

ANALIZA FRAKCJI ChZT W PROCESACH MECHANICZNO-BIOLOGICZNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Joanna Smyk¹, Katarzyna Ignatowicz¹

¹ Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, e-mail: k.ignatowicz@pb.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem badań było wyznaczenie frakcji ChZT w ściekach surowych i ich zmian w ściekach po procesach oczyszczania. Badania prowadzono w oczyszczalni ścieków w Białymstoku o RLM>100000. W ściekach surowych w najwyższych stężeniach występowały frakcje w zawiesinie organicznej wolno biodegradowalnej X_s (303,7 mg O_2/l) oraz związki organiczne rozpuszczone łatwo biodegradowalne S_s (263 mg O_2/l). W niższych ilościach były frakcje nierozkładalne rozpuszczone i w zawiesinie S_1 (56 mg O_2/l) oraz X_1 (101,2 mg O_2/l). Prawie 80% ChZT całkowitego stanowiły frakcje biologicznie rozkładalne (S_s+X_s). W ściekach oczyszczonych w najwyższym stężeniu występowała frakcja rozpuszczona niebiodegradowalna S_1 (56 mg O_2/l). Przepływ ścieków przez elementy oczyszczalni spowodował całkowite usunięcie frakcji biologicznie rozkładalnej rozpuszczonej S_s . Ponad 94,5% ChZT całkowitego w ściekach oczyszczonych stanowiły frakcje biologicznie nierozkładalne (S_1+X_1). Ponadto na podstawie przeprowadzonej analizy badań stwierdzono następującą skuteczność usuwania zanieczyszczeń: BZT₅ – 99,4%, ChZT – 92,9%, azot ogólny – 93,4%, fosfor ogólny – 92%. Po oczyszczeniu ścieków azot amonowy został całkowicie usunięty natomiast stężenie azotanów wzrosło do 4,6 mgN/dm³.

Słowa kluczowe: oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, skuteczność usuwania zanieczyszczeń, frakcje ChZT, zanieczyszczenia biodegradowalne i niebiodegradowalne.

COD FRACTIONS IN THE PROCESS OF MECHANICAL-BIOLOGICAL TREATMENT SEWAGE

ABSTRACT

The aim of the research was to determine the COD fraction thereof in sewage and their changes in the effluent after further treatment processes. The study was conducted in a sewage treatment plant in Białystok (RLM> 100000). In sewage the highest concentrations occurred in the suspension of the organic fractions slowly biodegradable X_s (303.7 mg O_2/l) and dissolved organic compounds readily biodegradable S_s (263 mg O_2/l). The lower amounts were irreducible fractions dissolved in sewage and suspended S_1 (56 mg O_2/l) and X_1 (101.2 mg O_2/l). Almost 80% of the total COD fractions were biodegradable ($S_s + X_s$). In the treated wastewater soluble fraction S_1 -biodegradable (56 mg O_2/l) occurred in the highest concentration. The flow of wastewater by components of sewage treatment plant resulted the complete removal of biologically degradable fraction of dissolved S_s . More than 94.5% of the total COD in waste water purified fractions were biologically decomposable ($S_1 + X_1$). Moreover, based on the analysis of studies the following soil removal was found: BOD₅ – 99.4%, COD – 92.9%, total nitrogen – 93.4%, total phosphorus – 92%. After waste water treatment, ammonia nitrogen was completely removed while the nitrate concentration increased to 4.6 mg N/dm³.

Keywords: mechanical-biological treatment, soil removal, fractions of COD, biodegradable and non-biodegradable pollution.

