



UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI

Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska

mgr inż. Aleksandra Sowinska

Autoreferat rozprawy doktorskiej

**WPŁYW ZREDUKOWANYCH ZWIĄZKÓW SIARKI NA
NITRYFIKACJĘ I DENITRYFIKACJĘ
W PROCESIE OSADU CZYNNEGO**

Promotor:

dr hab. inż. Małgorzata Makowska

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Promotor pomocniczy:

dr hab. Marcin Spychała

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Recenzenci:

dr hab. inż. Krzysztof Chmielowski

Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

prof. dr hab. inż. Maria Włodarczyk – Makuła

Politechnika Częstochowska

Poznań, 2019

1. WPROWADZENIE	3
2. CEL PRACY I HIPOTEZA BADAWCZA	4
3. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ	5
3.1. Charakterystyka modelu badawczego	6
3.2. Przebieg badań i warunki technologiczne	8
3.3. Metody analiz fizyko-chemicznych.....	9
3.4. Badanie osadu czynnego	10
3.4.1. Analiza ilościowa osadu czynnego	10
3.4.2. Indeks biotyczny	10
4. WYNIKI BADAŃ	11
4.1. Charakterystyka ścieków surowych	11
4.2. Pierwszy etap badań	12
4.2.1. Analiza wskaźników zanieczyszczeń w pierwszym etapie badań	12
4.2.1.1. Azot amonowy w pierwszym etapie badań	12
4.2.1.2. Jon siarczkowy w pierwszym etapie badań	13
4.2.1.3. Związki organiczne w pierwszym etapie badań	15
4.2.2. Stężenie biomasy ogólnej w reaktorach w pierwszym etapie badań	16
4.3. Podsumowanie pierwszego etapu badań	17
4.4. Drugi etap badań.....	19
4.4.1. Analiza wskaźników zanieczyszczeń w drugim etapie badań	19
4.4.1.1. Azot amonowy w drugim etapie badań	19
4.4.1.2. Jon siarczkowy w drugim etapie badań	21
4.4.1.3. Związki organiczne w drugim etapie badań	22
4.4.2. Stężenie biomasy ogólnej w reaktorach w drugim etapie badań	23
4.4.3. Analiza mikroskopowa w drugim etapie badań	24
4.5. Podsumowanie drugiego etapu badań	26
5. PODSUMOWANIE I DYSKUSJA	28
6. WNIOSKI	31
7. SPIS LITERATURY	32

1. WPROWADZENIE

Cykl przemian siarki jest złożony z naturalnych procesów środowiskowych, w których sekwencyjne przekształcenia reakcji konwertują atomy siarki na różne stopnie utlenienia. Fizycznie związki siarki mogą występować w postaci cieczy, ciał stałych lub gazów. Z uwagi na właściwości chemiczne siarkę można znaleźć zarówno w związkach organicznych jak i nieorganicznych. Pomimo, że niektóre przemiany siarki zachodzą tylko na drodze chemicznej, cykl przemian siarki silnie oddziałuje na mikroorganizmy utleniające i redukujące. Niektóre grupy mikroorganizmów (głównie bakterii) mogą wykorzystywać związki siarki w specyficznych reakcjach redoks. Bakterie utleniające siarkę i siarczki (ang. *sulfur and sulfide oxidizing bacteria*) produkują siarczany, natomiast bakterie redukujące siarczany (ang. *sulfate reducing bacteria* – SRB) wykorzystują siarczany jako akceptory elektronów w procesach beztlenowych (w tym do produkcji siarkowodoru). Formowanie i degradacja związków siarki organicznej nie jest wyłącznie procesem mikrobiologicznym. Grzyby, glony i większość organizmów z grupy prokariota wykorzystuje siarczany jako źródło siarki w biosyntezie (Vallero 2003).

Siarczki to związki chemiczne o właściwościach toksycznych. Zawierają one atom lub atomy siarki na -II stopniu utlenienia. Siarczki charakteryzują się wysokim zapotrzebowaniem na tlen i są bardzo toksyczne dla wielu mikroorganizmów, nawet w niskich stężeniach (Reyes-Avila i in. 2004). Badania dowodzą, że toksyczność tych związków zależy od warunków tlenowych. Siarczki są toksyczne dla mikroorganizmów beztlenowych jeżeli ich stężenie przekracza 1 mg/dm^3 , natomiast dla mikroorganizmów tlenowych powyżej $50\text{-}100 \text{ mg/dm}^3$ (Malina 1992). Toksyczność jest konsekwencją reakcji siarczków z żelazem znajdującym się w cytochromach, co powoduje inhibicję oddychania wewnątrzkomórkowego. Odnotowano, że gazowe związki siarki (np. siarkowodór, siarczek dimetyleny, tiole) także są toksyczne, powodują korozję i są przyczyną powstawania odoru (Vallero 2003).

Azot amonowy, podobnie jak siarczki, jest toksyczny dla fauny wodnej w stężeniu powyżej 4 mg/dm^3 . Azot amonowy w warunkach tlenowych może być utleniany biologicznie do azotanów, a następnie zredukowany do azotu cząsteczkowego w środowisku o niskiej zawartości tlenu lub pełnej anaerobiozy. Proces polega na redukcji azotanów do azotu atmosferycznego lub jego gazowych tlenków (NO, N₂O) z wykorzystaniem jako egzogennych donorów wodoru/elektronów różnych związków organicznych (denitryfikacja heterotroficzna) lub związków organicznych wytworzonych endogennie w procesach chemosyntezy (denitryfikacja autotroficzna) (Grabińska-Łoniewska i in. 2011).

Denitryfikacja heterotroficzna (w przeciwieństwie do autotroficznej) została zbadana i opisana w literaturze jako proces zachodzący w reaktorach z naprzemiennym napowietrzaniem. W opublikowanych osiągnięciach naukowych opisano proces denitryfikacji autotroficznej w warunkach beztlenowych i anoksycznych, pomijając zmienne warunki tlenowe.

2. CEL PRACY I HIPOTEZA BADAWCZA

Wyniki wielu badań wskazują na proces denitryfikacji autotroficznej z wykorzystaniem różnych źródeł donorów elektronów. Zredukowane związki siarki tj. H_2S , S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_3^{2-} wykorzystywane są jako donory elektronów w reakcjach redox, w wyniku których powstaje energia dla denitryfikantów autotroficznych. Skuteczne działanie systemu wymaga zrozumienia podstawowych zasad związanych z przemianami chemicznymi substratu oraz uwzględnienia dodatkowych parametrów mających wpływ na przemiany biochemiczne.

Dostępne źródła literaturowe opisują procesy z udziałem zredukowanych związków siarki w warunkach anoksycznych lub beztlenowych, pomijając zmienne warunki tlenowe. Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu związków siarki na przebieg procesu utleniania i redukcji związków azotu oraz na właściwości biomasy biorącej udział w przemianach. Jako nowość wprowadzono zmienne warunki tlenowe. Określony został wpływ fazy tlenowej na szybkość zachodzących procesów biochemicznych oraz rodzaj produktów powstałych podczas reakcji.

W pracy postawiono następującą hipotezę badawczą: Zredukowane związki siarki mają pozytywny wpływ na nityfikację i denitryfikację w reaktorach ze zmiennym napowietrzaniem.

Niestabilna praca małych oczyszczalni ścieków wiąże się z powstawaniem siarkowodoru przy niskim pH. W eksperymencie wykorzystano, jako źródło siarki, siarczek sodu $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ze względu na trwałość, niski koszt zakupu oraz dogodność stosowania. Dawkowanie siarczku sodu umożliwiło określenie wpływu związków siarki, mogących powstać w wyniku dysocjacji siarkowodoru, przy czym forma ich występowania zależna jest od pH. W przedmiotowych badaniach wykorzystano reaktor przepływowy ze zmiennym napowietrzaniem.

Wyróżniono cztery cele naukowe:

- określenie wpływu fazy tlenowej na procesy biochemiczne zachodzące w obecności zredukowanych związków siarki w reaktorze przepływowym o zmiennych warunkach tlenowych;

- określenie możliwości wystąpienia denitryfikacji autotroficznej podczas dawkowania zredukowanych związków siarki w reaktorze pracującym w warunkach zmiennego napowietrzania;
- określenie relacji pomiędzy długością fazy tlenowej a stężeniem związków organicznych oraz S^{2-} , $S - SO_4$ i $N - NH_4$ w celu ograniczenia procesu utleniania w strefie tlenowej (utlenianie tylko związków organicznych);
- określenie wpływu związków siarki na biomasę biorącą udział w przemianach biochemicznych w reaktorach ze zmiennym napowietrzaniem.

3. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badania zostały przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych, w zaprojektowanych na potrzeby doświadczenia modelach fizycznych układów oczyszczających ścieki. W doświadczeniu wykorzystano dwa równoległe działające, przepływowe układy reaktor-osadnik ze zmiennym napowietrzaniem. Zrealizowano dwa etapy badań. W każdym etapie, dla porównania wyników, równocześnie uruchomiono reaktor badawczy, do którego były dawki siarki i kontrolny, bez dodatkowego dawkowania związków siarki. Pierwszy etap badań charakteryzował się 45-minutowym cyklem pracy reaktora (15 min. faza tlenowa i 30 min. faza beztlenowa). Cykl pracy reaktorów w drugim etapie badań wynosił 60 min. (30 min. faza tlenowa i 30 min. faza beztlenowa).

W badaniach zostały wykorzystane ścieki z przydomowej oczyszczalni ścieków (podczyszczone w osadniku gnilnym), charakteryzujące się niskim stosunkiem C/N.

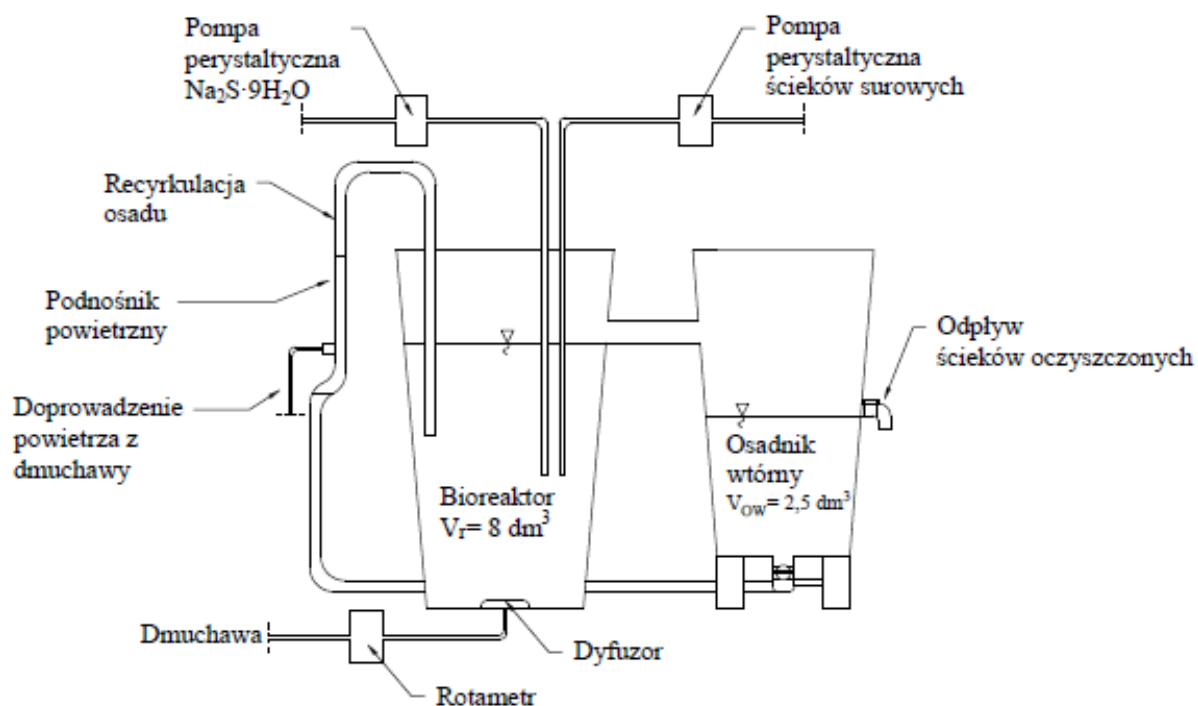
Dodatkowo w drugim etapie badań przeprowadzono analizę mikroskopową polegającą na obserwacji pod mikroskopem świetlnym kłaczek osadu czynnego w preparatach niebarwionych. Ocena ilościowo-jakościowa, polegająca na określeniu liczebności poszczególnych grup mikroorganizmów wskaźnikowych w komorze Fuchsa-Rosenthala, stanowiła uzupełnienie analiz fizyko-chemicznych pod kątem składu mikrobiologicznego kłaczek. Na podstawie analizy mikroskopowej określono indeks biotyczny osadu, co umożliwiło ocenę jakości osadu czynnego. Osad czynny będący w dobrej kondycji charakteryzuje się wysoką efektywnością nitryfikacji i denitryfikacji.

Doświadczenie badawcze oraz analizy wskaźników i parametrów przeprowadzono w laboratoriach Katedry Inżynierii Wodnej i Sanitarnej Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Katedra dysponuje aparaturą do oznaczania związków organicznych i biogennych oraz aparaturą do analizy mikroskopowej w świetle widzialnym.

