



POLITECHNIKA

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

J11.01622

ISSN 1234-4338

PRACE NAUKOWE • INŻYNIERIA ŚRODOWISKA • z. 41



401000000010995

Jolanta Podedworna

ZINTEGROWANE USUWANIE AZOTU I FOSFORU W REAKTORZE SBR Z DŁUGOTRWAŁYM DAWKOWANIEM ŚCIEKÓW POPRZEC SELEKTOR



OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
WARSZAWA 2002

Spis rzeczy – Contents

J o l a n t a P o d e d w o r n a – Zintegrowane usuwanie azotu i fosforu w reaktorze SBR z długotrwałym dawkowaniem ścieków poprzez selektor.....	3
An integrated nitrogen and phosphorus removal in SBR (reactor) of long fill continuance of sewage via a selector	

J11.01622

628.3

F5

POLITECHNIKA WARSZAWSKA



**PRACE NAUKOWE
INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z. 41**

109887



WARSZAWA 2002

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

000106647

REDAKTOR DZIAŁOWY

Bogdan Mizieliński

OPINIODAWCY

Andrzej Królikowski

Maria Łebkowska

Opracowanie redakcyjne – Teresa Woźniak

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2002

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

00-644 WARSZAWA, POLNA 50, TEL. 825-75-18

PUBLISHING HOUSE OF THE WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

00-644 WARSAW, POLNA 50, PHONE: 825-75-18

Jolanta Podedworna

Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego

ZINTEGROWANE USUWANIE AZOTU I FOSFORU W REAKTORZE SBR Z DŁUGOTRWAŁYM DAWKOWANIEM ŚCIEKÓW POPRAZ SELEKTOR

Rękopis dostarczono 24.10.2001 r.

W pracy zaprezentowano wyniki badań nad zintegrowanym usuwaniem azotu i fosforu, w poprzedzonym selektorem, reaktorze typu SBR, z długotrwałym dawkowaniem ścieków w zmiennych warunkach tlenowych. Wskazano parametry determinujące wartości szybkości procesów jednostkowych oraz relacje między tymi procesami. Potwierdzono znaczenie selektora dla utrzymania dobrych własności sedymentacyjnych osadu oraz dowiedziono jego wpływu na wysoko efektywną nityfikację bez względu na wiek osadu w przedziale 18÷5 dni. Za ważne czynniki decydujące o wysokim stopniu usuwania biogenów w analizowanym układzie technologicznym uznano także: symultaniczną nityfikację/denitryfikację we wszystkich fazach cyklu oraz synergizm procesów denitryfikacji i defosfatacji biologicznej, będący skutkiem wytworzenia się w biomacie osadu populacji bakterii zdolnych do nadmiarowej akumulacji polifosforanów z wykorzystaniem NO_3^- jako akceptora elektronów.

WSTĘP

Sekwencyjne reaktory porcjowe (ang. *sequencing batch reactor* – SBR) stanowią jedno z rozwiązań porcjowego urządzenia osadu czynnego, definowanego jako układ, w którym biologiczne oczyszczanie ścieków zachodzi w jednym zbiorniku, przy czym podczas cyklu pracy zwierciadło ścieków zmienia swój poziom, a odprowadzanie ścieków oczyszczonych przebiega okresowo w krótkim czasie (ATV-M210).

Dzięki możliwości zapewnienia czasowo zmienianych warunków tlenowych, ten jednoosadowy, wielofazowy proces osadu czynnego może być uznany za

technologię wysoko efektywnego usuwania substancji biogenych na drodze biologicznej, spełniającą wymagania naturalnego odbiornika ścieków w zakresie usuwania związków węgla, azotu i fosforu.

Do chwili obecnej istnieje już wiele modyfikacji klasycznego systemu SBR, które poparte są licznymi wynikami uzyskiwanych efektów oczyszczania ścieków. Mimo to, biologiczne usuwanie związków biogenych w reaktorach tego typu nie jest tak dobrze udokumentowane w literaturze jak analogiczne procesy zachodzące w reaktorach przepływowych. Obiektywne trudności napotyka się zwłaszcza w realizacji zintegrowanego usuwania azotu i fosforu. Są one spowodowane istotnymi rozbieżnościami w optymalnych warunkach przebiegu procesów nitrifikacji, denitrifikacji i defosfatacji biologicznej. Opracowane dotychczas podstawy teoretyczne procesów jednostkowych, takie jak modele parametryczne i równania kinetyczne, pozwalają tylko po części przewidzieć efekty oczyszczania w nowo projektowanych oczyszczalniach. W dostępnej wiedzy na temat możliwości optymalizacji oczyszczania ścieków w sekwencyjnych reaktorach porcjowych istnieje jeszcze wiele znaków zapytania. Usprawiedliwiają one kontynuację badań technologicznych, w celu określenia wzajemnych relacji między procesami jednostkowymi w zależności od warunków ich przebiegu.

Prowadzone w latach osiemdziesiątych badania nad oczyszczaniem ścieków w reaktorach SBR wykazały, że naprzemienne warunki beztlenowo-tlenowe w fazie napełniania gwarantują wysoką efektywność usuwania związków biogenych, przy równocześnie niekorzystnej charakterystyce sedymentacyjnej osadu czynnego uniemożliwiającej *de facto* wykorzystywanie tej technologii w skali technicznej.

W wyniku kilkuletnich badań własnych (Podedworna, 1997; Podedworna i in., 1997; Podedworna i in., 1998), wstępnie potwierdzających możliwość wysoko sprawnego oczyszczania ścieków w reaktorze SBR z długotrwałym dawkowaniem w zmiennych warunkach tlenowych, opracowano nowy układ technologiczny, w którym w celu wyeliminowania pęcznienia osadu i trudności w rozdziale fazy ciekłej i stałej zastosowano specyficzną recyrkulację wewnętrzną, dzięki czemu uzyskuje się gradient stężenia związków organicznych na dopływie i wewnątrz reaktora, osiągając tym samym efekt selektora.

