

Ewa ŁOBOS-MOYSA¹, Michał BODZEK² i Andrzej ŚLIWA³

WPŁYW MODYFIKACJI KRUSZYW POROWATYCH NA EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW NA ZŁOŻACH BIOLOGICZNYCH

INFLUENCE OF MODIFIED POROUS AGGREGATES ON THE EFFICIENCY OF TREATMENT BY TRICKLING FILTER SYSTEMS

Abstrakt: Złoża biologiczne stają się obecnie coraz bardziej popularne jako małe oczyszczalnie. Wzrost ich popularności jest spowodowany stosowaniem materiałów o dużej powierzchni, ale jednocześnie lekkich. W badaniach porównano pracę dwóch modelowych zanurzonych złóż biologicznych z kruszywem ceramicznym oraz kruszywem ceramicznym modyfikowanym. Efektywność procesu określona na podstawie szybkości powstawania biofilmu, ilości biomasy oraz jakości oczyszczonych ścieków (ChZT, BZT₅, OWO, związki biogenne). Badania wykazały większą przydatność złoża modyfikowanego do hodowli błony biologicznej, a tym samym do oczyszczania ścieków.

Słowa kluczowe: złoża biologiczne, wypełnienie złoża, materiały ceramiczne, powierzchnia właściwa kruszywa, biofilm, oczyszczanie ścieków

Wprowadzenie

Złoża biologiczne zraszane i zanurzone są dobrze poznaną i efektywną biologiczną metodą oczyszczania ścieków. Ze względu na prostą budowę i łatwość obsługi mogą być nadal dobrym rozwiązaniem w przypadku oczyszczania małych ilości ścieków [1]. W porównaniu z metodą osadu czynnego czy złóż z biomasą zawieszoną cechują się wysokim natężeniem przepływu. Jednak przyrost biomasy jest zależny od prędkości przepływu i zjawisk zachodzących przy laminarnym czy turbulentnym przepływie [2, 3]. Natomiast, podobnie jak w metodzie osadu czynnego, efektywność oczyszczania jest zależna od doprowadzanego ładunku zanieczyszczeń - obciążenia złoża [4].

Wpływ na efektywność oczyszczania ma również rodzaj wypełnienia. W badaniach nad przydatnością różnych nośników w oczyszczaniu ścieków zeolit jako naturalny nośnik okazał się najgorszym materiałem [5]. Pomimo że cechował się największą powierzchnią właściwą wynoszącą 55,29 m²/g, to na tym nośniku uzyskano gorszą efektywność usunięcia OWO, azotu całkowitego i azotu amonowego ze ścieków miejskich niż na sztucznych nośnikach BioliteTM (10,61 m²/g) i PerlTM (13,71 m²/g). Natomiast efektywność usunięcia fosforu była wysoka. Podobnie, różnice w efektywności oczyszczania były również obserwowane przy porównaniu sztucznych nośników: ceramicznych (35,9-93,7 m²/g) i węgla aktywnego (686,9 m²/g) [6]. Różnice w stopniu usunięcia zanieczyszczeń (OWO, ChZT, N, P) ze ścieków w podanych przykładach były zależne od

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, email: ewa.lobos-moysa@polsl.pl

² Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, tel. 32 271 64 81, email: michal.bodzek@polsl.pl

³ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, ul. Toszecka 99, 44-100 Gliwice, tel. 32 270 18 01, email: a.sliwa@icimb.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

właściwości nośników, tj. powierzchni właściwej, porowatości, struktury wewnętrznej, co wpływało na wielkość przestrzeni umożliwiającej wzrost mikroorganizmów, penetrację składników odżywczych, większą powierzchnię kontaktu substratu z błoną biologiczną, a tym samym większą efektywność transferu masy [2, 6, 7]. Na możliwość zastosowania danego nośnika w złożu biologicznym ma także wpływ materiał, z którego jest wykonany, jak również jego powinowactwo do adsorbowanej biomasy [8]. W eksploatacji oczyszczalni rodzaj materiału wiąże się z parametrami technologicznymi [9]. Stąd naturalne i sztuczne wypełnienie stosowane jest w złożach niskoobciążonych, natomiast sztuczne w złożach wysokoobciążonych.