3.1. Charakterystyka modelu badawczego

W laboratorium Katedry Inżynierii Wodnej i Sanitarnej skonstruowano dwa równoległe działające układy (reaktory) przepływowe z osadem czynnym - badany i kontrolny. Każdy z dwóch układów został wyposażony w bioreaktor i osadnik wtórny, tworząc osobny ciąg technologiczny. Pojemność bioreaktora wynosiła 8 dm^3 , a osadnika wtórnego - $2,5 \text{ dm}^3$. Reaktory zostały wyposażone w urządzenia dozujące i napowietrzające ścieki oraz urządzenia sterujące dawkowaniem, napowietrzaniem i recyrkulacją osadu.

Recyrkulacja osadu i napowietrzanie w reaktorach rozpoczynały się w tym samym czasie, aby uniknąć dodatkowego napowietrzania ścieków w fazie bez dopływu powietrza. Schemat stanowiska badawczego przedstawia rycina 3.1



Ryc. 3.1. Schemat układu przepływowego z osadem czynnym

Reaktory były zasilane ściekami pochodzącymi z gospodarstwa domowego, podczyszczonymi w osadniku gnilnym przydomowej oczyszczalni ścieków w Dakowach Mokrych, zwanymi dalej ściekami surowymi. Wspomniana oczyszczalnia ścieków pracuje w technologii osadu czynnego. Charakterystykę ścieków surowych przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach surowych (wartości średnie)

Seria badań	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Czas dawkowania	1-3 tydzień	4-6 tydzień	7-9 tydzień	10-12 tydzień	13-15 tydzień	16-18 tydzień	19-21 tydzień	22-24 tydzień	
I etap doświadczenia	Dawkowanie $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mg/reaktor · d	100	200	300	400	600	800	-	-
	ChZT mg O_2/dm^3	214 ± 16	208 ± 19	224 ± 29	238 ± 40	332 ± 17	352 ± 49	-	-
	N – NO_2 mg/ dm^3	0,1 ± 0,004	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,2 ± 0,05	-	-
	N – NO_3 mg/ dm^3	1,0 ± 0,06	1,0 ± 0,06	0,6 ± 0,17	1,0 ± 0,11	1,3 ± 0,09	1,3 ± 0,14	-	-
	N – NH_4 mg/ dm^3	41 ± 2,6	42 ± 4,4	45 ± 3,8	51 ± 12,3	73 ± 5,7	75 ± 8,9	-	-
	S – S^{2-} mg/ dm^3	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,05	0,7 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	-	-
	S – SO_3 mg/ dm^3	5,1 ± 0,5	4,1 ± 0,3	4,2 ± 0,3	4,5 ± 0,4	4,7 ± 0,3	4,6 ± 0,2	-	-
	S – SO_4 mg/ dm^3	56 ± 1,8	51 ± 3,2	49 ± 0,3	56 ± 4,1	39 ± 2,7	49 ± 3,1	-	-
II etap doświadczenia	Dawkowanie $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mg/reaktor · d	300	400	500	600	700	800	900	1 000
	ChZT mg O_2/dm^3	430 ± 52	360 ± 54	238 ± 31	281 ± 8	315 ± 40	371 ± 48	350 ± 13	362 ± 35
	N – NO_2 mg/ dm^3	0,1 ± 0,02	0,2 ± 0,03	0,1 ± 0,02	0,2 ± 0,08	0,1 ± 0,01	0,2 ± 0,02	0,2 ± 0,01	0,2 ± 0,02
	N – NO_3 mg/ dm^3	4,2 ± 1,70	2,4 ± 0,60	0,8 ± 0,09	0,8 ± 0,11	1,0 ± 0,07	1,1 ± 0,06	1,0 ± 0,07	1,1 ± 0,10
	N – NH_4 mg/ dm^3	71 ± 3,3	73 ± 4,5	60 ± 5,2	86 ± 6,0	72 ± 4,8	79 ± 5,4	76 ± 4,5	56 ± 2,3
	S – S^{2-} mg/ dm^3	1,3 ± 0,4	1,2 ± 0,4	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,5	1,3 ± 0,3	0,7 ± 0,3	0,8 ± 0,3	2,0 ± 0,8
	S – SO_3 mg/ dm^3	8,8 ± 1,1	6,6 ± 1,2	6,7 ± 1,7	4,1 ± 0,1	6,6 ± 0,5	7,5 ± 1,1	6,2 ± 0,7	8,8 ± 1,3
	S – SO_4 mg/ dm^3	49 ± 4,3	48 ± 1,7	43 ± 4,5	59 ± 7,2	69 ± 2,0	54 ± 2,6	49 ± 1,8	52 ± 3,4

W warunkach laboratoryjnych ścieki surowe były doprowadzane silikonowymi wężykami, za pomocą pompy perystaltycznej 150 EVO o wydajności do 140 cm^3/min , bezpośrednio do reaktorów. Praca pompy perystaltycznej była regulowana sterownikiem J-1B do pomp z silnikiem krokowym. Natężenie dopływu ścieków surowych wynosiło 8 dm^3/d , a czas zatrzymania ścieków w reaktorze biologicznym wynosił 24 h. Mieszanina ścieków i osadu przepływała następnie do osadnika wtórnego, w celu sklarowania ścieków. Ostatecznie ścieki odprowadzane były poza układ jako ścieki oczyszczone. Recyrkulacja osadu (z osadnika wtórnego do komory reaktora) odbywała się jeden raz na godzinę i trwała 30 sekund, co skutkowało jednorazowym zawróceniem osadu w ilości 0,5 dm^3 .

Dawkowanie wodnego roztworu $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ odbywało się za pomocą pompy perystaltycznej JZ15 o wydajności do $45 \text{ cm}^3/\text{min}$, bezpośrednio do reaktora badanego. Praca pompy perystaltycznej była regulowana sterownikiem J-1B do pomp z silnikiem krokowym. Za prawidłowe sterowanie reaktorami odpowiadały dwa programatory czasowe: TS-MF20 firmy Bemko (napowietrzanie) i TRA-041-C firmy MikroBest (recyrkulacja). Przed przystąpieniem do właściwej części badań pomyślnie przeprowadzono rozruch mechaniczny, hydrauliczny i technologiczny reaktorów. Celem ostatniej fazy rozruchu było sprawdzenie działania urządzeń w warunkach obciążenia ściekami oraz wpracowanie reaktora.

3.2. Przebieg badań i warunki technologiczne

W reaktorach wykorzystanych do badań panowały naprzemiennie warunki tlenowe i beztlenowe. Stężenie tlenu nie przekraczało $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Badania przeprowadzono w dwóch etapach.

Aby uzyskać założony cel badań, reaktor badany był dodatkowo zasilany zredukowanymi związkami siarki w postaci wodnego roztworu $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Pierwszy etap składał się z 6 serii, a drugi z 8 serii badań - trwających 3 tygodnie każda. W kolejnych seriach zwiększano stopniowo ilość dawkowanych związków siarki. Szczegółowy plan badań zamieszczono w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Plan badań w pierwszym i drugim etapie doświadczenia

Seria badań	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Czas dawkowania	1-3 tydzień	4-6 tydzień	7-9 tydzień	10-12 tydzień	13-15 tydzień	16-18 tydzień	19-21 tydzień	22-24 tydzień	
I etap doświadczenia	Czas trwania fazy tlenowej	15 min.							
	Czas trwania fazy beztlenowej	30 min.							
	Dawkowanie $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{mg}/\text{reaktor} \cdot \text{d}$	100	200	300	400	600	800	-	-
	Dawkowanie S^{2-} , $\text{mg}/\text{reaktor} \cdot \text{d}$	13,3	26,7	40,0	53,3	80	106,7	-	-
II etap doświadczenia	Czas trwania fazy tlenowej	30 min.							
	Czas trwania fazy beztlenowej	30 min.							
	Dawkowanie $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{mg}/\text{reaktor} \cdot \text{d}$	300	400	500	600	700	800	900	1 000
	Dawkowanie S^{2-} , $\text{mg}/\text{reaktor} \cdot \text{d}$	40,0	53,3	66,7	80	93,3	106,7	120,0	133,3

W pierwszym etapie sumaryczny czas napowietrzania w ciągu doby wynosił 480 min. Cykl pracy reaktorów składał się z 15-sto minutowej fazy tlenowej i 30-sto minutowej fazy beztlenowej. Temperatura mieściła się w zakresie 16 – 22°C, natomiast pH wynosiło 7,1 – 8,2 dla reaktora badanego i 6,9 – 8,0 dla reaktora kontrolnego. Stosunek BZT₅/N w pierwszym etapie mieścił się w granicach 1,9 – 2,3.

W drugim etapie doświadczenia faza napowietrzania została wydłużona do 30 min. w cyklu pracy. Sumaryczny czas fazy tlenowej wynosił 720 min. Faza beztlenowa trwała - podobnie jak w pierwszym etapie - 30 min. Temperatura w drugiej fazie badań mieściła się w zakresie 15 – 21°C, natomiast pH wynosiło 7,77 – 8,53 dla reaktora badanego i 7,68 – 8,25 dla reaktora kontrolnego. Stosunek BZT₅/N w pierwszym etapie mieścił się w granicach 1,4 – 2,4.

3.3. Metody analiz fizyko-chemicznych

W laboratorium analitycznym przeprowadzono analizę następujących wskaźników zanieczyszczeń:

- a) chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), azotu amonowego, azotu azotynowego, azotu azotanowego, siarki siarczynowej, siarki siarczanowej, jonu siarczkowego – metodą spektrofotometrii w świetle widzialnym aparatem Merck,
- b) zawiesiny ogólnej, zawiesiny mineralnej, zawiesiny organicznej – metodą wagową bezpośrednią,
- c) stężenia tlenu – czujnikiem tlenu,
- d) pH – elektrodą pH-metryczną,
- e) temperatury – czujnikiem temperatury.

Pomiary stężenia tlenu, wartości pH i temperatury zostały wykonane miernikiem wielofunkcyjnym CX – 701 Elmetron.

Analizy wskaźników zanieczyszczeń przeprowadzono w celu określenia charakterystyki ścieków surowych i oczyszczonych oraz oceny efektywności prowadzonych procesów. Analizy chemiczne były prowadzone co najmniej dwa razy w tygodniu, w ściekach surowych i oczyszczonych.

Zawiesinę ogólną, organiczną oraz mineralną w ściekach surowych i oczyszczonych oznaczano dwa razy w tygodniu. Zastosowano metody standardowe wg normy PN-EN 872:2007+Ap1:2007.

Ilość osadu w układzie określano na podstawie stężenia osadu. Oznaczenia wykonano na uśrednionych próbkach z całego układu. Próbkę były pobierane w czasie pełnego wymieszania

zbiorników. Stężenie biomasy ogólnej i organicznej w reaktorach oznaczano zgodnie z metodyką standardową wg normy PN-EN 872:2007+Ap1:2007.

W pierwszym etapie badań stężenie biomasy w układzie oznaczano dwa razy w tygodniu. Osad nadmierny był odprowadzany dwa razy w tygodniu, każdorazowo w ilości 100 cm³. W celu utrzymania stałego stężenia biomasy w reaktorach zdecydowano o dodatkowym usunięciu osadu nadmiernego, z powodu intensywnego przyrostu osadu.

W drugim etapie badań osad nadmierny był odprowadzany tylko jeden raz w tygodniu ze względu na wynoszenie biomasy z układów (w ściekach oczyszczonych). Osad nadmierny był odprowadzany w ilości 100 cm³. Stężenie osadu w układzie określano jeden raz w tygodniu.

3.4. Badanie osadu czynnego

3.4.1. Analiza ilościowa osadu czynnego

Analizę mikroskopową osadu czynnego prowadzono w drugim etapie badań. Obserwacje kłaczek osadu czynnego przeprowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego AXIOSTAR PLUS Zeiss, przy powiększeniu 100x i 400x, w preparatach niebarwionych.