W pracy przedstawiono kompleksową ocenę efektywności określonej powyżej strategii oczyszczania, dokonaną na podstawie wyników wielomiesięcznych doświadczeń, przeprowadzonych w laboratoryjnym modelu reaktora SBR, w latach 1999 i 2000. Część doświadczalną poprzedzono analizą obecnego stanu wiedzy w zakresie przemian związków azotu i fosforu oraz przeglądem piśmiennictwa na temat przyjmowanych w przeszłości i preferowanych aktualnie kierunków badań podstawowych i aplikacyjnych z wykorzystaniem technologii SBR.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. AKTUALNY STAN WIEDZY W ZAKRESIE BIOCHEMICZNYCH PRZEMIAN ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH

1.1. PRZEMIANY AZOTU

Od stu lat usuwanie azotu ze ścieków łączone jest z podstawowym łańcuchem biochemicznych przemian od azotu organicznego przez azot amonowy i azot utleniony do azotu gazowego. Zachodzące procesy amonifikacji, nityfikacji i denityfikacji dysymilacyjnej określane są już mianem przemian klasycznych, a ich podstawy i mechanizmy są dokładnie opisane w wielu pozycjach literatury przedmiotu (m.in. Szetela, 1996).

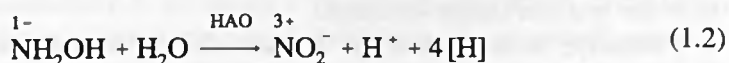
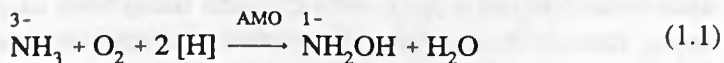
Mimo wcześniej prowadzonych już badań, istotny przełom w wiedzy na temat przemian azotu mineralnego nastąpił dopiero w kilku ostatnich latach. W świetle najnowszych doniesień literaturowych, poza wymienioną wyżej, i uznaną za klasyczną, drogę eliminacji azotu ze ścieków za możliwe uznać należy jeszcze trzy inne:

- nityfikacja autotroficzna/autotroficzna denityfikacja tlenowa,
- nityfikacja autotroficzna/autotroficzna denityfikacja beztlenowa,
- nityfikacja heterotroficzna/heterotroficzna denityfikacja tlenowa.

Nityfikacja autotroficzna

Choć zasadniczo teoria autotroficznej nityfikacji nie uległa zmianie, to odkrycie, że hydroksyloamina, będąca produktem pośrednim I fazy procesu, może stanowić substrat dla bakterii z rodzaju *Nitrosomonas*, rzuca nowe światło na nieznane dotąd mechanizmy przemian azotu nieorganicznego.

Utlenianie amoniaku do azotynów przez bakterie *Nitrosomonas* przebiega w 2 etapach (Bock i in. 1992)



Reakcja (1.1) jest katalizowana przez enzym AMO (monooksygeneza amonu). Reakcja (1.2) generująca energię zachodzi przy udziale enzymu HAO (oksydoreduktaza hydroksyloaminy) (Hooper i in., 1984, cytując za Jettenem i in.,

1997) z wodą, stanowiącą źródło drugiego atomu tlenu w azotynie (Anderson i Hooper, 1983). Reakcja ta wymaga transferu 4. elektronów, których pochodzenie nie jest jeszcze w pełni poznane.

Choć już Kluyver i Donker (1926), cytując za Jettenem i in. (1997), jako pierwsi uznali hydroksyloaminę (NH_2OH) za pośredni etap utleniania jonu amonowego do azotynów, to dopiero Boettcher i Koops (1994) oraz de Bruijn i in. (1995) wykazali, że *Nitrosomonas* mogą na niej wzrastać. W hodowli okresowej na mieszance substratowej hydroksyloaminy i amoniaku, Boettcher i Koops (1994) uzyskali wzrost *Nitrosomonas* z ponad dwukrotnie wyższą wydajnością (0,5 mg białka/mM) w stosunku do oznaczonej wcześniej dla samego amoniaku (0,2 mg białka/mM). W hodowli chemostatycznej podobne rezultaty uzyskali de Bruijn i in. (1995), odnotowując, dla substratu w proporcji 20 mM amoniaku i 10 mM hydroksyloaminy, podniesienie wydajności biomasy *Nitrosomonas* do 4,7 mg s.m./mM przy wartości 1,4 mg s.m./mM dla hodowli prowadzonej jedynie na amoniaku. W każdym przypadku wzrostu bakterii na mieszaninie hydroksyloaminy i amoniaku, odzysk azotu w formie azotynów był jednak zawsze mniejszy od wynikającego ze stechiometrii reakcji, co wskazywało na formowanie lotnych tlenków azotu. Przeprowadzone dla wyjaśnienia tego „ubytku” azotu doświadczenia w warunkach beztlenowych wykazały, że w środowisku anoksyicznym w obecności hydroksyloaminy lub amoniaku *Nitrosomonas* są zdolne do redukcji azotynów, produkując przy tym N_2O . Mimo powtarzalności pozytywnych wyników w hodowli okresowej, próby beztlenowego wzrostu *Nitrosomonas* przeprowadzone metodą hodowli ciągłej na podłożu z hydroksyloaminą, jonami amonowymi i azotynem nie były jednak w pełni udane (de Bruijn i in., 1995).