Ze względu na koszty wytworzenia ceramicznych nośników z materiałów naturalnych zastosowanie tych nośników jako wypełnienia złożów biologicznych może być konkurencyjne w porównaniu z zastosowaniem nośników sztucznych. W publikacji porównano prace dwóch złożów biologicznych z kruszywem ceramicznym oraz kruszywem ceramicznym z modyfikowaną powierzchnią, tj. określono szybkość namnażania się organizmów na nośniku oraz efektywność oczyszczania modelowych ścieków komunalnych.

Metodyka badań

Badania prowadzone w warunkach statycznych i dynamicznych obejmowały następujące etapy:

- testowe sprawdzenie przydatności modyfikowanego kruszywa ceramicznego preparowanego w laboratorium jako wypełnienia złoża biologicznego,
- hodowlę błony biologicznej na dwóch złożach (porównawczym kruszywie ceramicznym i modyfikowanym kruszywem ceramicznym),
- biodegradację ścieków na obu złożach biologicznych.

We wszystkich trzech etapach zastosowano jako pożywkę syntetyczne ścieki na bazie bulionu wzbogaconego (BTL, Polska), mocznika (STANLAB, Polska), octanu sodu (STANLAB, Polska) oraz z makro- i mikroelementami. ChZT ścieków surowych wynosiło średnio $550 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a skład ich odpowiadał ściekom komunalnym.

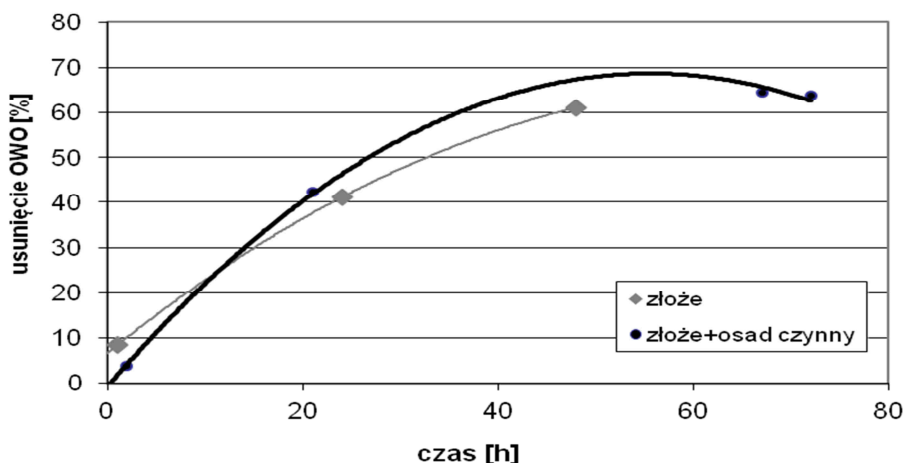
Efektywność poszczególnych etapów badań określono na podstawie oznaczeń fizykochemicznych: węgla całkowitego (OW), nieorganicznego (OWN) i organicznego (OWO) oznaczanego przy użyciu analizatora multiN/C firmy Analytik Jena; ChZT - metodą dwuchromianową, po mineralizacji w temperaturze 148°C , przy użyciu spektrofotometru NOVA 400 firmy Merck; BZT₅ - metodą manometryczną, przy użyciu stanowiska Oxi Top firmy WTW; azotu amonowego - metodą testową przy użyciu spektrofotometru NOVA 400 firmy Merck; azotu azotanowego i azotynowego - metodą testową z użyciem spektrofotometru NOVA 400 firmy Merck; przepływu - metodą pomiaru bezpośredniego; pH przy użyciu zestawu firmy Elmetron. Suchą masę osadu czynnego oznaczano metodą wagową w 105°C , a część organiczną w 550°C .

Wyniki i ich omówienie

Testowe sprawdzenie przydatności modyfikowanego wypełnienia złoża biologicznego

Badania wstępne przeprowadzono metodą testową z użyciem nośników preparowanych w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych Instytutu Ceramiki i Materiałów