W badaniach zastąpiono standardowe szkiełko podstawowe komorą Fuchsa-Rosenthala, co umożliwiło szybkie ustalenie liczby mikroorganizmów w próbce osadu. Głębokość komory wynosiła 0,2 mm, a całkowita powierzchnia siatki zliczeniowej - 16 mm². Liczbę organizmów znajdujących się w 1 dm³ osadu obliczono z następującego wzoru:

$$\frac{\text{Liczba komórek w 16 polach komory}}{0,000032 \text{ dm}^3} = \text{liczba komórek w 1 dm}^3 \quad (3.1)$$

3.4.2. Indeks biotyczny

Indeks Biotyczny Osadu (IBO) określa kondycję osadu czynnego, uwzględniając wrażliwość podstawowych grup pierwotniaków oraz obecność innych mikroorganizmów wskaźnikowych. Pośrednio IBO zależy od parametrów technologicznych procesu oczyszczania, co przekłada się na różnorodność gatunkową w osadzie czynnym. W oparciu o dostępną w literaturze tabelę (Fiałkowska i in. 2010), biologiczna jakość osadu została zdefiniowana w skali od 0 do 10. Oceny dokonano na podstawie grup kluczowych, zagęszczenia i liczby taksonów występujących w osadzie czynnym. Przypisana wartość pozwoliła sklasyfikować osad w jednej z czterech klas.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Charakterystyka ścieków surowych

Charakterystyka ścieków surowych dopływających do reaktora badanego i kontrolnego, obejmująca zależności pomiędzy ogólnym węglem organicznym (C) oraz związkami siarki (S) i azotu (N), została przedstawiona w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Charakterystyka ścieków surowych dopływających do reaktora badanego i kontrolnego

Seria badań	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Czas dawkowania	1-3 tydzień	4-6 tydzień	7-9 tydzień	10-12 tydzień	13-15 tydzień	16-18 tydzień	19-21 tydzień	22-24 tydzień	
I etap doświadczenia	Temperatura w reaktorach, °C	21 ± 0,4	22 ± 0,5	20 ± 0,4	18 ± 0,4	16 ± 0,4	16 ± 0,5	-	-
	ChZT/BZT ₅	2,5 ± 0,2	2,9 ± 0,3	2,3 ± 0,1	3,2 ± 0,4	2,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1	-	-
	C/N w ściekach surowych	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,3 ± 0,4	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,4	-	-
	C/S w ściekach surowych – reaktor kontrolny	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,3	2,9 ± 0,2	2,6 ± 0,5	-	-
	C/S w ściekach surowych – reaktor badany	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,1 ± 0,4	-	-
	S/N w ściekach surowych – reaktor kontrolny	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,7 ± 0,3	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	-	-
	S/N w ściekach surowych – reaktor badany	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,9 ± 0,4	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	-	-
II etap doświadczenia	Temperatura w reaktorach, °C	19 ± 0,3	21 ± 0,3	19 ± 0,3	15 ± 0,3	15 ± 0,3	16 ± 0,3	17 ± 0,3	18 ± 0,4
	ChZT/BZT ₅	3,4 ± 0,5	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,3	4,4 ± 1,3	2,9 ± 0,3	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,3	2,2 ± 0,1
	C/N w ściekach surowych	2,2 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,4 ± 0,2
	C/S w ściekach surowych – reaktor kontrolny	2,9 ± 0,4	2,5 ± 0,4	2,0 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,6 ± 0,2	2,3 ± 0,3	2,4 ± 0,1	2,2 ± 0,2
	C/S w ściekach surowych – reaktor badany	2,7 ± 0,4	2,3 ± 0,3	1,7 ± 0,3	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2
	S/N w ściekach surowych – reaktor kontrolny	0,8 ± 0,04	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,7 ± 0,04	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,04	0,7 ± 0,04	1,1 ± 0,1
	S/N w ściekach surowych – reaktor badany	0,8 ± 0,04	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,04	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,05	1,4 ± 0,1

4.2. Pierwszy etap badań

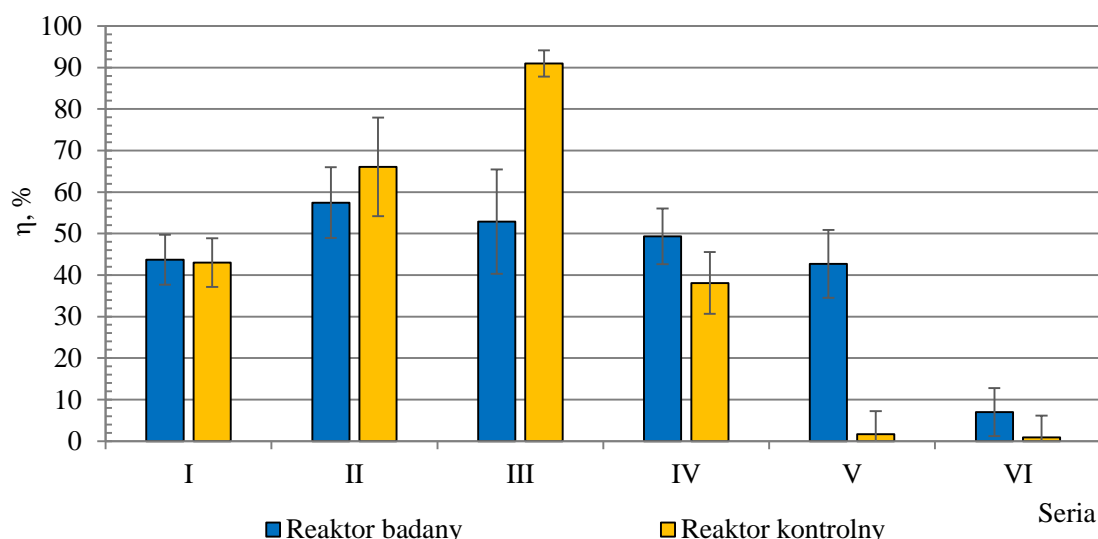
4.2.1. Analiza wskaźników zanieczyszczeń w pierwszym etapie badań

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono analizę wskaźników zanieczyszczeń w pierwszym etapie badań. Numerom serii na rycinach odpowiadają dawki S^{2-} zawarte w tabeli 3.2.

4.2.1.1. Azot amonowy w pierwszym etapie badań

Krótką fazą napowietrzania, ograniczającą ilość tlenu w reaktorze, miała negatywny wpływ na klasyczny proces nityfikacji zachodzący w reaktorze kontrolnym. Rysunek 4.1 przedstawia skuteczności usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym i kontrolnym. Zwiększenie dawki $Na_2S \cdot 9H_2O$ do 200 mg/d, a następnie do 300 mg/d spowodowało zaburzenie procesu utleniania azotu amonowego. Skuteczność procesu była zdecydowanie wyższa w reaktorze kontrolnym. W okresie dozowania $Na_2S \cdot 9H_2O$ w dawce 600 mg/d (V seria badań), skuteczność usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym wynosiła 43%, podczas gdy w reaktorze kontrolnym zmalała do 2% (wpływ długotrwałej fazy niedotlenionej).

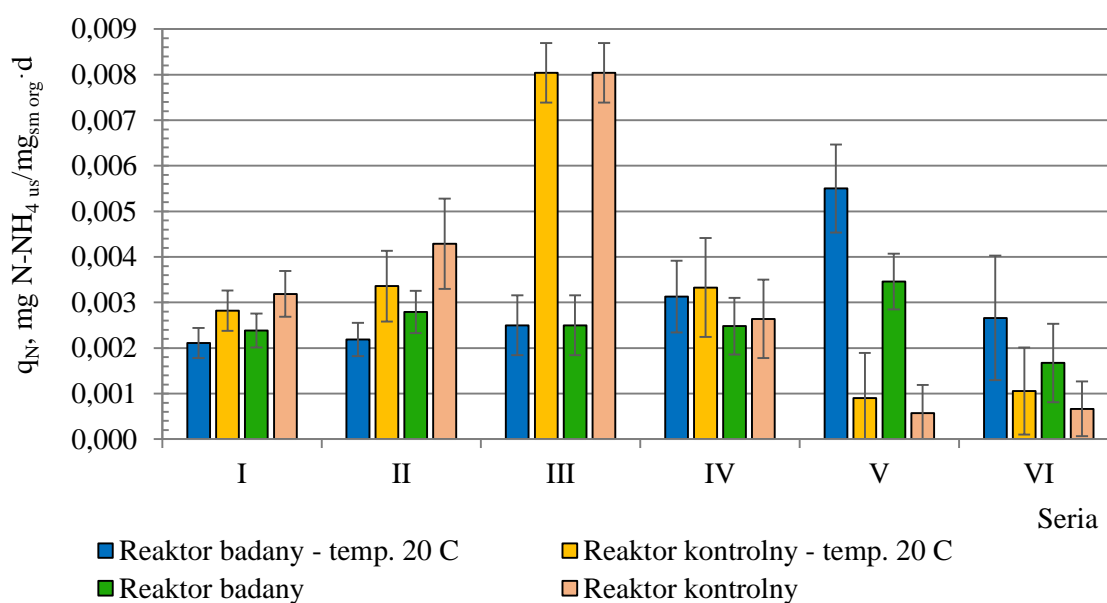
W reaktorze badanym reakcja biomasy na dawkowanie siarczku sodu była stopniowa. Załamanie systemu w reaktorze nastąpiło w ostatniej serii badań, podczas dawkowania $Na_2S \cdot 9H_2O$ w ilości 800 mg/d.



Ryc. 4.1. Średnia skuteczność usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

Rycina 4.2 przedstawia szybkość usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym i kontrolnym w przeliczeniu na ilość biomasy organicznej w reaktorach. W reaktorze badanym

szybkość usuwania azotu amonowego (q_N) w odniesieniu do ilości biomasy organicznej podczas dawkowania $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w ilości 100, 200, 300 i 400 mg/d była podobna. Wartość współczynnika q_N wzrosła do 0,0035 $\text{mg N} - \text{NH}_4\text{us}/\text{mg}_{\text{Sm org}} \cdot \text{d}$ w trakcie dawkowania $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w ilości 600 mg/d. W tej samej serii badań szybkość usuwania azotu amonowego (q_N) w reaktorze kontrolnym wynosiła zaledwie 0,0006 $\text{mg N} - \text{NH}_4\text{us}/\text{mg}_{\text{Sm org}} \cdot \text{d}$. W VI serii badań wartość współczynnika q_N w reaktorze badanym była ok. 2,5 razy wyższa niż q_N w reaktorze kontrolnym.



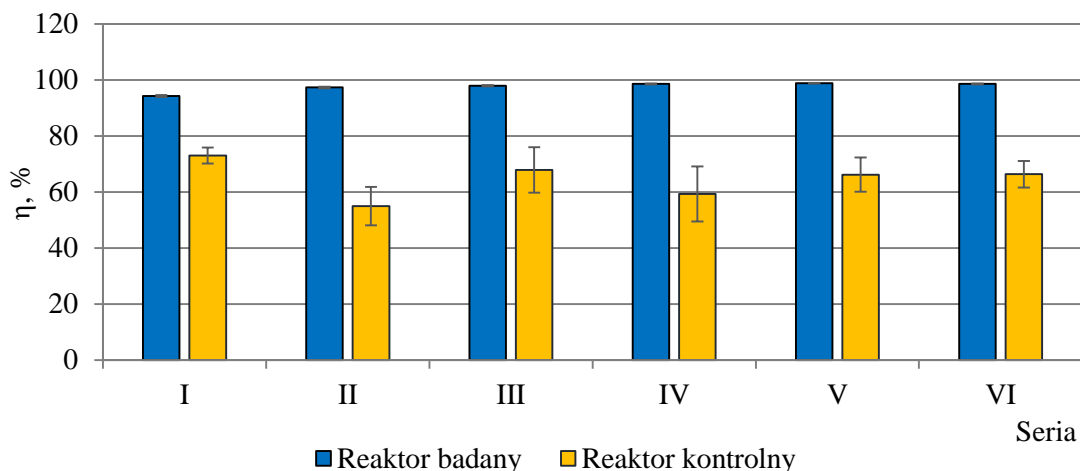
Ryc. 4.2. Średnia szybkość usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

Na wykresie (ryc. 4.2) przedstawiono szybkość usuwania azotu amonowego uwzględniając współczynnik korekcji temperatury Arrheniusa. Przeliczenie uzyskanych wyników na szybkości usuwania azotu amonowego w temperaturze 20°C wykazało, że temperatura w reaktorach nie miała wpływu na interpretację wyników.

4.2.1.2. Jon siarczkowy w pierwszym etapie badań

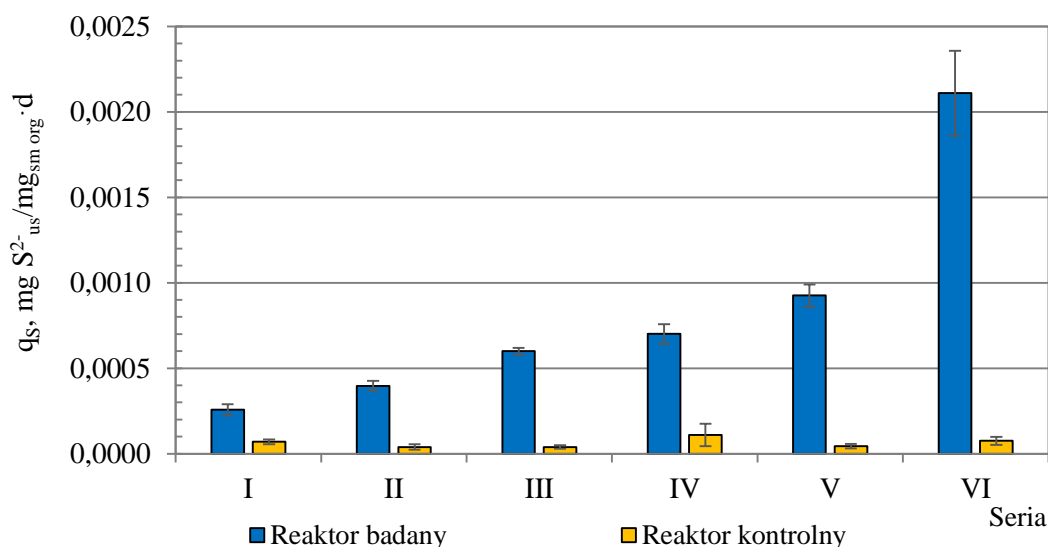
W reaktorze badanym sprawność usuwania jonu siarczkowego była wyższa niż w reaktorze kontrolnym z uwagi na większą ilość jonu siarczkowego dopływającego do reaktora badanego (ryc. 4.3). Wraz ze wzrostem dawki $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, wprowadzanej do reaktora badanego, w kolejnych seriach odnotowano coraz wyższą skuteczność usuwania S^{2-} . W pierwszej serii badań sprawność usuwania jonu siarczkowego wynosiła 94%, natomiast w ostatniej serii badań sprawność wzrosła do 99%. Niższe wyniki otrzymano podczas analizy reaktora kontrolnego.