WSTĘP

W sposób zbliżony biodegradowalność możemy ocenić na podstawie wartości ilorazu ChZT/BZT₅. Wysoka wartość >2,5 wskazuje na powolny rozkład i dużą zawartość substancji niebiode-

gradowalnych. Z kolei niski stosunek <1,8 wskazuje na podatność zanieczyszczeń na rozkład biologiczny. Jednak na podstawie tych wskaźników nie można wywnioskować jaki jest udział frakcji biologicznie rozkładalnej. Frakcjonowanie ChZT pozwala na zidentyfikowanie łatwo i trudno roz-

kładalnych frakcji ChZT, które można obliczać w sposób uproszczony wg zależności [Płuciennik-Koropczuk, 2009; Sadecka i in. 2011; Struk-Sokołowska, 2014; Zdebik, 2010]:

$$\text{ChZT} = S_s + S_I + X_s + X_I$$

gdzie: S_s – ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie łatwo rozkładalnych (COD reading biodegradable substrate),

S_I – ChZT rozpuszczonych związków biologicznie nierozkładalnych (COD soluble inert organics),

X_s – ChZT zawieszin organicznych biologicznie wolno rozkładalnych (COD slowly biodegradable substrates),

X_I – ChZT zawieszin organicznych biologicznie nierozkładalnych (COD inert particulate organics).

Frakcje biodegradowalne (S_s i X_s) mają główne znaczenie przy projektowaniu systemów biologicznego usuwania azotu i fosforu. Na frakcję rozpuszczoną (S_s) składają się substancje bezpośrednio przyswajane przez mikroorganizmy. Frakcja zawieszin (X_s) może zostać przekształcona w wyniku rozkładu na frakcję łatwo przyswajaną, jednak zanim zostanie wykorzystana przez mikroorganizmy wymaga rozłożenia przez enzymy zewnątrzkomórkowe. Frakcje niebiodegradowalne (S_I i X_I) nie podlegają zmianom. Frakcja nierozkładalna rozpuszczona (S_I) obecna w ściekach znajdzie się w odpływie i nie będzie podlegała usuwaniu w procesach biologicznych. Niekorzystny jest również udział frakcji nierozkładalnej w zawiesinie (X_I), ponieważ może pozostać w systemie poprzez wbudowywanie w biomasę mikroorganizmów, zwiększając jego masę. [Myszograj, 2005; Przywara, 2015; Zdebik, 20110] Podział frakcji ChZT przedstawiono na rysunku 1.

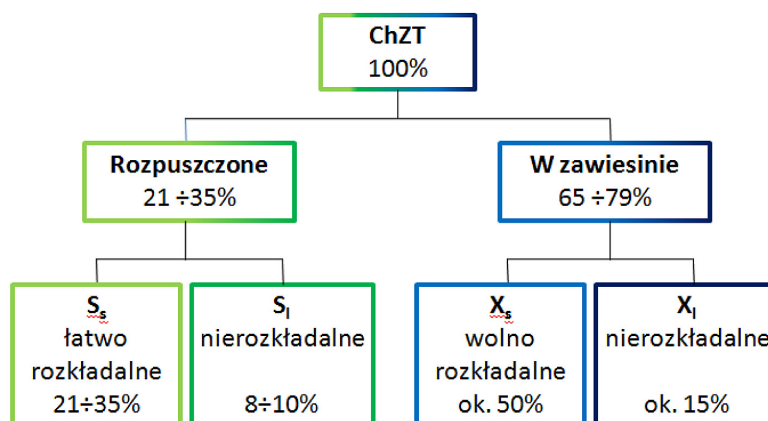
MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Celem badań było wyznaczenie frakcji ChZT w ściekach surowych i ich zmian po oczyszczeniu mechanicznym oraz biologicznym. Ponadto określono podatności ścieków na rozkład biologiczny oraz efektywność usuwania związków węgla, azotu i fosforu. W pracy dokonano analizy wyników badań jakościowych ścieków surowych i oczyszczonych.