Budowlanych w Gliwicach. Przed badaniami biologicznymi nośniki zostały sprawdzone zgodnie z normami [10, 11]. Gryś ceramiczny modyfikowany napowietrzano przez godzinę razem z osadem czynnym, następnie przemyto i wprowadzono do reaktorów z modelowymi ściekami. Analogiczne badania przeprowadzono dla samego gryśu modyfikowanego. Efektywność oceniono na podstawie oznaczenia OWO w ściekach surowych i w poszczególnych godzinach procesu. Testy wykazały przede wszystkim własności sorpcyjne wypełnienia w stosunku do składników modelowych ścieków, ale również przydatność jego jako podłoża do zasiedlenia przez mikroorganizmy (rys. 1). W pierwszych godzinach procesu stwierdzono większe usunięcie węgla organicznego dla kruszywa modyfikowanego, natomiast po pierwszej dobie stwierdzono lepszą efektywność usunięcia dla kruszywa modyfikowanego z osadem czynnym niż samego kruszywa modyfikowanego (odpowiednio 42,3 i 27,1%). Uzyskanie większego powinowactwa pomiędzy nośnikiem a mikroorganizmami jest możliwe w wyniku doboru odpowiedniego surowca wchodzącego w jego skład lub w wyniku modyfikacji powierzchni [8]. W celu określenia wpływu modyfikacji na szybsze narastanie błony biologicznej na wypełnieniu przeprowadzono dłuższe badania właściwe.



Rys. 1. Usunięcie OWO na kruszywie ceramicznym modyfikowanym i ceramicznym modyfikowanym z osadem czynnym

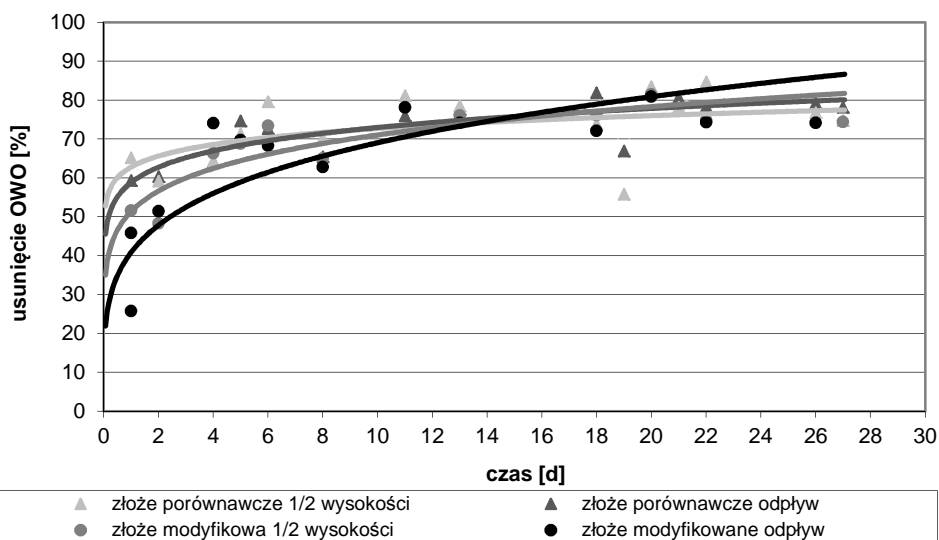
Fig. 1. TOC removal on modified porous aggregates and mix modified porous aggregates and activated sludge

Szybkość formowania się biofilmu na kruszywach ceramicznych

Biofilm może powstać na bardzo różnej powierzchni, co nie zawsze jest korzystne np. w systemie wodociągowym, w urządzeniach medycznych, na żywych tkankach [12]. Jednak w przypadku oczyszczania ścieków odpowiedni dobór podłoża będzie miał wpływ na łatwość i szybkość namnażania mikroorganizmów oraz koszty inwestycyjne.

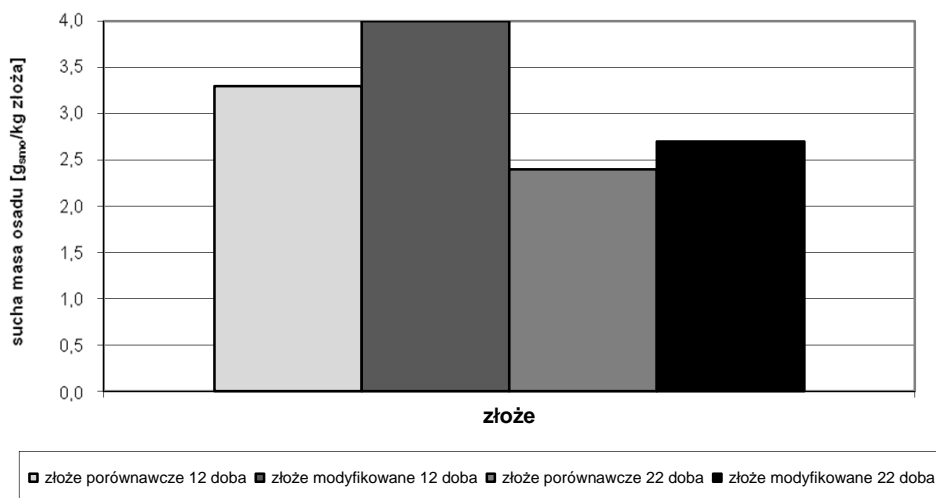
Hodowlę błony biologicznej na złożach porównawczym i modyfikowanym prowadzono w sposób ciągły przez 27 dni przy użyciu modelowych ścieków preparowanych w laboratorium. Efektywność tego etapu określono na podstawie analizy