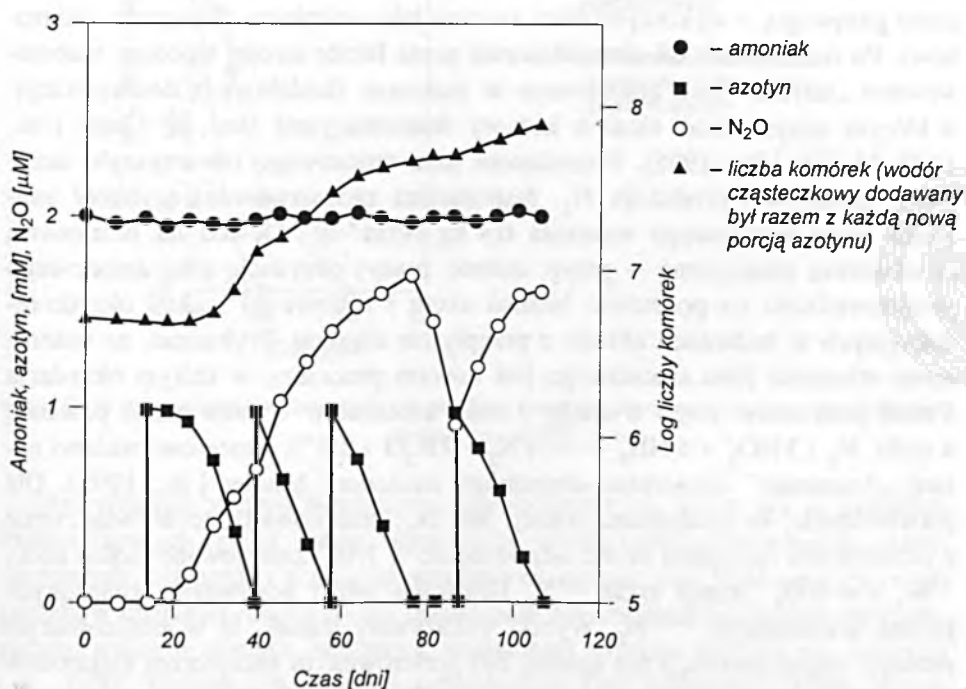
Autotroficzna denitryfikacja tlenowa

Prowadząc hodowlę bakterii z rodzaju *Nitrosomonas* w warunkach ograniczonego natleniania, Bock i in. (1995) zaobserwowali znaczący ubytek azotu ($16 \div 100\%$). Autorzy wykazali, że w analizowanym środowisku jako donor elektronów do redukcji azotynu przez *N. eutropha* może służyć wodór cząsteczkowy (rys. 1.1).

Przyrost komórek w tym eksperymencie związany był z redukcją azotynów. Na ogół produktem końcowym był azot gazowy, ale odnotowano także małe ilości NH_2OH i N_2O . W warunkach braku tlenu rozpuszczonego w mieszanej kulturze *N. eutropha* i *Enterobacter aerogenes*, mimo odnotowanej redukcji azotynów, do której dawcą elektronów był jon amonowy, nie zaobserwowano wzrostu liczby komórek.

Produkcję azotu gazowego z amoniaku w warunkach niskiego stężenia tlenu uzyskali także Muller i in. (1995). W szczelnym dla gazu i zaszczipionym osadem utleniającym jon amonowy reaktorze, przy koncentracji tlenu powyżej 0,15%, zużyciu tlenu towarzyszyło zawsze powstawanie N_2 . Gdy stężenie tlenu wynosiło 0,3%, powstający azot gazowy stanowił 58% jonu

amonowego. W warunkach beztlenowych żadnej przemiany jonu amonowego nie odnotowano. Sformułowano następujące hipotezy powstawania azotu w przeprowadzonym eksperymencie: konwencjonalna denitryfikacja przez heterotrofy z wykorzystaniem endogennego źródła węgla lub denitryfikacja z udziałem bakterii autotroficznych, w której elektrony pochodziły z utleniania albo jonu amonowego, albo azotynu. Biorąc pod uwagę fakt, że wydzielanie azotu gazowego występowało tylko w obecności niskiego stężenia tlenu i po dodaniu jonu amonowego, a zanikało przy braku tego jonu mimo obecności wystarczającej ilości azotynu, uznano, że zarówno denitryfikacja konwencjonalna, jak i utlenianie azotynu powinny zostać wykluczone w rozważanym przypadku jako możliwe drogi redukcji azotu. Na podstawie reakcji stechiometrycznej i różnic w bilansie azotu, Muller i in. (1995) wykazali, że N_2 zaw sze pochodził od jonu amonowego.



Rys. 1.1. Beztlenowy wzrost *Nitrosomonas eutropha* z wykorzystaniem wodoru cząsteczkowego jako donora elektronów do redukcji azotynu (Bock i in., 1995)

W świetle przedstawionych publikacji i wcześniejszych badań cytowanych autorów jednoznacznie stwierdzono, że nityfikatory w warunkach niskiego stężenia tlenu w oczyszczanych ściekach mogą znacząco się przyczynić do usuwania z nich azotu, przez udział w produkcji N_2O i N_2 (Jetten i in., 1997).

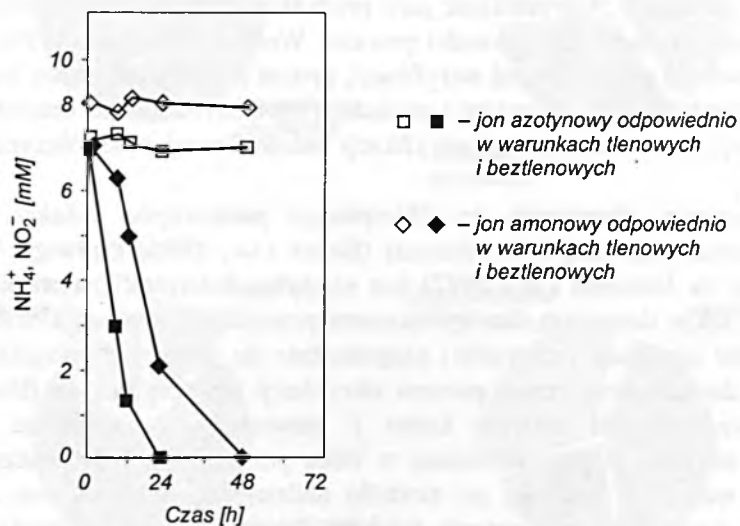
Do pełnego usunięcia azotu można wykorzystać także proces częściowej nityfikacji NH_4^+ do NO_2^- , po którym następuje beztlenowe utlenianie pozostałego

jonu amonowego przeprowadzone w tym samym lub oddzielnych reaktorach. Kuai i Verstraede (1998) nazywają ten proces ograniczoną tlenowo autotroficzną nityfikacją – denityfikacją lub procesem „Oland” (*oxygen limited autotrophic nitrification – denitrification*).

Autotroficzna denityfikacja beztlenowa (proces „Anammox”)