Efektywność usuwania jonu siarczkowego w reaktorze kontrolnym wahała się od 55% (II seria badań) do 73% (I seria badań).



Ryc. 4.3. Średnia skuteczność usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

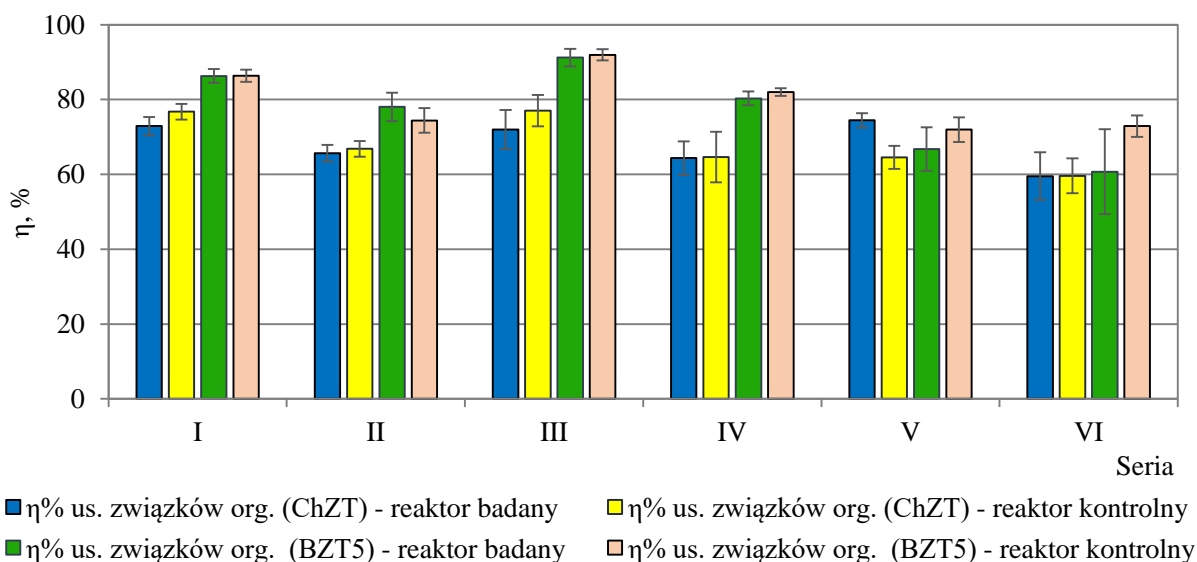
Szybkość usuwania jonu siarczkowego (q_S) w przeliczeniu na ilość biomasy organicznej znajdującej się w reaktorze badanym i kontrolnym przedstawia rycina 4.4. Wartości parametru q_S w reaktorze badanym były wyższe niż w reaktorze kontrolnym. W reaktorze badanym szybkość usuwania S^{2-} wzrastała w poszczególnych seriach badań. Największą zmianę szybkości usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym zaobserwowano pomiędzy V i VI serią badań. Wartość q_S wzrosła 2,3-krotnie podczas dawkowania $Na_2S \cdot 9H_2O$ w ilości 800 mg/d (seria VI). Opisana dysproporcja wynika z wysokiej efektywności usuwania jonu siarczkowego pomimo mniejszej ilości biomasy w reaktorze.



Ryc. 4.4. Średnia szybkość usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

4.2.1.3. Związki organiczne w pierwszym etapie badań

Efektywność usuwania związków organicznych w reaktorze badanym i kontrolnym została przedstawiona na rycinie 4.5. W pierwszym etapie badań obliczono efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) i pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT₅).



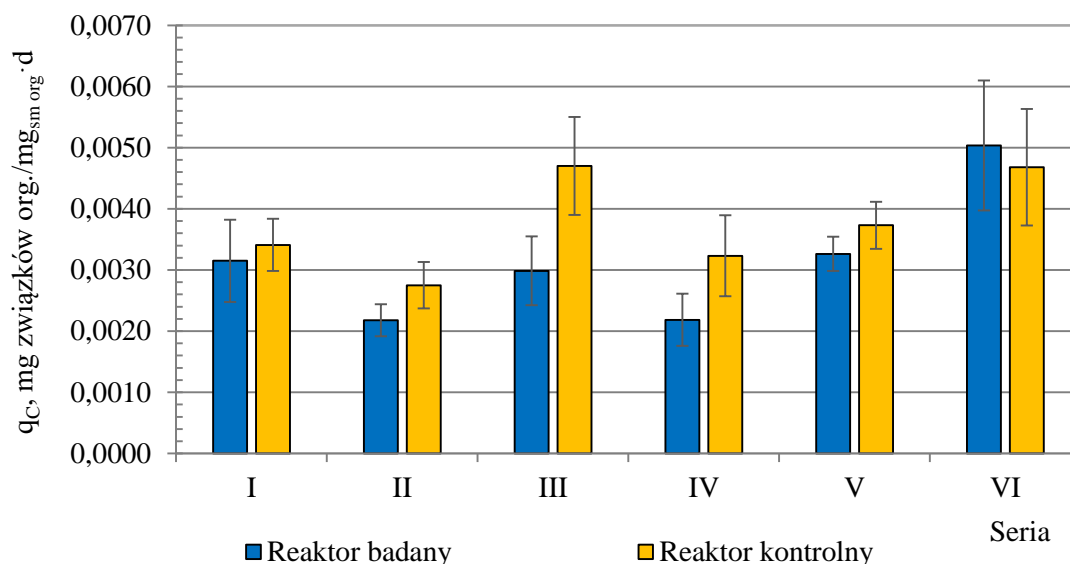
Ryc. 4.5. Średnia efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych w ChZT i BZT₅ w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

W reaktorze badanym efektywność usuwania związków organicznych, wyrażonych w ChZT, jest mniejsza (maksymalna różnica 5%) lub równa efektywności usuwania związków organicznych w reaktorze kontrolnym. Wyjątek stanowiła V seria dawkowania Na₂S · 9H₂O, gdzie efektywność usuwania związków organicznych była wyższa w reaktorze badanym o 9%.

Obliczona dla każdego z reaktorów efektywność usuwania związków organicznych, wyrażonych w BZT₅, jest porównywalna w I, III i IV serii badań. W okresie dawkowania dziewięciowodnego siarczku sodu w ilości 200 mg/d odnotowano wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych w reaktorze badanym. Natomiast w V i VI serii badań efektywność usuwania związków organicznych w reaktorze badanym zmalała i była niższa w porównaniu do reaktora kontrolnego.

Szybkość usuwania związków organicznych (wyrażonych jako ChZT) w poszczególnych reaktorach przedstawiono na rycinie 4.6. Szybkość usuwania związków organicznych była wyższa w reaktorze kontrolnym. Wyjątek stanowiła VI seria badań, gdzie szybkość usuwania związków organicznych była wyższa w reaktorze badanym.

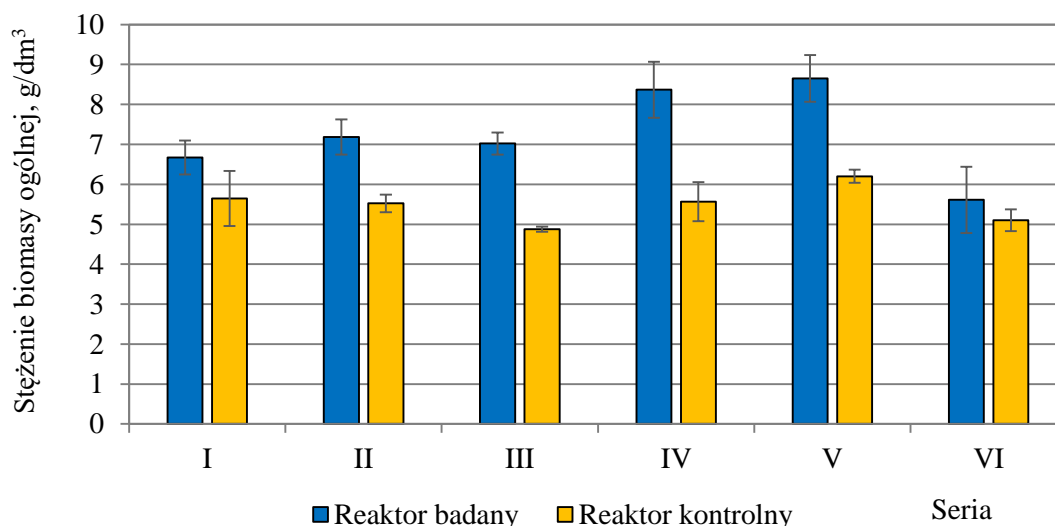
W reaktorze badanym proces denitryfikacji heterotroficznej był wspomagany denitryfikacją autotroficzną. Donorami elektronów w autotroficznym procesie redukcji azotanów były zredukowane związki siarki. Zmniejszyło to zużycie związków organicznych w reaktorze badanym.



Ryc. 4.6. Średnia szybkość usuwania związków organicznych w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

4.2.2. Stężenie biomasy ogólnej w reaktorach w pierwszym etapie badań

Na rycinie 4.7 przedstawiono stężenie biomasy w reaktorze badanym i kontrolnym, oznaczonej jako zawiesina ogólna.



Ryc. 4.7. Średnie stężenie biomasy ogólnej w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

Reaktor badany charakteryzował się wyższym stężeniem biomasy znajdującej się w układzie i biorącej udział w procesach biochemicznych. Stała wydajności biomasy (Y) obliczana dla reaktora badanego mieściła się w zakresie $0,4 - 0,9 \text{ g}_{\text{sm org}}/\text{g}_{\text{ChZT}}$. W reaktorze kontrolnym stała wydajność biomasy (Y) wynosiła $0,1 - 0,6 \text{ g}_{\text{sm org}}/\text{g}_{\text{ChZT}}$.

W pierwszych trzech seriach średnie stężenie biomasy w reaktorze badanym utrzymywało się na poziomie $6,9 - 7,2 \text{ g}/\text{dm}^3$. W reaktorze kontrolnym stężenie biomasy nie przekraczało $6,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ w całym okresie badań. Pomimo systematycznego odprowadzania osadu nadmiernego, w IV serii badań zaobserwowano wzrost stężenia biomasy, przede wszystkim w reaktorze badanym. Zdecydowano o dodatkowym odprowadzeniu osadu.

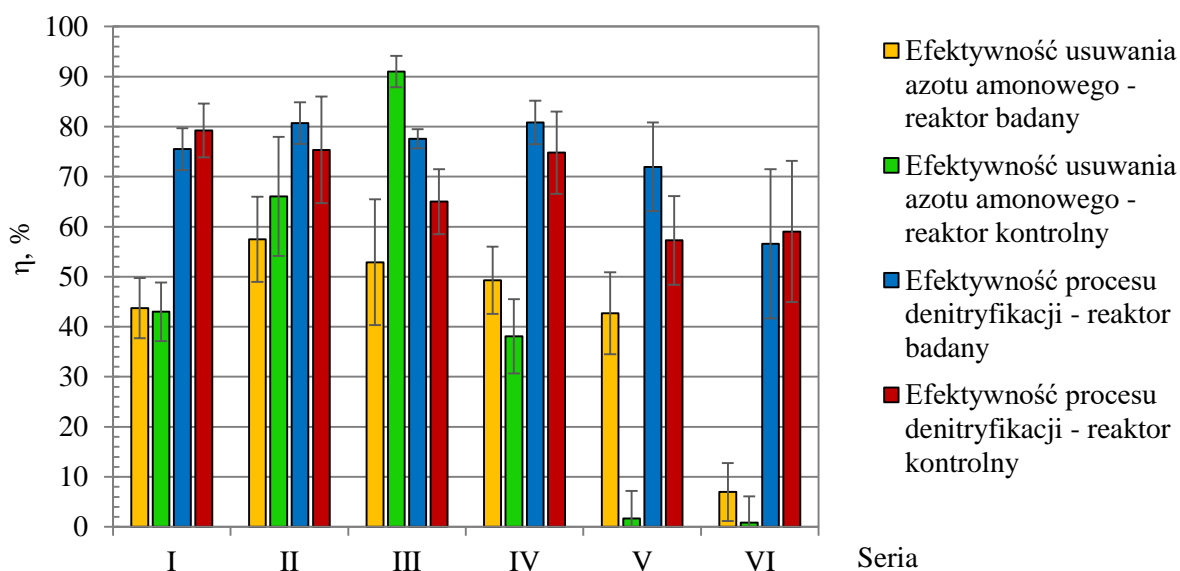
4.3. Podsumowanie pierwszego etapu badań

W pierwszym etapie badań odnotowano pozytywny wpływ dawkowania $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na procesy biochemiczne zachodzące w badanym reaktorze. Proces utleniania azotu amonowego był stabilny i niezależny od zmian warunków tlenowych. Wpływ zredukowanych związków siarki na utrzymanie procesu nityfikacji w warunkach ograniczonego dopływu tlenu oceniono na podstawie porównania pracy reaktorów w trzech ostatnich seriach badań. Krótka faza tlenowa spowodowała załamanie procesu nityfikacji w reaktorze kontrolnym – w reaktorze badanym proces był nadal stabilny.