Badania prowadzono w 2015 roku w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Białymstoku. Oczyszcza ona ścieki z ponad trzytysięcznej aglomeracji, a jej średnia przepustowość wynosi około 70 000 m³/d. Do oczyszczalni docierają ścieki komunalne i przemysłowe z miasta Białegostoku i z terenów przyległych, leżących w dorzeczu rzek Supraśl i Narew. Obszar, z którego dopływają ścieki, charakteryzuje się niskim stopniem uprzemysłowienia. Głównym źródłem zanieczyszczeń trafiających do kanalizacji są ścieki z terenu Białegostoku. Praca oczyszczalni oparta jest o technologię osadu czynnego przy założeniu obciążenia ładunkiem BZT₅ wynoszącym 53 000 kg O₂/d, ładunkiem zawiesziny 62 500 kg/d, usunięcia związków organicznych charakteryzowanych BZT₅ w 95%, zaś usunięcia zawiesziny w 85%.

W celu określenia składu ścieków pobrano próbki ścieków surowych, mechanicznie oczyszczonych oraz oczyszczonych. W pobranych próbkach każdorazowo oznaczano zgodnie z obowiązującą metodyką:

- ChZT_{Cr} – metodą dwuchromianową wg: PN-74/C-04578.03,
- BZT₅ – metodą manometryczną systemem OxiTop Standard,
- N-NH₄ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-ISO 7150-1:2002,



Rys. 1. Podział ChZT całkowitego w ściekach bytowo-gospodarczych na frakcje

- N-NO₃ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-82/C-04576/08,
- N ogólny – metodą spektrofotometryczną,
- P ogólny – metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006,
- Frakcje ChZT: S_s, S_p, X_s, X_i wyznaczono na podstawie wytycznych ATV-A 131 [Wytyczne ATV, 2000].

W celu określenia składu oczyszczanych ścieków surowych i sączonych oznaczono zgodnie z obowiązującą metodyką. Frakcje ChZT: S_s, S_p, X_s, X_i wyznaczono na podstawie wytycznych ATV-A 131. Stężenie organicznych zanieczyszczeń rozpuszczonych S_{ChZT} określono w ściekach surowych, jako ChZT ścieków.

W celu wyznaczenia frakcji rozpuszczonej biologicznie nierozkładalnej S_i (ChZT') próbkę ścieków przesączono przez bibułowy sączek twardy 0,45 μm, a następnie oznaczono ChZT ścieków. Frakcję biologicznie łatwo rozkładalną S_s wyznaczono jako różnicę ogólnej liczby zanieczyszczeń organicznych rozpuszczonych i zanieczyszczeń organicznych biologicznie nierozkładalnych S_i:

$$S_s = S_{ChZT} - S_p \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

W celu oznaczenia frakcji zawiesin organicznych wolno rozkładalnych X_s, wyznaczono doświadczalnie BZT₅ ścieków surowych nie sączonych, a następnie przyjmując szybkość biochemicznego rozkładu k₁ = 0,6 obliczono BZT całkowite (BZT_c):

$$BZT_c = BZT_5 / 0,6, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

Mając określoną wartość BZT_c oraz wartość rozpuszczonej frakcji biologicznie łatwo rozkładalnej S_s, frakcję zawiesin wolno rozkładalnych X_s wyznaczono z równania:

$$X_s = BZT_c - S_s, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

Całkowite stężenie substancji organicznych w zawieszinie określono korzystając z zależności podanej w normie ATV-131 [33]:

$$X_i = A \times X_{ChZT}, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

Przy czym, w zależności od rodzajów ścieków, lub też od czasu zatrzymania ścieków w osadniku wstępnym, wartość współczynnika A może zmieniać się od 0,2 do 0,35. Dla ścieków bytowo-gospodarczych przyjmuje się A = 0,25. Podstawiając do równania:

$$X_{ChZT} = X_s + X_i \text{ zależność } X_i = 0,25 \times X_{ChZT}$$

otrzymano:

$$X_{ChZT} = X_s / 0,75 \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

Frakcję zawiesin biologicznie nierozkładalnych X_i określono z różnicy parametrów X_{ChZT} i X_s:

$$X_i = X_{ChZT} - X_s, \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Uzyskane uśrednione wyniki badań zestawiono w tabeli 1 i 2. Stosunek ChZT do BZT₅ w ściekach surowych wynosi 1,73. Świadczy to o tym, iż mamy do czynienia ze ściekami łatwo biodegradowalnymi. Istotny jest fakt, że podczas mechanicznego oczyszczania usuwane jest tylko 14,3% z 588 mg O₂/dm³ zanieczyszczeń organicznych określanych jako ChZT oraz 11,8% z 340 mg O₂/dm³ jako BZT₅ (tab. 1). Zmniejsza to nieznacznie ilość substratu organicznego niezbędnego mikroorganizmom do prowadzenia procesu usuwania związków azotu. Całkowity efekt oczyszczania związków organicznych określanych BZT₅ wynosi 99,4%, natomiast ChZT 83,5%. Stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych wynosi 104 mg N/dm³, azotu amonowego 70,8 mg N/dm³, natomiast azotanów 2,6 mg N/dm³.

Tabela 1. Uśrednione wartości zanieczyszczeń w ściekach

Punkt pomiarowy	Ścieki surowe	Ścieki mechanicznie oczyszczone	Ścieki oczyszczone
Wskaźnik			
ChZT [mg O ₂ /l]	588	504	97
BZT ₅ [mg O ₂ /l]	340	300	2
Azot ogólny [mg N/l]	104	81	6,9
Azotany [N-NO ₃] [mg N/l]	2,6	<1,0	4,6
Azot amonowy [N-NH ₄] [mg N/l]	70,8	63,9	0,0
Fosfor ogólny [mg P/l]	8,7	8,6	0,7
Odczyn	8,5	8,1	7,9

O skuteczności procesu usuwania związków azotu świadczą zmiany stężenia poszczególnych form azotu w ściekach. Zmniejszenie stężenia azotu amonowego wskazuje na przebieg procesu nitryfikacji. Po oczyszczeniu biologicznym ścieków azot amonowy został całkowicie usunięty, natomiast stężenie azotanów wzrosło o 2 mg N/dm³ do 4,6 mg N/dm³. Stężenie azotu ogólnego zostało obniżone o 93,4%. Również zawartość fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych została zmniejszona o 92%. Wysoki procentowy efekt oczyszczania świadczy o prawidłowym przebiegu oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń organicznych, a osiągnięte stężenia w odpływie do odbiornika odpowiadają wymogom stawianym przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

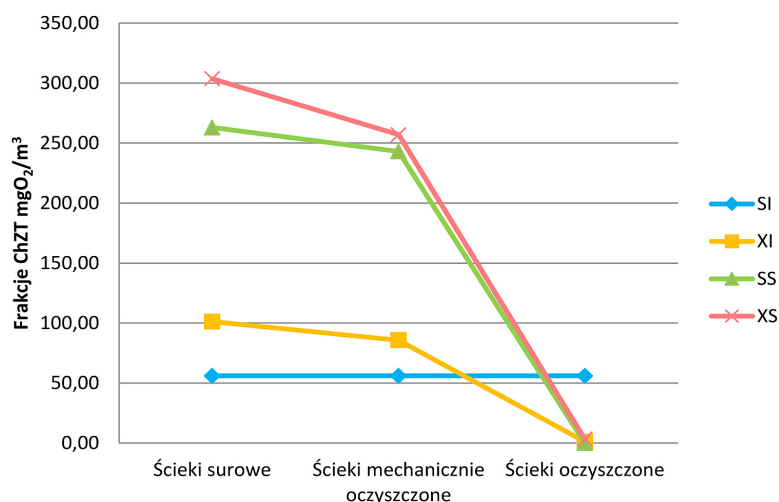
Zgodnie z procedurą wyznaczania frakcji ChZT wyznaczono stężenia poszczególnych frakcji. Wyniki przedstawiono w tabeli 2 oraz na rysunkach 2 i 3. Wyniki badań wykazują, że w ściekach surowych na początku układu w najwyższych stężeniach występują frakcje X_S oraz S_S, w zdecydowanie niższych zaś frakcje X_I i S_I.