Do niedawna utlenianie jonu amonowego identyfikowano tylko z systemami tlenowymi. Teoretycznie jednak jon amonowy może być nieorganicznym donorem elektronów, wykorzystywanym w procesie denityfikacji. Podając za Mulderem i in. (1995), wolna energia tej reakcji (-297 kJ/mol) jest bez mała tak samo znacząca jak przypisywana tlenowej nityfikacji (-349 kJ/mol). Cytując za Jettenem i in. (1997), Broda (1977) opisał potencjalną obecność w naturze chemolitotroficznych bakterii zdolnych do utleniania amoniaku do azotu gazowego, z wykorzystaniem azotanu jako utleniacza (akceptora elektronów). Po wielu latach od sformułowania przez Brodę swojej hipotezy zaobserwowano „ubytek” jonu amonowego w reaktorze fluidalnym z denityfikacją, w którym oczyszczano eluat z komory fermentacyjnej (van de Graaf i in., 1990; Mulder i in., 1995). Przemianom jonu amonowego towarzyszyło zużywanie azotanów i produkcja N_2 . Najmniejsza zaobserwowana szybkość usuwania azotu amonowego wynosiła $0,4 \text{ kg N/(m}^3 \cdot \text{d)}$. Dowód na beztlenową (a właściwie anoksydacyjną – przyp. autorki pracy) oksydację jonu amonowego przeprowadzono na podstawie bilansu azotu i równowagi reakcji oksydo-redukcyjnych w badaniach układu o przepływie ciągłym. Wykazano, że anaerobowe utlenianie jonu amonowego jest nowym procesem, w którym oksydacja 5 moli jonu amonowego wymaga 3 moli azotanu, w wyniku czego powstają 4 mole N_2 ($3 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ NH}_4^+ \longrightarrow 4 \text{ N}_2 + 9 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+$). Procesowi nadano nazwę „Anammox” (*anaerobic ammonium oxidation*; Mulder i in., 1995). Dla potwierdzenia, że produktami reakcji jest N_2 , przeprowadzono doświadczenie z określonymi izotopami azotu; odpowiednio w NH_4^+ zastosowano izotop azotu ^{15}N , a w NO_3^- izotop azotu ^{14}N . Uzyskane, przez porównanie znaczonych próbek utworzonego $^{14,15}\text{N}_2$, wyniki wskazywały jednak, że w analizowanym procesie raczej azotyn, a nie azotan, był preferowanym akceptorem elektronów (van de Graaf i in., 1995), a stosunek molowy amoniaku do azotynu i powstającego N_2 wynosi 1:1:1 zgodnie z reakcją $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$. Kolejne próby wykonano w modelu reaktora fluidalnego, do którego w celu wzbogacenia biomasy w mikroorganizmy utleniające jon amonowy w warunkach beztlenowych, dawkowano ścieki syntetyczne wykonane na bazie amoniaku, azotynu oraz kwaśnego węglanu z dodatkiem makro- i mikroelementów (Jetten i in., 1995; van de Graaf i in., 1996). W ciągu trzech pierwszych miesięcy pracy urządzenia, na substracie zawierającym 30 mM jonu amonowego i azotynowego osiągnięto prędkość beztlenowego utleniania amoniaku rzędu $3 \text{ kg N-NH}_4^+/\text{(m}^3 \cdot \text{d)}$, maksymalna zaś prędkość specyficzna procesu wynosiła

1300–1500 nmol NH_4^+ /(mg s.m.o.·h). Dodatkowe eksperymenty z izotopem węgla ^{14}C w CO_2 potwierdziły, że proces „Anammox” jest rzeczywiście autotroficzny i że wykorzystywanie dwutlenku węgla następuje tylko w obecności równocześnie jonu amonowego i azotynu. Ponieważ w doświadczeniach zabezpieczono ściśle beztlenowe warunki procesu, więc dowiedziono tym samym, że przemiana jonu amonowego do azotu gazowego nie wymaga warunków tlenowych. Doprowadzając zaś tlen w sposób zamierzony, wykazano, że jest on inhibitorem procesu (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Wpływ warunków tlenowych na przebieg procesu „Anammox” w kulturze okresowej (Jetten i in., 1997)

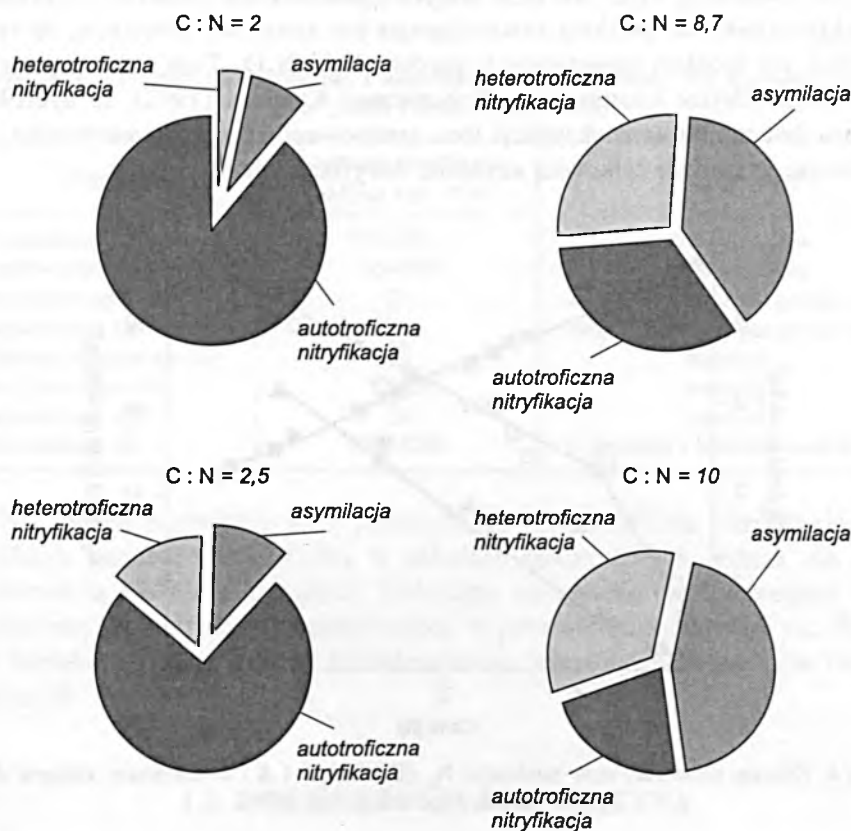
Identyfikacja bakterii beztlenowo utleniających jon amonowy w próbkach środowiskowych (gleba, woda, ścieki) przy użyciu tradycyjnych metod mikroskopowych jest bardzo trudna ze względu na ograniczoną ilość specyficznych gatunków charakteryzujących się dodatkowo znaczną różnorodnością morfologiczną, wolnym tempem wzrostu i wydajności procesu (cytując za Jettenem i in., 1997; Watson i in., 1989 i odpowiednio Gay i Corenon, 1984, Wood, 1986). Zastosowanie najnowszych technik molekularnych z nowymi technikami mikroskopowymi, takimi jak skaningowa mikroskopia laserowa, umożliwi w najbliższej przyszłości izolację i przestrzenne rozmieszczenie poszczególnych mikroorganizmów odpowiedzialnych m.in. za utlenianie jonu amonowego w warunkach beztlenowych, pozwalając uzyskać informacje na temat ich filogenetycznych powiązań i znaczenia ekologicznego (van de Graaf i in., 1995). Wydaje się, że w tym samym celu można wykorzystać techniki PCR (*polymerase chain reaction* – reakcja łańcuchowa polimeryzacji; Stryer, 1997 i Chmiel, 1998).