Analizując reaktor badany stwierdzono, że pomimo zwiększania dawki $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ od 100 do 600 mg/d (I – V seria badań) proces utleniania azotu amonowego był stabilny, a skuteczność usuwania N-NH_4 wahała się od 43 do 57%. Związki siarki, dawkowane do reaktora badanego, zostały utlenione do siarczanów, aby w kolejnych reakcjach wziąć udział w utlenianiu azotu amonowego. Wysokie powinowactwo siarczków do tlenu spowodowało efektywniejsze wykorzystanie krótkiej fazy tlenowej w reaktorze badanym. Szybkość usuwania azotu amonowego była porównywalna dla reaktora badanego i kontrolnego w czwartej serii badań. Największą szybkość usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym stwierdzono w piątej serii badań – gdzie odnotowano załamanie systemu w reaktorze kontrolnym (ryc. 4.2).

Wraz ze wzrostem dawki $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wzrastała sprawność usuwania jonu siarczkowego (z 94 do 99%). Dla porównania, najwyższa sprawność usuwania jonu siarczkowego w reaktorze kontrolnym wynosiła 73% - I seria badań (ryc. 4.3). W odniesieniu do biomasy organicznej znajdującej się w reaktorze badanym, szybkość usuwania jonu siarczkowego wzrastała w kolejnych seriach badań.

Skuteczność usuwania związków organicznych, wyrażonych jako ChZT, w reaktorze badanym była równa lub mniejsza od skuteczności usuwania związków organicznych w reaktorze kontrolnym w pięciu na sześć przeprowadzonych serii badań. Szybkość usuwania związków organicznych była niższa w reaktorze badanym w pierwszych pięciu seriach badań. Pomimo niższej skuteczności usuwania związków organicznych w reaktorze badanym, efektywność procesu denitryfikacji była wyższa niż w reaktorze kontrolnym – ryc. 4.8. Świadczy to o symultanicznym procesie denitryfikacji autotroficznej. Wraz ze wzrostem dawki zredukowanych związków siarki proces denitryfikacji heterotroficznej był wspomagany procesem denitryfikacji autotroficznej. Krótka faza tlenowa i obecność dodatkowych donorów elektronów umożliwiła denitryfikację autotroficzną.



Ryc. 4.8. Średnia efektywność procesu nityfikacji i denitryfikacji w reaktorze badanym i kontrolnym w pierwszym etapie badań

Reaktor badany charakteryzował się wyższym stężeniem osadu czynnego przez cały okres pierwszego etapu badań. Dawkowanie zredukowanych związków siarki w warunkach krótkiej fazy tlenowej wspomagał przyrost osadu czynnego. Zawartość biomasy organicznej w biomase ogólniej w reaktorze badanym była o kilka procent niższa niż procentowa zawartość biomasy organicznej w reaktorze kontrolnym. Przyczyna tych różnic była związana z magazynowaniem w biomase związków nieorganicznych, np. siarki elementarnej.

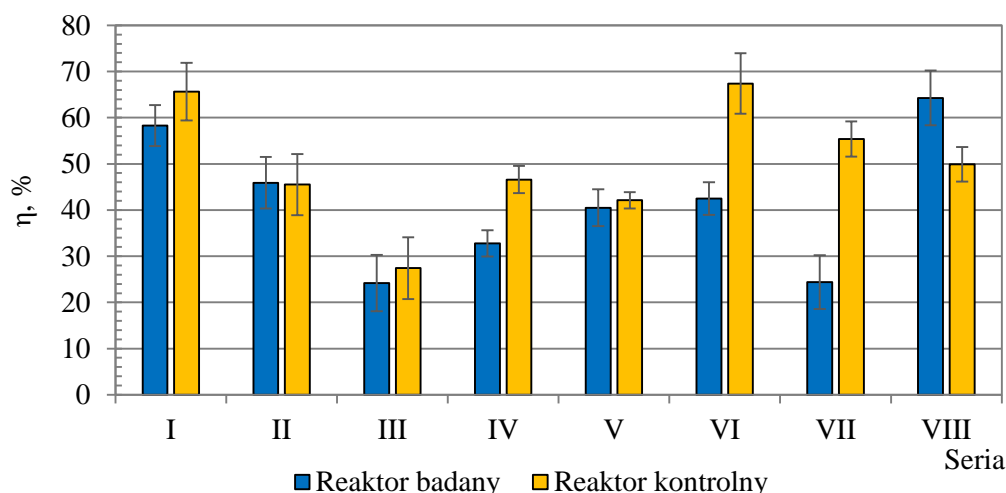
4.4. Drugi etap badań

4.4.1. Analiza wskaźników zanieczyszczeń w drugim etapie badań

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono analizę wskaźników zanieczyszczeń w drugim etapie badań. Numerom serii na rycinach odpowiadają dawki $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zawarte w tabeli 3.2.

4.4.1.1. Azot amonowy w drugim etapie badań

Efektywność usuwania azotu amonowego w reaktorach, przedstawiona na ryc. 4.9, stopniowo malała w trzech pierwszych seriach badań. Najniższą sprawność obu reaktorów odnotowano w III serii badań, gdzie dobowy ładunek $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dodatkowo dawkowanego do reaktora badanego wynosił 500 mg/d. Reaktor badany charakteryzował się sprawnością na poziomie 24%, a reaktor kontrolny – 27%. W IV i V serii badań efektywność usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym wzrosła do 33 i 41%. Ostatecznie, efektywność usuwania azotu amonowego w reaktorze kontrolnym w seriach IV - VIII wynosiła powyżej 40%. Wydłużenie fazy tlenowej w drugim etapie badań wykluczyło załamanie systemu. Po obniżeniu sprawności nityfikacji do 24% w reaktorze badanym i 27% w reaktorze kontrolnym (III seria badań) zaobserwowano stopniową adaptację osadu czynnego do warunków panujących w reaktorach.



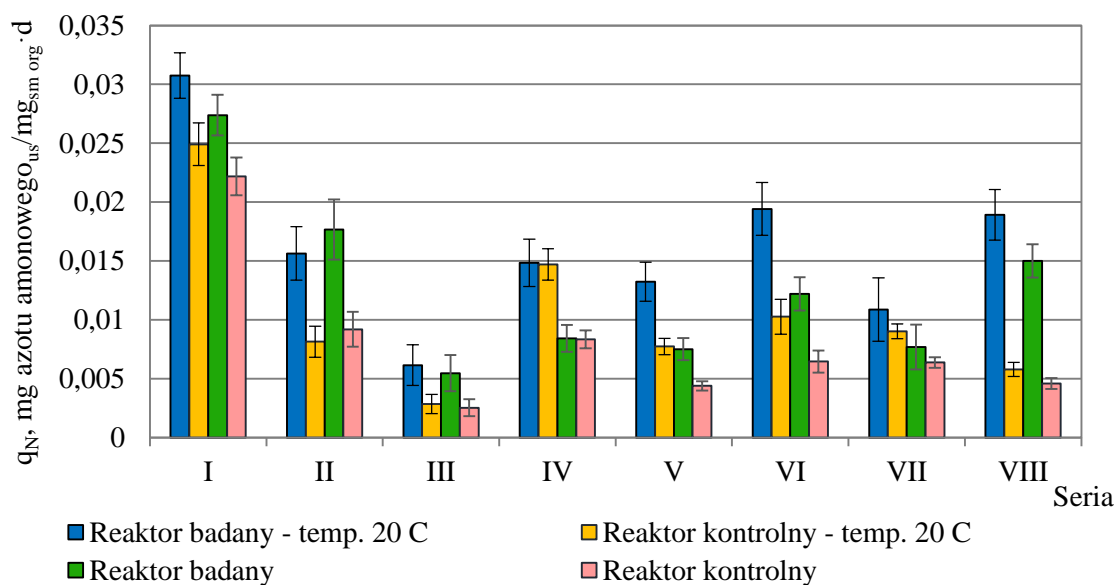
Ryc. 4.9. Średnia efektywność usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

W reaktorze badanym nityfikacja była poprzedzona utlenianiem zredukowanych związków siarki i związków organicznych w fazie tlenowej. Wyższa sprawność usuwania azotu

amonowego w reaktorze badanym przy wysokich dawkach $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VIII seria badań) świadczy o obecności innego akceptora elektronów.

W przeciwieństwie do pierwszego etapu badań, w drugim etapie nie odnotowano załamania procesów. Stwierdzono natomiast przełom w VIII serii badań. Efektywność utleniania azotu amonowego w naprzemiennych warunkach tlenowych wzrastała w obecności siarki siarczanowej. Warunkiem była jednak odpowiednia dawka zredukowanych związków siarki, a co za tym idzie siarki siarczanowej. Siarczany mogą występować w roli akceptora elektronów i konkurować z tlenem – w warunkach ograniczonego dostępu do O_2 – podczas utleniania azotu amonowego.

Rycina 4.10 przedstawia szybkość usuwania azotu amonowego (q_N) w reaktorze badanym i kontrolnym w przeliczeniu na ilość biomasy organicznej w reaktorach.



Ryc. 4.10. Średnia szybkość usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

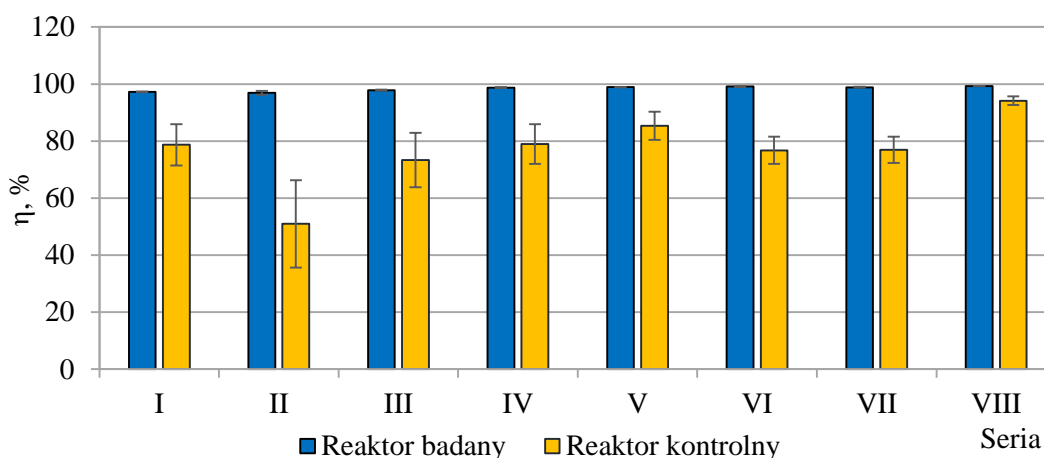
Szybkość usuwania azotu amonowego w stosunku do ilości biomasy w reaktorze była wyższa w reaktorze badanym i wynosiła 0,0058 – 0,0273 $\text{mg N} - \text{NH}_4 \text{ us} / \text{mg}_{\text{Sm org}} \cdot \text{d}$. Najniższą wartość q_N dla reaktora badanego i kontrolnego odnotowano w III serii badań. Wartość parametru, obliczona dla reaktora badanego, była ok. dwa razy wyższa niż q_N dla reaktora kontrolnego (0,0025 $\text{mg N} - \text{NH}_4 \text{ us} / \text{mg}_{\text{Sm org}} \cdot \text{d}$). W IV serii badań szybkość usuwania azotu amonowego w reaktorach była porównywalna i wynosiła ok. 0,0084 $\text{mg N} - \text{NH}_4 \text{ us} / \text{mg}_{\text{Sm org}} \cdot \text{d}$. W VIII serii badań szybkość usuwania azotu amonowego w

reaktorze badanym wzrosła do $0,015 \text{ mg N} - \text{NH}_4 \text{ us} / \text{mg}_{\text{sm org}} \cdot \text{d}$. W reaktorze kontrolnym szybkość usuwania azotu amonowego wynosiła $0,0046 \text{ mg N} - \text{NH}_4 \text{ us} / \text{mg}_{\text{sm org}} \cdot \text{d}$.

Podobnie jak w pierwszym etapie badań, uzyskane wyniki szybkości usuwania azotu amonowego skorygowano zgodnie z uproszczonym równaniem Arrheniusa. Wprowadzona korekta nie miała wpływu na interpretację wyników.

4.4.1.2. Jon siarczkowy w drugim etapie badań

Sprawność usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym i kontrolnym prezentuje ryc. 4.11.