fizykochemicznej ścieków surowych oraz oczyszczonych pobranych z 1/2 wysokości złoża oraz z odpływu (OWO, pH), a także przyrostu biofilmu na kruszywie (metodą wagową). W ściekach surowych oznaczono zawartości węgla całkowitego w granicach od 109 do 169 mg/dm³, organicznego od 57 do 102 mg/dm³, nieorganicznego od 65 do 77 mg/dm³.



Rys. 2. Usunięcie OWO na kruszywie porównawczym i modyfikowanym

Fig. 2. TOC removal on comparative porous aggregates and modified porous aggregates



Rys. 3. Przyrost błony na złożach w 12 i 22 dniu badań

Fig. 3. The biofilm growth on the beds at 12-th day and 22-nd day of study

Na rysunku 2 przedstawiono usunięcie OWO w poszczególnych dniach badań. Do 12 dnia badań przeważają własności sorpcyjne w stosunku do składników ścieków. Powoli narasta również błona biologiczna. Od 12 dnia badań wpływ na efektywność procesu ma zwiększony przyrost biomasy na złożu modyfikowanym, tj. 4 g s.m.o./kg złoża, niż porównawczym - 3,3 g s.m.o./kg złoża (rys. 3). Różnica w przyroście masy organicznej wynosi 21,7%. Tym samym modyfikacja powierzchni miała wpływ na szybkość kolonizacji nośnika, podobnie jak i rodzaj materiału [6, 8, 13].

Tendencje zmian pH w cieczy nad złożem oraz pH w odpływie podczas hodowli błony biologicznej na obu złożach są analogiczne. Wartość pH modelowych ścieków wynosiła od 7,14 do 7,66, w cieczy nad złożem porównawczym od 7,95 do 8,45, w odpływie od 8,0 do 8,42. Dla złoża modyfikowanego odpowiednio od 8,0 do 8,49 oraz od 7,98 do 8,37.

Oczyszczanie ścieków na złożach biologicznych

Mechanizm usuwania zanieczyszczeń ze ścieków jest taki sam, niezależnie od typu stosowanego złoża [9]. Doprowadzane ścieki mają kontakt z mikroorganizmami błony biologicznej, gdzie następuje adsorpcja zanieczyszczeń i rozpuszczone związki organiczne są zużywane do procesów życiowych, w wyniku których następuje przyrost biomasy. W badania nad biodegradacją użyto tych samych ścieków co w przypadku wcześniejszej hodowli błony biologicznej na złożach. Badania prowadzono w krótkich cyklach polegających na dozowaniu ścieków przez 24 godziny, a następnie pobraniu próbki ścieków oczyszczonych z dołu kolumn. Wyniki przedstawiono w tabeli 1. Pomimo zastosowania wyższego obciążenia w złożu z kruszywem modyfikowanym uzyskano porównywalne wyniki oczyszczania ścieków, tj. wysoką redukcję związków organicznych: OWO, ChZT i BZT₅ oraz nityfikację.

Tabela 1

Wartości poszczególnych parametrów w ściekach surowych i oczyszczonych podczas biodegradacji na złożach biologicznych

Table 1

The values of parameters of raw and treated wastewater during biodegradation process with using biological beds

Parametr	Jednostka	Ścieki surowe	Złoże porównawcze	Ścieki surowe	Złoże modyfikowane
OW	[mg OW/dm ³]	137,4	64,5	134,5	66,6
OWN	[mg OWN/dm ³]	66,7	49,2	64,6	47,7
OWO	[mg OWO/dm ³]	70,7	15,3	69,9	18,9
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	540	16	558	< 10
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	390	10	390	5
NH ₄ ⁺	[mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³]	33	+/-	19,0	5,0
NO ₃ ⁻	[mg N-NO ₃ ⁻ /dm ³]	< 1,0	+/-	0,5	18,9
NO ₂ ⁻	[mg N-NO ₂ ⁻ /dm ³]	0,33	1,95	0,17	2,0