Heterotroficzna nitryfikacja i heterotroficzna denitryfikacja tlenowa

Pytanie, czy autotroficzne bakterie nitryfikacyjne zajmują monopolistyczną pozycję w przyrodzie, czy też bakterie heterotroficzne odgrywają istotną rolę w przekształceniu jonu amonowego do azotanu, jest nadal otwarte. Nitryfikacja heterotroficzna była znana od dawna, ale uważano ją za mało znaczącą (cytując za Jettenem i in., 1997; Meiklejohn, 1940 i Verstraete, 1975) głównie z uwagi na fakt, że jej przebieg nie wiąże się z akumulacją w ściekach azotynów czy azotanów, których ilość jako produktów oksydacji jest powszechnym sposobem wyrażania efektywności procesu. Według Schlegela (1996), w przeciwieństwie do autotroficznej nitryfikacji, proces prowadzony przez heterotrofy nie jest sprzężony ze wzrostem i produkcją biomasy, a tempo heterotroficznej nitryfikacji jest wolniejsze od nitryfikacji autotroficznej o współczynnik rzędu $10^3 \div 10^4$.

Poczynienie obserwacji, że *Thiosphaera pantotropha* (blisko związana z *Paracoccus* (dawniej *Micrococcus*) (Baker i in., 1995, Ludwig i in., 1993 – cytując za Jettenem i in., 1997) jest nie tylko heterotroficznym nitryfikatorem, ale także tlenowym denitryfikatorem przemieniającym większość swoich produktów oksydacji (azotynów) bezpośrednio do gazowych związków azotu, zmusiło do ponownej oceny procesu nitryfikacji heterotroficznej. Bilans azotu przeprowadzony dla czystych kultur *T. pantotropha* wykazał, że szybkość procesu nitryfikacji heterotroficznej w kilku przypadkach była znacznie większa niż wcześniej sądzono, co zrodziło nadzieję na jednoetapowe usuwanie azotu w systemach oczyszczania ścieków. Podjęto badania prowadzone równolegle dla dobrze znanych nitryfikatorów autotroficznych (*Nitrosomonas europea*) i heterotroficznych (*Thiosphaera pantotropha*) przy różnych stężeniach tlenu i stosunku C : N w środowisku (van Niel i in., 1993). Udowodniono, że w warunkach niskiej koncentracji tlenu i dużej wartości stosunku C : N, *T. pantotropha* wygrywa konkurencję z *N. europea* w efektywności utleniania jonu amonowego. Kuenen i Robertson (1994) w badaniach nad połączoną nitryfikacją i denitryfikacją określili drogę ubytku azotu w mieszanej kulturze *T. pantotropha* i *N. europea* dla różnych wartości C : N (rys. 1.3). Autorzy wykazali, że wraz ze zwiększeniem się w ściekach stosunku C : N zwiększa się wielkość ubytku jonu amonowego na drodze heterotroficznej nitryfikacji, czemu towarzyszy proporcjonalnie większa jego asymilacja będąca dowodem większej wydajności biomasy heterotroficznej niż uzyskana dla autotrofów. Denitryfikacja tlenowa w kulturze *T. pantotropha* była przedmiotem doświadczeń prowadzonych m.in. przez Richardsona i Fergusona (1992), Kuenena i Robertsona (1994), Fergusona (1994). Wobec uzyskania przez badaczy w części rozbieżnych wyników zastosowano, w celu dokładnego poznania przemian jonu amonowego, azotynowego i azotanowego, izotop azotu ^{15}N . Badania prowadzone na hodowli okresowej z zastosowaniem chromatografii gazowej i spektrometrii masowej potwierdziły, że w warunkach

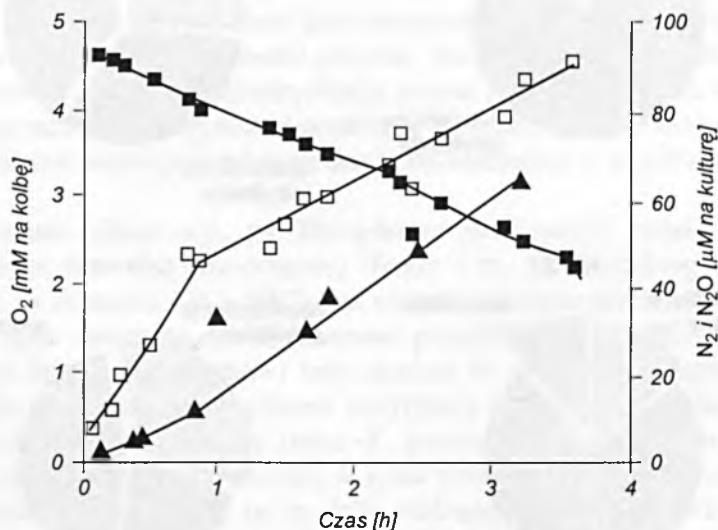
tlenowych i w obecności *T. pantotropha* azot gazowy powstaje z jonu amonowego i/ albo azotynu i azotanu. Szybkość reakcji oceniono jednak na około 10%



Rys. 1.3. Zakres przemian jonu amonowego w mieszanej kulturze *Thiosphaera pantotropha* i *Nitrosomonas europea* dla różnych wartości stosunku C : N (Kuenen, Robertson, 1994)

wartości wstępnie sugerowanej przez Robertsona i in. (1988 i 1995). Robertson i in. (1995), a wcześniej także van Niel i in. (1992) potwierdzili produkcję N_2 przez inne heterotroficzne nityfikatory. Jeden z gatunków *Alcaligenes faecalis* TUD produkował prawie równe ilości N_2 i N_2O (rys. 1.4). Eksperymenty z izotopem ^{15}N w kulturze *Alcaligenes faecalis* pokazały, że bakteria ta w warunkach tlenowych produkuje $^{14,15}N_2O$ i $^{15,15}N_2O$ z $^{14}NH_4^+$ i $^{15}NO_2^-$. Otte i in. (1996) analizowali przemiany azotu w okresowej chemostatycznej kulturze *A. faecalis* w naprzemiennych warunkach tlenowo-beztlenowych. Autorzy odnotowali 25% ubytek NO_2^- w postaci N_2O . Fakt, że *T. pantotropha* generuje N_2 , potwierdzono także w hodowli ciągłej w chemostacie na substracie z jonem amonowym lub azotynem znaczonego izotopem ^{15}N oraz z octanem stanowiącym źródło węgla organicznego (Arts i in., 1995). W odróżnieniu od hodowli okresowej uzyskano tu produkcję zarówno N_2 , jak i N_2O , co przypisuje się limitowanemu dostępowi substratu. Ilość podtlenu

