED SLUDGE-AIDED METHOD**

**Summary.** Results concerning processing of treatment tanning sewage by using the activated sludge method with use biocomponent as functionalizing agent for it in sewage treatment plant were presented. An addition of biocomponent to activated sludge bioreactor at amount of  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  considerably reduces such parameters as: total nitrogen number, COD (chemical oxygen demand),  $\text{BOD}_5$  (biological oxygen demand). A bigger doses of biocomponent were not considerably influence on the treatment tanning sewage effectiveness.. For the sake of various compositions of tanning sewage as a consequence of using various technology for processing dressing leathers, the selection dose of biocomponent on  $1 \text{ m}^3$  tanning sewage ought to evaluate individually for each sewage treatment.

**Key words:** tanning sewage, activated sludge, biocomponent.