Na rysunku 2 przedstawiono zmiany wartości frakcji ChZT w ściekach surowych, mechanicznie oraz biologicznie oczyszczonych. Przepływ ścieków przez część mechaniczną spowodował niewielkie obniżenie frakcji ulegających biodegradacji oraz frakcji nierozkładalnej w zawiesinie. Dopiero przepływ ścieków przez część biologiczną oczyszczalni spowodował skuteczne obniżenie wszystkich frakcji ChZT z wyjątkiem frakcji S_I. Frakcja ta pozostała bez zmian – jej wielkość przez cały układ oczyszczalni się nie zmienia. Powodem obniżenia frakcji nierozkładalnej w zawiesinie o 98,9% (X_I) może być wbudowanie tej frakcji w biomasę mikroorganizmów.

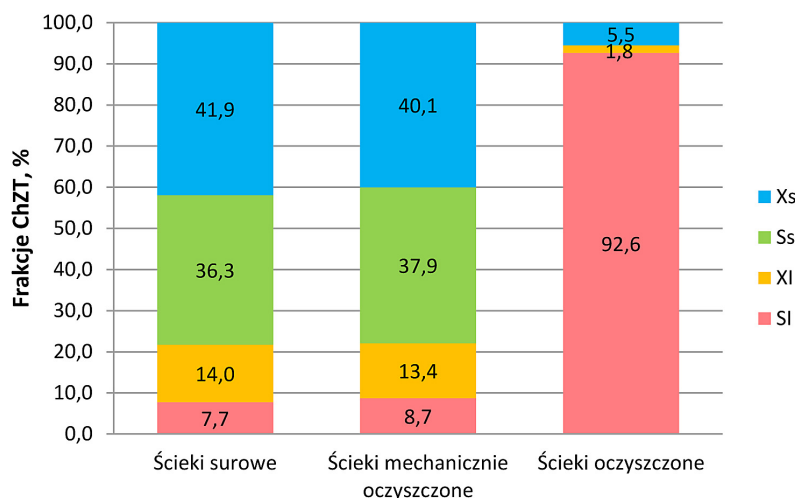
Na rysunku 3 przedstawiono procentowy udział poszczególnych frakcji ChZT w całkowitym ChZT ścieków. Największy procentowy udział w ściekach surowych miały frakcje łatwo rozkładalne – 78,2%. Po przepłynięciu ścieków przez część mechaniczną oczyszczalni udział procentowy poszczególnych frakcji zmienia się w bardzo niewielkim stopniu, w dalszym ciągu frakcje X_S oraz S_S stanowią zdecydowaną większość. Sytuacja zmienia się całkowicie po przepływie ścieków przez część biologiczną – frakcja S_I stanowi 92,6% sumy wszystkich frakcji w ściekach oczyszczonych. Frakcja wolno rozkładalna w zawiesinie X_S została obniżona z 40,1% do

Tabela 2. Stężenia frakcji ChZT w ściekach

Frakcje ChZT	Ścieki surowe		Ścieki mechanicznie oczyszczone		Ścieki oczyszczone	
	mg O ₂ /l	%	mg O ₂ /l	%	mg O ₂ /l	%
S _I	56,0	7,7	56,0	8,7	56,0	92,7
X _I	101,2	14,0	85,7	13,4	1,1	1,8
S _S	263,0	36,3	243,0	37,9	0,0	0,0
X _S	303,7	41,0	257,0	40,0	3,3	5,5



Rys. 2. Zmiany wartości frakcji ChZT w ściekach podczas oczyszczania



Rys. 3. Średni procentowy udział poszczególnych frakcji ChZT w całkowitym ChZT ścieków

Tabela 3. Udział poszczególnych frakcji w całkowitym stężeniu ChZT ścieków surowych, określony w pomiarach w porównaniu z danymi literaturowymi

Frakcja	Badania własne	Myszograj, Sadecka	Kappeler, Gujer	Grupa IWA	Ekama	Kalinowska, Oleszkiewicz
	[%]					
S _s	36,3	22,6	9,0	25,0	20,0–25,0	12,5–25,0
X _s	41,9	56,0	58,0	45,0	60,0–65,0	50,0
S ₁	7,7	2,7	11,0	10,0	8,0–10,0	8,0–10,0
X ₁	14,0	18,7	22,0	15,0	5,0–7,0	15,0

5,5% całkowitego ChZT, natomiast frakcja X₁ - z 13,4% do 1,8% całkowitego ChZT. Frakcji S_s nie odnotowano w ściekach oczyszczonych.