azotu w strumieniu gazu zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia tlenu rozpuszczonego w środowisku. Gdy stężenie to przekroczyło 95%, obserwowano już tylko produkcję N_2O . W tych samych badaniach odnotowano, że dodanie hydroksyloaminy do podłoża zawierającego jon amonowy powoduje, że tylko ona staje się źródłem powstających gazów N_2 i N_2O . Tym samym potwierdzono wcześniejsze spostrzeżenia Robertsona i Kuenena (1992), że hydroksyloamina jest inhibitorem oksydacji jonu amonowego przez *T. pantotropha*, nie wpływając jednak na całkowitą szybkość nityfikacji/denitryfikacji.



Rys. 1.4. Zużycie tlenu (■) oraz produkcja N_2 (□) i N_2O (▲) w okresowej kulturze *Alcaligenes faecalis* (Robertson i in., 1995)

Ostatnie badania wprawdzie nie potwierdzają równie wysokiej, jak wcześniej sugerowano, efektywności symultanicznie zachodzących heterotroficznej nityfikacji i denitryfikacji tlenowej z udziałem modelowego organizmu, za jaki uznano *T. pantotropha*, nie wydaje się jednak, by mogło powrócić przeświadczenie o zupełnie nieznaczącej roli tych procesów w usuwaniu azotu ze ścieków. Doświadczenia Cartera i in. (1995) oraz Robertsona i in. (1995) potwierdziły na przykład opisywaną już wcześniej aktywność innych od *T. pantotropha* nityfikatorów heterotroficznych, które charakteryzując się szybkim wzrostem występują powszechnie w naturalnym środowisku.

Przedstawione wyniki pochodzą w znacznej mierze z badań o charakterze podstawowym, nie mających wiele wspólnego z działaniami aplikacyjnymi. Ciągłe jeszcze panuje więc przekonanie, że azot tradycyjnie jest usuwany ze ścieków na drodze klasycznej nityfikacji i denitryfikacji. Spośród przedstawionych przemian mikrobiologicznych azotu mineralnego wydaje się, że w najbliższej przyszłości bardziej beztlenowe utlenianie jonu amonowego stanie się obiecującym procesem w aspekcie potencjalnych oszczędności energii i mniejszego zapotrzebowania na ChZT w oczyszczanych ściekach, niż aerobowa

denitryfikacja sprzężona z heterotroficzną nitryfikacją, której szybkość jest jednak dużo mniejsza od wyznaczanej dla nitryfikacji autotroficznej (tabela 1.1, wg Kuenena i Robertsona, 1994 i Jettena i in., 1995).

Tabela 1.1

Porównanie szybkości autotroficznej i heterotroficznej nitryfikacji wg Kuenena, Robertsona (1994) i Jettena i in. (1995)

Organizm	Szybkość nitryfikacji [nM/mg s.m. · min]	Związek azotu
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	70–90	hydroksyloamina
<i>Pseudomonas</i> sp.	40–450	hydroksyloamina
<i>Alcaligenes</i> sp.	33	oksym aldehydu pirogronowego
<i>Pseudomonas</i> sp.	2,6	oksym aldehydu pirogronowego
<i>Thiosphaera pantotropha</i>	35	amoniak
<i>Alcaligenes faecalis</i>	17–22	amoniak
<i>Pseudomonas</i> sp.	24	amoniak
<i>Nitrosomonas</i> sp.	130–1200	amoniak i hydroksyloamina

Nie można oczywiście mieć pewności, że heterotroficzna nitryfikacja/denitryfikacja tlenowa nie zachodzą w układach rzeczywistych, jednak nie są to z pewnością reakcje dominujące. Świadome sterowanie tymi procesami ukierunkowane na znaczącą ich efektywność w procesie biologicznego oczyszczania ścieków wymaga jeszcze dokładniejszego poznania mechanizmów biochemicznych.

1.2. DEFOSFATACJA BIOLOGICZNA

Podstawą biologicznej defosfatacji jest zabezpieczenie w reaktorze naprzemiennych warunków tlenowych i beztlenowych, które umożliwiają preferencyjny rozwój populacji mikroorganizmów mających zdolność zwiększonej akumulacji fosforu w biomase. Jeszcze do niedawna uważano, że selekcję biomasy wyspecjalizowanej w zwiększonej akumulacji fosforu uzyskuje się jedynie przez sekwencyjną zmianę warunków środowiska z tlenowych na beztlenowe, a najistotniejszym parametrem decydującym o efekcie usuwania fosforu na drodze biologicznej jest skład oczyszczanych ścieków, zwłaszcza stosunek łatwo przyswajalnego ChZT : P.

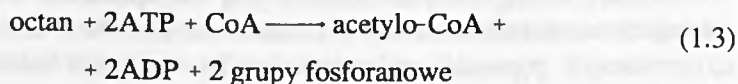
Wyniki badań naukowych prowadzonych w ostatnim dziesięcioleciu wskazują na istnienie innych czynników, znaczących dla przebiegu omawianego procesu. Należy do nich także wiek osadu, który w istotny sposób determinuje rozwój populacji bakterii mających zdolność wewnątrzkomórkowego wiązania fosforu.