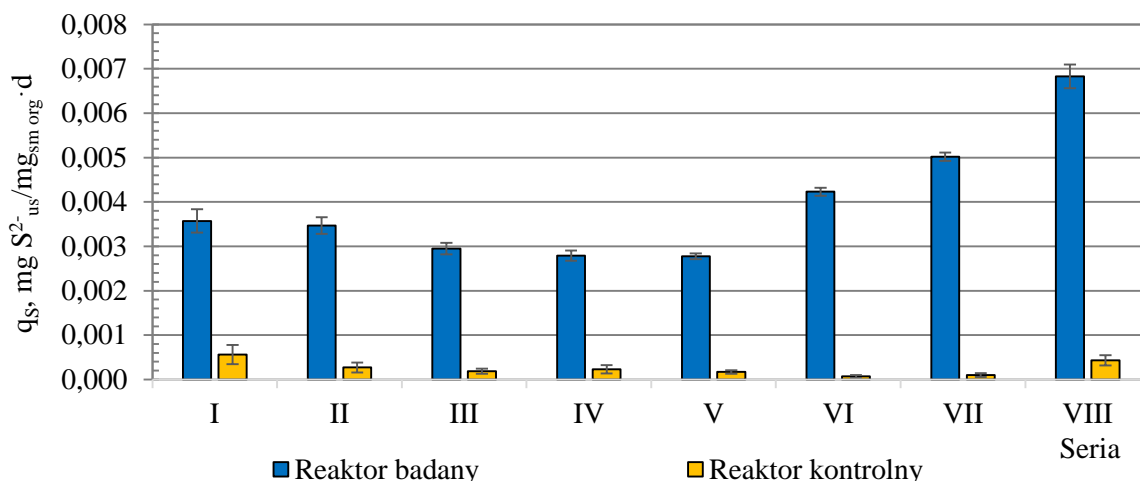


Ryc. 4.11. Średnia efektywność usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

Sprawność usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym była wyższa niż w reaktorze kontrolnym i wynosiła od 97% (I seria badań) do 99% (IV - VIII seria badań). W reaktorze kontrolnym sprawność usuwania S^{2-} była najniższa w II serii (51%), a najwyższa w VIII serii badań (94%).

Szybkość usuwania jonu siarczkowego (q_s) w przeliczeniu na ilość biomasy organicznej znajdującej się w reaktorze badanym i kontrolnym prezentuje ryc. 4.12.

Podobnie jak w pierwszym etapie badań, wartość parametru q_s była wyższa w reaktorze badanym niż kontrolnym. Szybkość usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym początkowo malała i w V serii wynosiła $0,0028 \text{ mg S}^{2-} \text{ us} / \text{mg}_{\text{sm org}} \cdot \text{d}$. W kolejnych seriach badań odnotowano wzrost wartości q_s do $0,0068 \text{ mg S}^{2-} \text{ us} / \text{mg}_{\text{sm org}} \cdot \text{d}$ (VIII seria badań). Szybkość usuwania jonu siarczkowego była wyższa niż w pierwszym etapie doświadczenia.



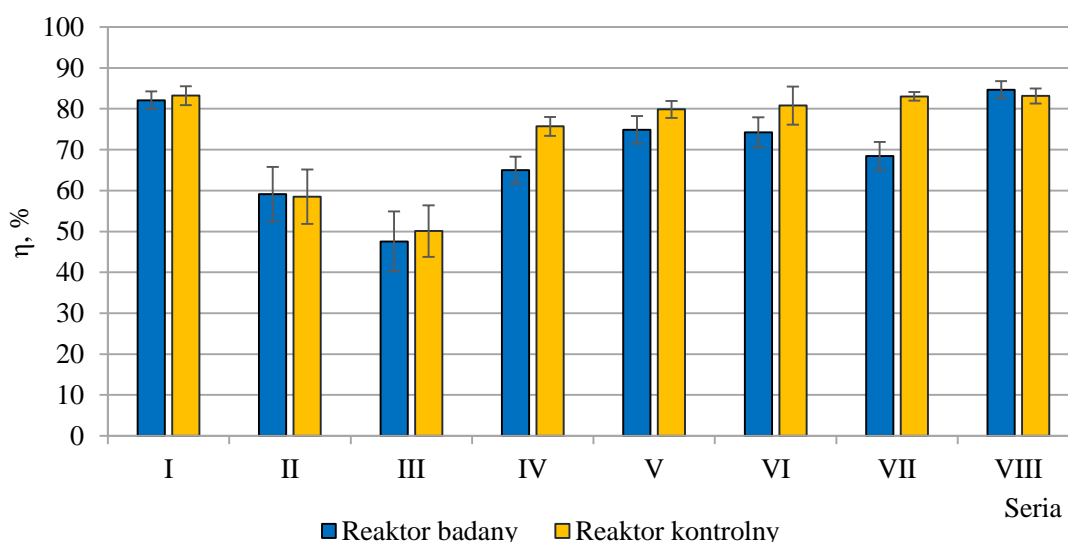
Ryc. 4.12. Średnia szybkość usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

4.4.1.3. Związki organiczne w drugim etapie badań

Efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) została przedstawiona na ryc. 4.13.

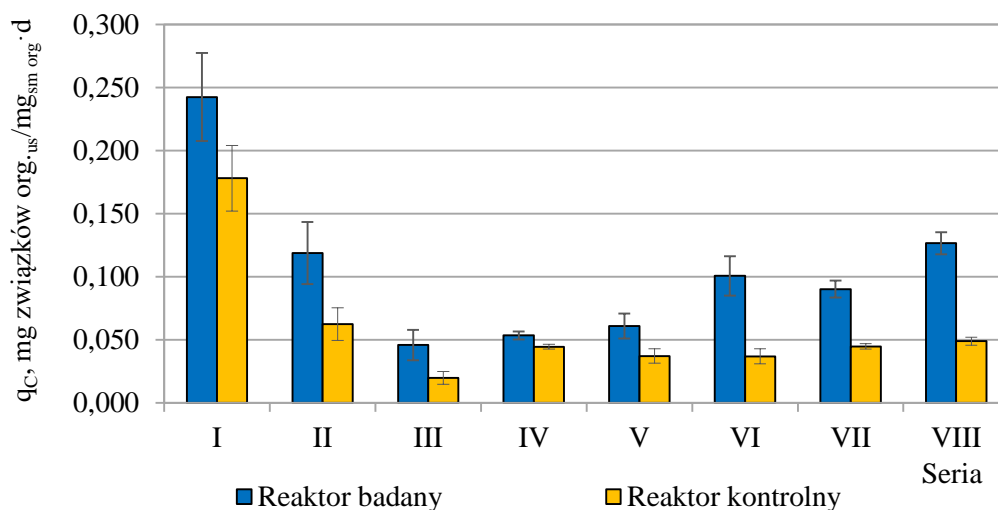
W reaktorze badanym efektywność usuwania związków organicznych była niższa niż w reaktorze kontrolnym. Taki stan rzeczy odnotowano w seriach I – VII. Najniższą wartość parametru odnotowano w III serii badań (48%), a najwyższą w VIII serii badań (85%).

Efektywność usuwania związków organicznych w reaktorze kontrolnym wahała się od 50% (w III serii badań) do 83% (w I, VII i VIII serii badań). Wyższa efektywność usuwania związków organicznych w reaktorze kontrolnym była wynikiem skuteczniejszego procesu denitryfikacji heterotroficznej.



Ryc. 4.13. Średnia efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych w ChZT w reaktorze badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

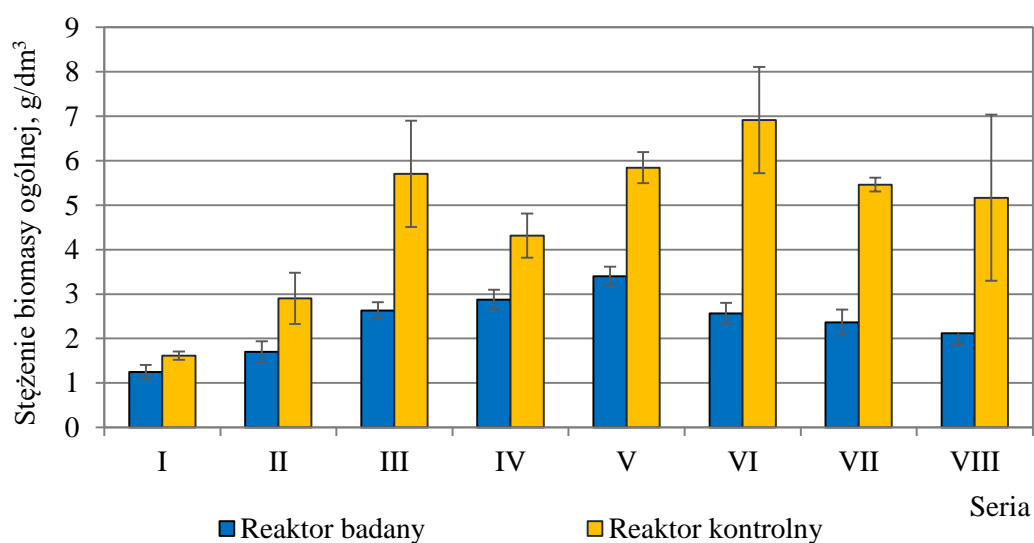
Szybkość usuwania związków organicznych w poszczególnych reaktorach przedstawiono na ryc. 4.14. W drugim etapie, w przeciwieństwie do pierwszego etapu, szybkość usuwania związków organicznych była wyższa w reaktorze badanym. Zarówno w reaktorze kontrolnym jak i badanym, najniższą szybkość usuwania związków organicznych odnotowano w trzeciej serii badań, a najwyższą w pierwszej serii badań.



Ryc. 4.14. Średnia szybkość usuwania związków organicznych do ilości biomasy organicznej znajdującej się w reaktorze badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

4.4.2. Stężenie biomasy ogólnej w reaktorach w drugim etapie badań

W kolejnej części badań określono stężenie biomasy ogólnej w reaktorze badanym i kontrolnym – ryc. 4.15.



Ryc. 4.15. Średnie stężenie biomasy ogólnej w układzie badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

Reaktor kontrolny charakteryzował się wyższym stężeniem biomasy w układzie niż reaktor badany, w całym okresie badań. Najwyższe stężenie biomasy w reaktorze kontrolnym odnotowano w VI serii badań – 6,9 g/dm³, a najniższe w I serii badań – 1,6 g/dm³. Stała wydajności biomasy (Y) obliczana dla reaktora kontrolnego mieściła się w zakresie 0,2 – 0,8 g_{sm org}/g_{ChZT}.

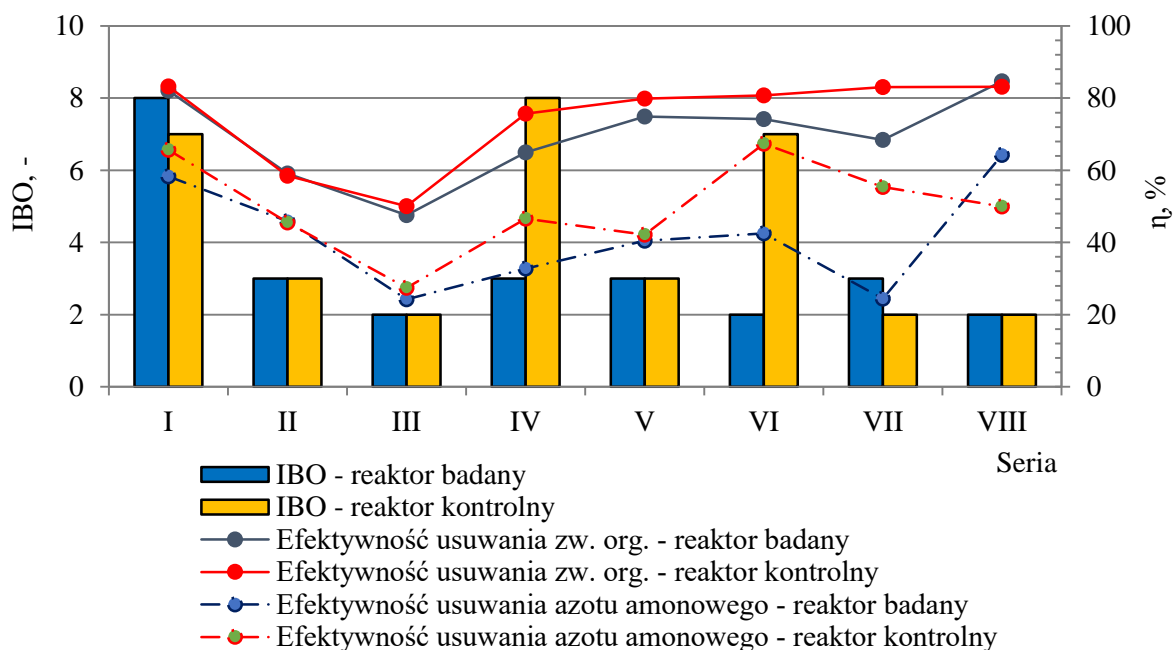
Najniższe stężenie biomasy ogólnej w reaktorze badanym również odnotowano w I serii badań – 1,2 g/dm³. Ilość biomasy w reaktorze badanym początkowo wzrastała. W V serii badań odnotowano stężenie biomasy ogólnej na poziomie 3,4 g/dm³. W kolejnych seriach stężenie biomasy ogólnej w układzie zmalała do 2,1 g/dm³ w VIII serii badań. Stała wydajności biomasy (Y) obliczana dla reaktora badanego wynosiła 0,2 – 0,7 g_{sm org}/g_{ChZT}.