Podsumowanie i wnioski

Badania nad biodegradacją syntetycznych ścieków, które pod względem składu odpowiadały ściekom komunalnym, prowadzono w warunkach statycznych i dynamicznych. Uzyskane wyniki wykazały większą przydatność złoża modyfikowanego do hodowli błony biologicznej i pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- kruszywo modyfikowane posiada lepsze niż kruszywo niemodyfikowane właściwości sorpcyjne dla organicznych składników ścieków oraz dla mikroorganizmów (bakterii osadu czynnego oraz organizmów towarzyszących);
- złożo biologiczne z takim wypełnieniem wymaga krótszego czasu do uformowania się biofilmu, a tym samym do wpracowania przy oczyszczania ścieków, co jest istotne przy rozruchu oczyszczalni;
- możliwe jest uzyskanie podobnej efektywności oczyszczania ścieków również przy wyższym obciążeniu substratowym.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSW/NCN w latach 2011-2013, nr projektu NN 523 747040.

Literatura

- [1] Ignatowicz K, Puchnik M. Roczn Ochr Środ. 2011;13:1385-1404. http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2011_087.pdf.
- [2] Stewart PS. Biofouling. J Bioadhesion Biofilm Res. 2012;28:187-198. DOI:10.1080/08927014.2012.662641.
- [3] Pruss A. Ochr Środow. 2007;29:35-39. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2007/Pruss_1-2007.pdf.
- [4] Healy MG, Rodgers M, Burke P. Desalination. 2011;271:105-110. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.024.
- [5] Tarjányi-Szikora S, Oláh J, Makó M, Palkó G, Barkács K, Záray G. Microchem J. 2013;107:101-107. DOI: 10.1016/j.microc.2012.05027.
- [6] Zou JL, Xu GR, Pan K, Zhou W, Dai Y, Wang X, et al. Sep Purif Technol. 2012;94:9-15. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.03.019.
- [7] Gao B, Zhu X, Xu Ch, Yue Q, Li W, Wei J. J Chem Technol Biotechnol. 2008;83:227-232. DOI: 10.1002/jctb.1792.
- [8] Jurecska L, Barkács K, Kiss E, Gyulai G, Felföldi T, Törő B, et al. Microchem J. 2013;107:108-114. DOI: 10.1016/j.microc.2012.05.028.
- [9] Dymaczewski Z, redaktor. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Poznań: PZITS o/Wielkopolski; 2011.
- [10] PN-78/B-06714/40: Kruszywa mineralne. Badania. Oznaczanie wytrzymałości na miażdżenie. <http://sklep.pkn.pl/pn-b-06714-40-1978p.html?options=cart>.
- [11] PN-92/B-06717: Wypełnienia złóż biologicznych z kruszyw mineralnych i sztucznych do oczyszczania ścieków. <http://sklep.pkn.pl/pn-b-06717-1992p.html?options=cart>.
- [12] Donlan RM. Emerging Infect Dis. 2002;8(9):881-890. DOI: 10.3201/eid0809.020063.
- [13] Kołzan B. Ochr Środow. 2011;33:4-14. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2011/4-2011/Kolwzan_4-2011.pdf.

INFLUENCE OF MODIFIED POROUS AGGREGATES ON THE EFFICIENCY OF TREATMENT BY TRICKLING FILTER SYSTEMS

¹ Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

² Institute of Environmental Engineering, Zabrze

³ Institute of Ceramics and Building Materials, Refractory Materials Division in Gliwice

Abstract: Biological beds are now becoming more and more popular as small wastewater treatment plant. Increase their popularity is due to the use of materials with large surface and light. In the study compares the work of two model biological beds with using ceramic aggregates and modified ceramic aggregates. The efficiency of the biodegradation process determined on the basis of the biofilm formation, biomass growth and quality of treated wastewater (COD, BOD₅, TOC, biogenic compounds). Research showed that modified porous aggregates are more suitable for the growth of biofilm and thus to wastewater treatment.

Keywords: trickling filter systems, aggregates, ceramic materials, specific surface, biofilm, wastewater treatment