Od czasu pojawienia się pierwszej teorii wiążącej usuwanie fosforu ze zdolnością nadmiernego gromadzenia ortofosforanów przez określone mikroorganizmy (Shapiro, 1967) nastąpił istotny postęp. Barnard (1974), cytując za Barnardem (1997), zauważył redukcję stężenia fosforu w ściekach przy zapewnieniu

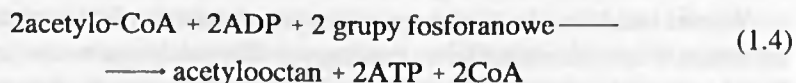
organizmom osadu czynnego przejścia przed fazą tlenową przez warunki beztlenowe. Dużo wcześniejsza identyfikacja przez Fuhsa i Chena (1975) *Acinetobacter*, a zwłaszcza szczepu bakteryjnego *A.S. lwoffii*, jako organizmu odpowiedzialnego za gromadzenie fosforanów w swoich komórkach w warunkach dostępności lotnych kwasów tłuszczowych, umożliwiła sformułowanie teorii opisującej mechanizm usuwania fosforu na drodze biologicznej. Pierwsze prace nad nią prowadzili między innymi: Nichols, Osborn (1978), cytując za Barnardem (1997), Fukase i in. (1982), Marais i in. (1983), Arvin (1985). Nichols i Osborn zasugerowali, że w fazie beztlenowej *Acinetobacter* selektywnie pobierają ze środowiska produkty fermentacji, zwłaszcza octany, wykorzystując zgromadzone w komórce polifosforany jako źródło energii, i uwalniają ortofosforany do fazy ciekłej. W fazie tlenowej, kiedy inne organizmy konkurują o substrat *Acinetobacter*, metabolizują zmagazynowane w postaci poli- β -hydroksymaślanu (PHB) pobrane wcześniej octany, dostarczając tym samym energii umożliwiającej pobór dostępnych na zewnątrz komórki ortofosforanów.

Marais i in. (1983), opisując swoją teorię mechanizmu przetwarzania substratu organicznego w substancję zapasową w komórkach BAP, wyróżnili dwa, łatwo przyswajalne substraty – octan i glukozę. Wydaje się, że rozumowanie autorów jest słuszne także dla innych obecnych w ściekach źródeł węgla, które w następstwie kolejnych reakcji enzymatycznych, tworzących swoje szlaki metaboliczne, zostają przekształcone jeszcze na zewnątrz komórki do prostych substancji odżywczych, takich jak glukoza czy długołańcuchowe kwasy tłuszczowe. Choć podstawę teorii uznano za słuszną, to proporcje między substratem i produktami reakcji, jak pokazują kolejne publikacje literatury przedmiotu, zostaną poddane dyskusji.

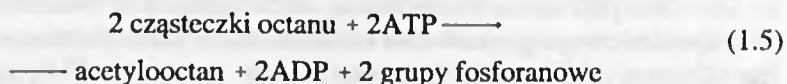
Jeśli substratem dla BAP są octany, to zgodnie z teorią Marais i in. (1983), po wejściu do komórki, wykorzystując 2ATP energii, każda cząsteczka octanu tworzy kompleks z CoA, dając acetylo-CoA według reakcji:



Na skutek zmniejszania stężenia octanów możliwe jest dalsze osmotyczne przenikanie ich cząsteczek do komórki. Ponieważ ilość CoA w komórce jest ograniczona, więc autorzy uważają, że bardziej prawdopodobne wydaje się gromadzenie octanów w formie acetylooctanów, poli- β -hydroksymaślanu (PHB) lub innych polihydroksykwasów (PHK).



Łącząc (1.3) i (1.4) uzyskujemy:



Powstanie 1 cząsteczki acetylooctanu (z 2 cząsteczek octanu) wymaga uwolnienia 2 grup fosforanowych z wewnątrzkomórkowego łańcucha polifosforanów. Uwolnione ortofosforany dyfundują z komórki, zwiększając stężenie fosforanów w roztworze.

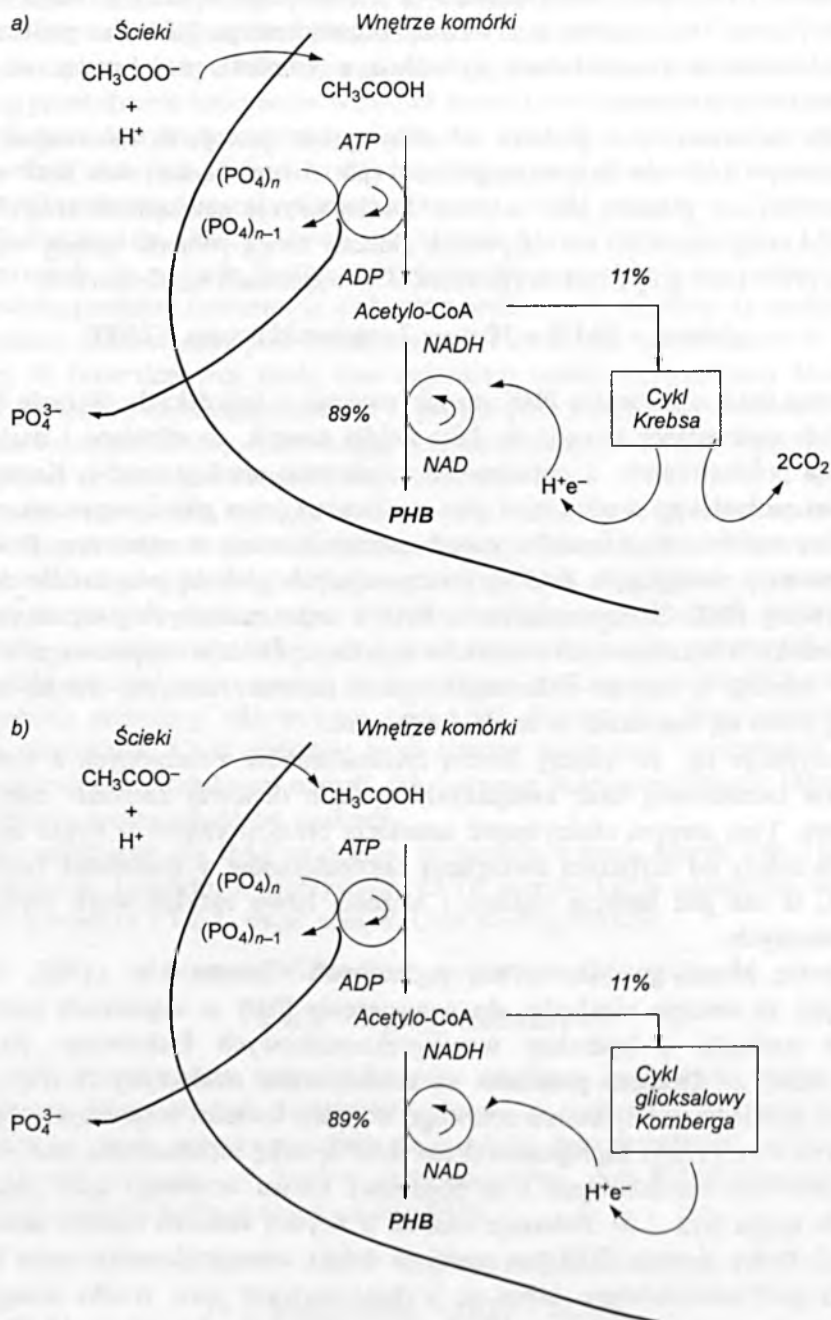
Gdy substratem jest glukoza lub inny cukier prosty, można rozpatrywać 2 warianty: BAP nie zużywają glukozy (jak *Acinetobacter*) lub BAP mogą wykorzystywać glukozę jako substrat. Drobnoustroje należące do BAP, które nie wykazują zdolności do zużywania glukozy mogą pobierać octany wytworzone przez inne grupy mikroorganizmów w warunkach beztlenowych.