W drugim etapie badań, w przeciwieństwie do etapu pierwszego, ilość biomasy w reaktorze badanym była mniejsza niż w reaktorze kontrolnym. Problemem eksploatacyjnym okazało się wymywanie osadu czynnego z reaktora badanego. Wydłużona faza tlenowa w reaktorze wzbogaconym o związki siarki spowodowała rozdrobnienie osadu czynnego, co skutkowało jego wymywaniem poza układ.

4.4.3. Analiza mikroskopowa w drugim etapie badań

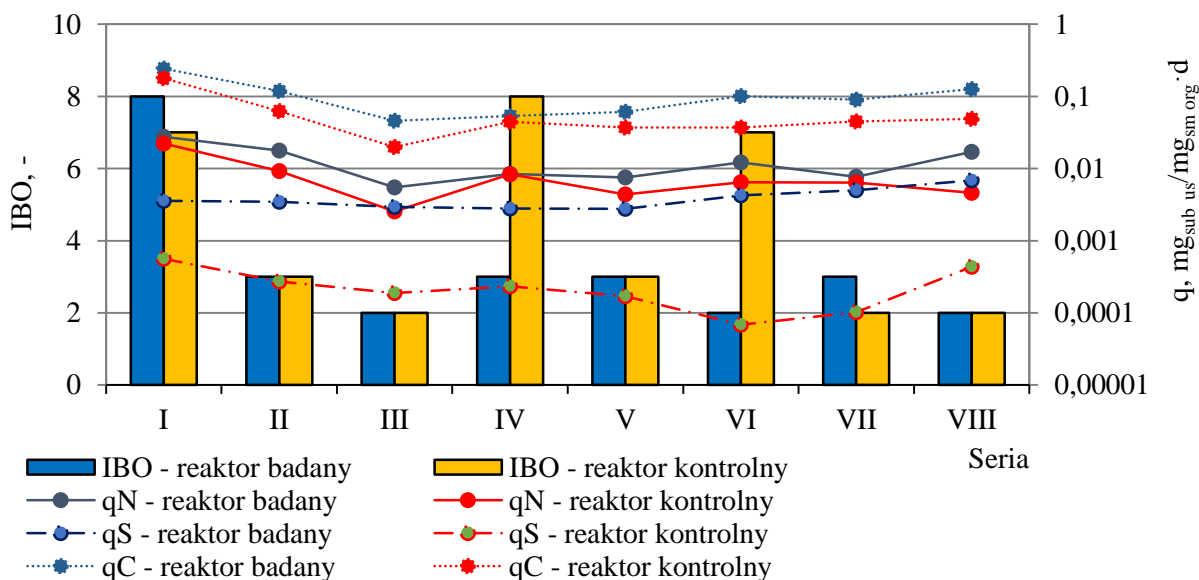
Rycina 4.16 prezentuje wartości indeksu biotycznego osadu (IBO) na tle efektywności usuwania azotu amonowego i związków organicznych wyrażonych jako ChZT w reaktorze badanym i kontrolnym. Indeks biotyczny osadu (IBO) dla reaktora badanego i kontrolnego został obliczony na podstawie przeprowadzonej analizy mikroskopowej. Jakość osadu czynnego, określoną dla reaktora badanego na podstawie indeksu biotycznego osadu, tylko w pierwszej serii badań zaliczono do pierwszej klasy. W seriach badań II – VIII osad czynny zaliczono do osadu o słabym biologicznym oczyszczaniu w komorze napowietrzania – czwarta klasa jakości osadu.

Obserwacje mikroskopowe prowadzone dla reaktora kontrolnego wskazały na bardzo dobrą jakość osadu czynnego (pierwsza klasa jakości osadu) w I, IV i VI serii badań. Osad zakwalifikowany do tej klasy charakteryzował się bardzo dobrą aktywnością biologiczną i wydajnością. Wraz ze wzrostem wartości indeksu biotycznego osadu odnotowano wzrost efektywności usuwania azotu amonowego. W pozostałych seriach badań wartość indeksu biotycznego osadu w reaktorze badanym i kontrolnym była porównywalna – czwarta klasa jakości osadu. Jak podaje literatura, osad tej klasy charakteryzuje się słabym biologicznym oczyszczaniem w komorze napowietrzania.



Ryc. 4.16. Wartość indeksu biotycznego osadu oraz efektywność usuwania azotu amonowego i związków organicznych (ChZT) w reaktorze badanym i kontrolnym

Rycina 4.17 przedstawia szybkość usuwania azotu amonowego (q_N), jonu siarczkowego (q_S) i związków organicznych (q_C) w reaktorze badanym i kontrolnym na tle wartości indeksu biotycznego osadu. Wartość IBO maleje wraz ze spadkiem szybkości usuwania azotu amonowego w reaktorach. Podobną tendencję można zaobserwować w przypadku szybkości usuwania związków organicznych. Szybkość usuwania związków siarki nie ma wpływu na kształtowanie się indeksu biotycznego osadu.

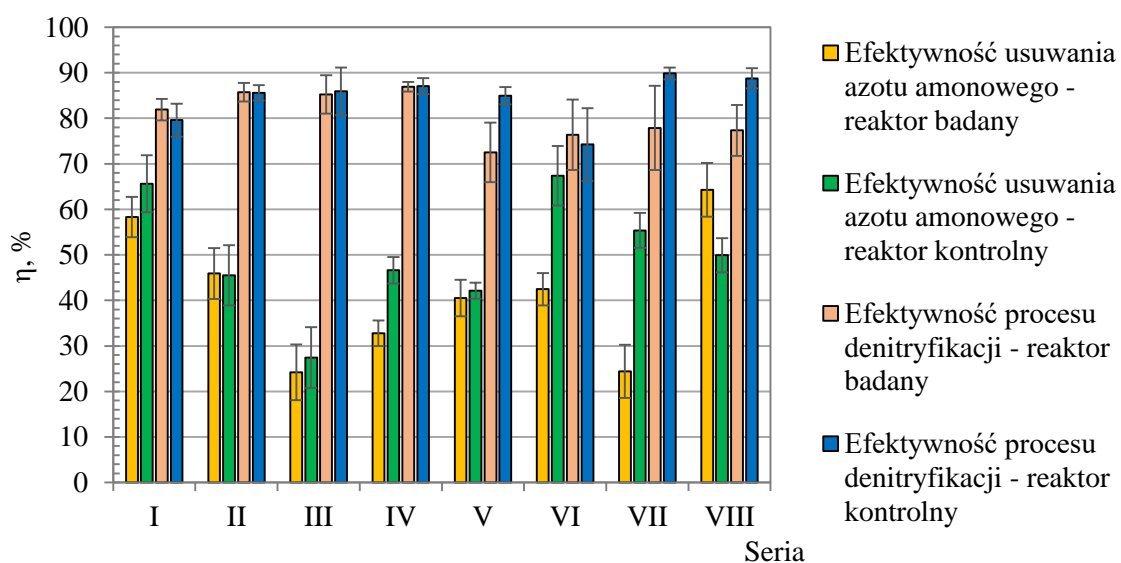


Ryc. 4.17. Wartość indeksu biotycznego osadu oraz szybkość usuwania azotu amonowego (q_N), jonu siarczkowego (q_S) i związków organicznych (q_C) w reaktorze badanym i kontrolnym

4.5. Podsumowanie drugiego etapu badań

W drugim etapie badań faza tlenowa została wydłużona do 30 min. Zmiana czasu napowietrzania miała zapobiec zahamowaniu tlenowych procesów biochemicznych w trakcie zwiększania dawki siarczków, co udało się osiągnąć. W ostatniej serii drugiego etapu badań, podczas dawkowania $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w ilości 1000 mg/dm^3 , osiągnięto wyższą sprawność utleniania azotu amonowego w reaktorze badanym niż w reaktorze kontrolnym. Szybkość usuwania azotu amonowego była wyższa w reaktorze badanym w całym okresie badań. Największą różnicę pomiędzy wartościami q_N , obliczonymi dla reaktora badanego i kontrolnego, odnotowano w VIII serii badań. W seriach charakteryzujących się porównywalną skutecznością utleniania azotu amonowego odnotowano wyższe stężenie azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych odprowadzonych z reaktora badanego. Świadczy to o niższej efektywności procesu denitryfikacji w tym reaktorze (ryc. 4.18).

Wydłużona faza tlenowa uniemożliwiła denitryfikację autotroficzną. Efektywność procesu denitryfikacji była niższa w reaktorze badanym niż w reaktorze kontrolnym między IV i VIII serią badań (ryc. 4.18). W tym okresie badań odnotowano niższą skuteczność usuwania związków organicznych w reaktorze badanym (ryc. 4.13). Związki organiczne są donorami elektronów w procesie denitryfikacji heterotroficznej. Niższa efektywność procesu denitryfikacji jest związana z mniejszym zużyciem donorów elektronów. Szybkość usuwania związków organicznych i azotu amonowego była wyższa w reaktorze badanym, pomimo mniejszej ilości biomasy w tym reaktorze.



Ryc. 4.18. Średnia efektywność procesu nityfikacji i denitryfikacji w reaktorze badanym i kontrolnym w drugim etapie badań

Podobnie jak w pierwszym etapie badań, efektywność usuwania jonu siarczkowego była wyższa w reaktorze badanym. Efektywność usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym rosła wraz ze wzrostem dawki $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Szybkość usuwania jonu siarczkowego w reaktorze badanym początkowo malała, jednak była wyższa niż szybkość usuwania jonu siarczkowego w reaktorze kontrolnym w całym okresie badań. Drugi etap badań charakteryzował się wyższymi wartościami parametrów q_N , q_S i q_C . Siarka siarczynowa, dopływająca do reaktora badanego i kontrolnego, była częściowo wykorzystywana w procesie utleniania, tworząc siarczany.

Ilość biomasy w reaktorze badanym była mniejsza niż w reaktorze kontrolnym. Problemem eksploatacyjnym w drugim etapie badań okazało się wymywanie osadu z reaktora badanego. Wydłużona faza tlenowa spowodowała rozbicie kłaczków i wyrzucenie osadu poza układ. Procentowa zawartość biomasy organicznej w biomase ogólnej była niższa w reaktorze badanym. Drugi etap badań potwierdził wcześniejsze obserwacje dotyczące akumulowania w osadzie czynnym nieorganicznych związków siarki.

Analiza mikroskopowa, będąca uzupełnieniem drugiego etapu badań, nie wskazywała na toksyczny wpływ dawkowanych związków siarki na mikroorganizmy żywe. Podczas badań zaobserwowano różnice w składzie osadu czynnego w reaktorach na poziomie identyfikowanych grup mikroorganizmów wskaźnikowych.

Najliczniej występującą w reaktorach grupą mikroorganizmów były orzęski wolnopływające, co znalazło odniesienie do wartości indeksu biotycznego. Warunki panujące w reaktorach – niedobory tlenu – determinowały występowanie orzęsków wolnopływających jako dominującej grupy kluczowej. Biorąc pod uwagę grupę kluczową - która jest konsekwencją zadanych warunków tlenowych - oraz zakładając całkowitą liczbę jednostek taksonomicznych tworzących mikrofaunę osadu czynnego > 10 , najwyższa wartość IBO wynosiła 5. Osad czynny, charakteryzujący się wartością indeksu biotycznego osadu równą 5, nadal zalicza się do trzeciej klasy jakości osadu. Świadczy to o niewystarczającym biologicznym oczyszczaniu w komorze napowietrzania oraz słabej wydajności procesów biochemicznych. Sposób obliczania indeksu biotycznego osadu nie odzwierciedla kondycji osadu czynnego pracującego w warunkach specyficznych, zwłaszcza jeżeli zakłada się regularne niedobory tlenu. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednoznacznie określić zależności pomiędzy wartościami IBO a efektywnością usuwania zanieczyszczeń.

5. PODSUMOWANIE I DYSKUSJA

W dotychczasowych eksperymentach naukowych autorzy wykorzystywali zredukowane związki siarki jako donory elektronów w procesie denitryfikacji autotroficznej. Tylko nieliczne publikacje (Sears i in. 2004, Beristain-Cardoso i in. 2010, Erguder i in. 2008) opisują wpływ związków siarki na pracę reaktora tlenowego. Stężenie tlenu było wówczas wysokie i prowadziło do szybkiego utlenienia jonu siarczkowego. W dostępnej literaturze nie zostały opisane reaktory pracujące w zmiennych warunkach tlenowych.