Porównanie procentowego udziału poszczególnych frakcji ChZT w ściekach surowych określonych przez Myszograj i Sadecką [2004], Kepplera'a i Gujer'a [1992], Grupę IWA oraz metodami uproszczonymi (Ekama, 2003, Kalinowska i Oleszkiewicz, 2005) przedstawiono w tabeli 3. Najbardziej zbliżone wyniki procentowych udziałów poszczególnych frakcji uzyskała Kalinowska i Oleszkiewicz oraz Grupa IWA gdzie frakcje biologicznie łatwo i trudno rozkładalne stanowią większość udziałów.

WNIOSKI

1. Usuwanie zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków w Białymstoku przebiega prawidłowo i jest zgodne z wymaganiami stawianymi przez polskie prawo.
2. W ściekach surowych dominujący udział miały frakcje zanieczyszczeń biodegradowalnych (S_s i X_s) i stanowiły około 80% całkowitego ChZT ścieków.

3. Wskutek procesu biologicznego oczyszczania ścieków nastąpiło gwałtowne obniżenie frakcji zanieczyszczeń rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych S_s oraz zanieczyszczeń w zawieszynie wolno rozkładalnych X_s co potwierdza wysoką prawność obiektu.
4. Mała zawartość ilościowa i procentowa frakcji ChZT nierozpuszczonej, nierozkładalnej X₁ w ściekach oczyszczonych, świadczy o wbudowaniu jej w kłaczkę osadu czynnego.

LITERATURA

1. Gujer W., Kappeler J., 1992. Modeling Population Dynamics in Activated Sludge Systems. Water Sci. Techn., 25, 93–103.
2. IWA Scientific and Technical Report no 9. IWA Publishing. London, UK.
3. Kalinowska E., Bonar G., Duma J., 2005. Zasady i praktyka oczyszczania ścieków. Wyd. LEMTECH Konsulting, Kraków.
4. Kapper J., Gujer W., 1992. Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling. Wat. Sci. Tech. 25(6), 125–139.

5. Myszograj S., 2005. Charakterystyka frakcji ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 32, 873–879,
6. Płuciennik-Koropczuk E., 2009. Frakcje ChZT miarą skuteczności oczyszczania ścieków. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, VII-VIII, 11–13,
7. Przywara L., 2015. Analiza przemian materii organicznej podczas beztlenowego oczyszczania ścieków w produkcji tłuszczu jadalnych, Inżynieria Ekologiczna, 41, 142–147.
8. Sadecka Z., Myszograj S., 2004. Frakcje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie. Rocznik Ochrona Środowiska, 6, 233–244.
9. Sadecka Z., Płuciennik-Koropczuk E., 2011. Frakcje ChZT ścieków w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni, Rocznik Ochrona Środowiska, 13, 1157–1172.
10. Struk-Sokołowska J., 2014. Specjacja materii organicznej za pomocą ChZT w ściekach na wybranym przykładzie, Materiały Eko-dok.
11. Wentzel M.C., Muller A., Loewenthal R.E., Ekama G.A., 2003. Heterotroph anoxic yield in anoxic aerobic activated sludge systems treating municipal wastewater. Water Research, 37, 2435–2441.
12. Wytyczne ATV-DVWK-A 131. 2000. Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym, Wydawnictwo Seidel-Przywecki.
13. Zdebik D., Głodniok M., 2010. Wyniki badań podatności ścieków na rozkład biologiczny – frakcje ChZT na przykładzie oczyszczalni ścieków w Rybniku. Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko, Nr 4.