Przedstawione w pracy badania miały na celu określenie wpływu zredukowanych związków siarki na efektywność usuwania związków azotu ze ścieków bytowych w zmiennych warunkach tlenowych. Wykorzystane w tym celu reaktory charakteryzowały się specyficznymi warunkami pracy, nieopisywanymi dotąd w literaturze. Analizowano przemiany biochemiczne zachodzące w reaktorach biologicznych ze zmiennym napowietrzaniem. Zgodnie z przewidywaniami, krótka faza tlenowa w pierwszym etapie badań umożliwiła denitryfikację autotroficzną i utlenianie azotu amonowego za pomocą tlenu pochodzącego z siarczanów. Pomimo małej ilości tlenu dostarczanej do reaktorów, azot amonowy i związki siarki w reaktorze badanym były efektywniej utleniane niż w reaktorze kontrolnym w IV i VI serii badań (ryc. 4.1 i 4.3) Wydłużenie fazy tlenowej w drugim etapie badań determinowało redukcję azotanów głównie na drodze denitryfikacji heterotroficznej.

Charakterystyka ścieków surowych, obejmująca zależności między związkami siarki i azotu w reaktorze badanym (tab. 3.1), umożliwiła określenie produktów końcowych utleniania zredukowanych związków siarki, którymi były siarczany. Stosunek molowy N/S mieścił się w zakresie 0,5-1,4 dla pierwszego etapu i 0,7-1,25 dla drugiego etapu badań. Jak podaje literatura i potwierdzają badania własne, jon siarczkowy był (w tych warunkach) utleniany do siarki siarczanowej (Sher i in. 2008, Wang i in. 2005).

Pierwszy etap badań charakteryzował się krótką fazą tlenową, która ograniczała klasyczny proces utleniania azotu amonowego. Do reaktora badanego dawkowano zredukowane związki siarki, które wykazują duże powinowactwo do tlenu. Produktem utleniania siarczków były siarczany. Wzrost stężenia siarki siarczanowej obserwowano w każdej serii badań. Siarczany były wykorzystywane w dalszych przemianach jako akceptory elektronów i wspomagały proces utleniania azotu amonowego. Dlatego też proces utleniania azotu amonowego był bardziej stabilny w reaktorze badanym niż w reaktorze kontrolnym. Dodatkowe dawkowanie siarczków ograniczało proces nityfikacji do pierwszego etapu – nitritacji – wykorzystując część dostępnego tlenu rozpuszczonego. Podobne obserwacje przedstawili Erguder i in. (2008).

W opisanym przez naukowców doświadczeniu, stężenie tlenu w reaktorach było zdecydowanie wyższe niż w reaktorze badanym, opisywanym w pracy; stężenie dawkowanego S^{2-} było porównywalne.

Załamaniem procesów biochemicznych w reaktorze kontrolnym odnotowano w piątej serii badań I-ego etapu, przy czym w reaktorze badanym szybkość usuwania azotu amonowego (q_N) była wtedy najwyższa. Efektywność oraz szybkość usuwania związków organicznych (q_C) w reaktorze badanym była równa lub mniejsza niż w reaktorze kontrolnym. Wyjątek stanowiła VI seria badań, w której q_C było niższe w reaktorze kontrolnym. W reaktorze badanym zaobserwowano symultaniczną denitryfikację autotroficzną. Świadczy o tym wysoka skuteczność usuwania azotu azotanowego, pomimo niższej skuteczności usuwania związków organicznych (ryc. 4.5 i 4.8).

Reasumując, w pierwszym etapie badań reaktor badany charakteryzował się wyższą szybkością usuwania azotu amonowego w V i VI serii badań. Efektywność procesu nitrifikacji była wyższa w reaktorze badanym w seriach IV – VI - powyżej dawki $53,3 \text{ mg } S^{2-} / \text{d}$. Denitryfikacja była efektywniejsza w reaktorze badanym w całym okresie badań (ryc. 4.8). Proces był wspomagany przez autotrofy (denitryfikacja autotroficzna), o czym świadczy fakt, że nie odnotowano wzrostu wykorzystania związków organicznych w reaktorze badanym. Analiza statystyczna potwierdziła różnice szybkości usuwania jonu siarczkowego w reaktorach, we wszystkich seriach badań I-ego etapu.

W drugim etapie badań faza tlenowa została wydłużona. Zmiana czasu napowietrzania uniemożliwiła zahamowanie tlenowych procesów biochemicznych w trakcie zwiększania dawki siarczków. W ostatniej serii badań, przy dawce $133 \text{ mg } S^{2-} / \text{reaktor} \cdot \text{d}$, efektywność usuwania azotu amonowego w reaktorze badanym była wyższa niż w reaktorze kontrolnym. Szybkość usuwania związków organicznych była wyższa w reaktorze badanym, pomimo mniejszej ilości biomasy. W przeciwieństwie do I-ego etapu badań, szybkość usuwania azotu amonowego była wyższa w reaktorze badanym we wszystkich seriach II-ego etapu badań.

Efektywność usuwania związków organicznych w drugim etapie badań była wyższa w reaktorze kontrolnym. Wydłużona faza tlenowa znacząco ograniczyła lub uniemożliwiła denitryfikację autotroficzną. W reaktorze badanym w procesie denitryfikacji heterotroficzej donorami elektronów były głównie związki organiczne. Niższa efektywność procesu denitryfikacji (ryc. 4.18) była częściowo związana z mniejszym zużyciem związków organicznych w reaktorze badanym.

Szybkość oraz skuteczność usuwania jonu siarczkowego w drugim etapie badań była wyższa w reaktorze badanym niż w reaktorze kontrolnym. Podobną prawidłowość stwierdzono w pierwszym etapie badań.

Ilość biomasy w reaktorze badanym w drugim etapie badań była mniejsza niż w reaktorze kontrolnym, z uwagi na wymywanie osadu z reaktora (ryc. 4.15). W drugim etapie badań, podobnie jak w pierwszym, procentowa zawartość biomasy organicznej w biomase ogólnej była niższa w reaktorze badanym niż w reaktorze kontrolnym, ze względu na akumulowanie nieorganicznych związków siarki.

Analiza mikroskopowa, przeprowadzona dla drugiego etapu badań, nie wskazywała na toksyczny wpływ zredukowanych związków siarki na mikroorganizmy osadu czynnego. Najwyższa obliczona wartość indeksu biotycznego osadu wynosiła 5, co klasyfikuje osad w systemie o słabym biologicznym oczyszczaniu. Należy jednak pamiętać, że przyjęta metodyka obliczania IBO (Fiałkowska i in. 2010) zakłada pracę osadu w dobrze napowietrzanych reaktorach, a nie w warunkach o ograniczonym dopływie tlenu.

Podsumowując drugi etap badań można stwierdzić, że szybkość usuwania azotu amonowego była wyższa w reaktorze badanym – podobnie jak w V i VI serii pierwszego etapu badań. Wyższą efektywność procesu nityfikacji odnotowano w reaktorze kontrolnym w seriach badań I – VII. W ostatniej serii badań efektywność procesu nityfikacji była wyższa w reaktorze badanym. Prawdopodobnie azot amonowy był utleniany w wyniku redukcji siarki siarczanowej. Efektywność procesu denityfikacji w reaktorze badanym i kontrolnym była porównywalna w I – IV serii badań. Powyżej dawki 93,3 mg S²⁻/d efektywność procesu denityfikacji była wyższa w reaktorze kontrolnym, pomimo że nie występowała tam denityfikacja autotroficzna.

Przeprowadzone i opisane w pracy badania potwierdziły hipotezę postawioną w rozdziale drugim, że zredukowane związki siarki mają wpływ na nityfikację i denityfikację w reaktorach ze zmiennym napowietrzaniem. W badaniach wykorzystano reaktory przepływowe, pracujące w warunkach zmiennego napowietrzania, co dotąd nie zostało opisane w dostępnej literaturze. Osiągnięto wszystkie wyznaczone cele naukowe. Określono wpływ zredukowanych związków siarki na proces nityfikacji i denityfikacji oraz wskazano możliwe przemiany biochemiczne z wykorzystaniem utlenionych związków siarki.

Opisano wpływ ograniczonego dostępu do tlenu (krótka i wydłużona faza tlenowa) na proces nityfikacji zachodzący w obecności dodatkowo dawkowanych związków siarki.

Stwierdzono możliwość wystąpienia denitryfikacji autotroficznej w warunkach zmiennego napowietrzania. Efektywność i rodzaj denitryfikacji zależały od długości fazy tlenowej i stężenia tlenu w reaktorze (korzystne jest stężenie tlenu poniżej $1 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$).

Określono wpływ długości fazy tlenowej na efekt usuwania poszczególnych składników ze ścieków, wyrażający się w różnicach szybkości przebiegu procesów. W pierwszym etapie badań szybkość usuwania azotu amonowego (q_N) była wyższa w reaktorze badanym w dwóch seriach badań (V i VI seria), a szybkość usuwania związków organicznych (q_C) była wyższa w reaktorze badanym w jednej serii badań (VI seria). W drugim etapie badań szybkość usuwania azotu amonowego i związków organicznych była wyższa w reaktorze badanym w całym okresie badań.

W drugim etapie badań opisano wpływ związków siarki na biomasę biorącą udział w przemianach biochemicznych w reaktorach ze zmiennym napowietrzaniem. Stwierdzono, że zredukowane związki siarki nie wpływają negatywnie na kondycję biomasy. W pierwszym etapie badań (krótsza faza tlenowa) osad czynny lepiej sedymentował (nie był wymywany poza układ).

6. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano poniższe wnioski:

- Długość trwania fazy tlenowej determinuje kierunek przemian biochemicznych zachodzących w obecności zredukowanych związków siarki.
- W fazie tlenowej następuje symultaniczne utlenianie jonu siarczkowego, związków organicznych i azotu amonowego tlenem rozpuszczonym.
- Odpowiednio krótka faza tlenowa (ograniczony dopływ i niskie stężenie tlenu) umożliwia denitryfikację autotroficzną w warunkach beztlenowych.
- Zmienne warunki tlenowe panujące w reaktorze badanym umożliwiły utlenianie dawkowanych związków siarki w formie siarczków do siarki siarczanowej. Siarka siarczanowa może wspomagać proces utleniania azotu amonowego – pełni rolę akceptora elektronów.
- Niskie stężenie tlenu w reaktorze badanym umożliwiło utlenianie azotu amonowego z jednoczesną redukcją siarki siarczanowej.
- Krótka faza tlenowa i dawkowane związki siarki stymulowały przyrost biomasy; reaktor badany charakteryzował się wyższym stężeniem biomasy znajdującej się w układzie.

- Dawkowane związki siarki i wydłużona faza tlenowa spowodowały rozdrobnienie klaczków osadu czynnego i wymywanie ich poza układ; reaktor badany charakteryzował się niższym stężeniem biomasy znajdującej się w układzie.
- W reaktorze badanym procentowa zawartość biomasy organicznej w biomase ogólnej była niższa niezależnie od długości fazy tlenowej; wyższa zawartość substancji mineralnych prawdopodobnie była związana z magazynowaniem substancji nieorganicznych w osadzie czynnym.
- Analiza mikroskopowa, przeprowadzona dla drugiego etapu badań, nie wykazała toksycznego wpływu zredukowanych związków siarki na obserwowane mikroorganizmy osadu czynnego. Najwyższa obliczona wartość IBO dla reaktora badanego wynosiła 5, co klasyfikuje osad w systemie o słabym biologicznym oczyszczaniu (warunki niedoboru tlenu).

7. SPIS LITERATURY

1. Beristain-Cardoso, R., Texier, A. C., Sierra-Álvarez, R., Field, J. A., Razo-Flores, E., Gomez, J. (2008). Simultaneous sulfide and acetate oxidation under denitrifying conditions using an inverse fluidized bed reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(9), 1197-1203
2. Erguder, T. H., Boon, N., Vlaeminck, S. E., Verstraete, W. (2008). Partial nitrification achieved by pulse sulfide doses in a sequential batch reactor. *Environmental science & technology*, 42(23), 8715-8720.
3. Fiałkowska, E., Fyda, J., Pajdak-Stós, A., Wiąckowski, K. (2010). *Osad czynny: biologia i analiza mikroskopowa*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa.
4. Grabińska-Łoniewska, A., Słomczyńska, B., Rutkowska-Narożniak, A., Łebkowska, M., Słomczyński, T., & Zborowska, E. (2011). *Biologia Środowiska*. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa.
5. Malina, J. (1992). *Design of Anaerobic Processes for Treatment of Industrial and Municipal Waste, Volume VII*. CRC Press.
6. Reyes-Avila, J., Razo-Flores, E., Gomez, J. (2004). Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. *Water Research*, 38(14), 3313-3321.

7. Sears, K., Alleman, J. E., Barnard, J. L., Oleszkiewicz, J. A. (2004). Impacts of reduced sulfur components on active and resting ammonia oxidizers. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 31(8), 369-378.
8. Sher, Y., Schneider, K., Schwermer, C. U., van Rijn, J. (2008). Sulfide-induced nitrate reduction in the sludge of an anaerobic digester of a zero-discharge recirculating mariculture system. *Water research*, 42(16), 4386-4392.
9. Vallero, M. V. G. (2003). Sulfate reducing processes at extreme salinity and temperature. extending its application window.
10. Wang, A. J., Du, D. Z., Ren, N. Q., van Groenestijn, J. W. (2005). An innovative process of simultaneous desulfurization and denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Journal of Environmental Science and Health*, 40(10), 1939-1949.