Z octanu BAP wytwarzają PHK magazynowane w komórkach. W fazie tlenowej lub anoksydacyjnej związki te, jako źródła energii, są utleniane i następuje synteza polifosforanów z pobieranych z roztworu ortofosforanów. Kumulacja fosforu zachodzi na drodze *over plus mechanism* (*over plus compensation*), co oznacza pobór ortofosforanów ponad zapotrzebowanie komórkowe. Podobne mechanizmy następują u BAP, wykorzystujących glukozę jako źródło octanu do syntezy PHK. Korzystanie przez BAP z nagromadzonych podczas pobytu w warunkach beztlenowych związków organicznych daje im przewagę w walce o substrat z innymi mikroorganizmami heterotroficznymi, dzięki czemu mogą łatwo się namnażać w osadzie czynnym.

Przyjmuje się, że między ilością ortofosforanów uwolnionych z biomasy w fazie beztlenowej oraz związanych w fazie tlenowej zachodzi zależność liniowa. Tym samym efektywność usunięcia ortofosforanów w cyklu oczyszczania zależy od szybkości uwalniania ortofosforanów w warunkach beztlenowych, ta zaś jest funkcją rodzaju i stężenia łatwo rozkładalnych związków organicznych.

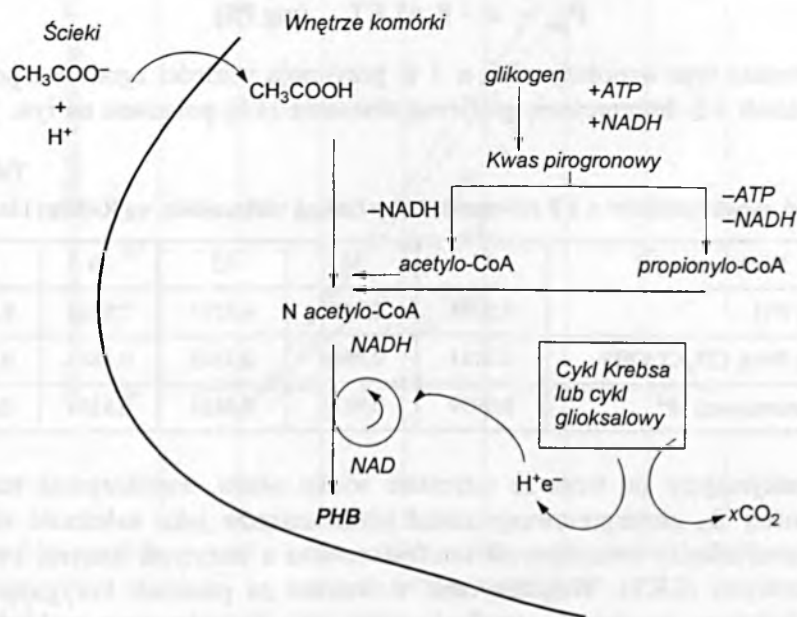
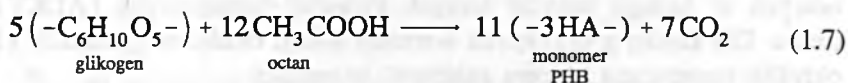
Teorię Marais'go i in. (1983) podtrzymali Comeau i in. (1985, 1986), uznając, że energia niezbędna do wytworzenia PHB w warunkach beztlenowych pochodzi z hydrolizy wewnątrzkomórkowych fosforanów. Autorzy utrzymują, że źródłem protonów są zredukowane nukleotydy NADH, jako wynik rozkładu części kwasu octowego w cyklu kwasów trójkarboksylowych. Wentzel i in. (1986) zaproponował dla BAP ścieżkę metaboliczną realizowaną w warunkach beztlenowych i w obecności kwasu octowego jako jedyne źródła węgla (rys. 1.5). Pokazuje ona, że w czystej kulturze bakterii akumulujących fosfor synteza PHB jest możliwa dzięki wewnątrzkomórkowym łańcuchom polifosforanowym, które są wykorzystywane jako źródło energii do utworzenia acetylo-CoA, a cykl kwasów trójkarboksylowych (cykl Krebsa), rys. 1.5a, lub cykl gliksalowy (cykl Kornberga), rys. 1.5b, jest dostawcą protonu i elektronu niezbędnego do utworzenia NADH. Jeden mol ortofosforanów musi być uwolniony, aby jeden mol kwasu octowego został wprowadzony do wnętrza komórki.



Rys. 1.5. Ścieżka metaboliczna BAP w warunkach beztlenowych i w obecności kwasu octowego jako jedynego źródła węgla (Wentzel i in., 1986); a) cykl Krebsa, jako dostawca elektronu i protonu do tworzenia NADH w syntezie PHB, b) cykl anaplerotyczny Kornberga (gliksalowy), jako dostawca elektronu i protonu do tworzenia NADH w syntezie PHB

W opozycji do teorii Marais'go i in. oraz Wentzla i in. pozostają Smolders i in. (1994, 1995a i 1995b), którzy uważają, że ilość uwolnionych ortofosforanów w funkcji przyswojonego kwasu octowego w warunkach beztlenowych może być większa i zależy od pH ścieków w reaktorze. Ta teoretyczna konkluzja uzyskała potwierdzenie już wcześniej. Zgodnie z relacją Čecha i in. (1993), uzyskany doświadczalnie przez autorów stosunek uwolnionego fosforu do zużytego kwasu octowego w anaerobowych warunkach procesu osadu czynnego mieścił się w przedziale $0\div 1,4$ mmol P/mmol CH_3COOH .

Badania prowadzone w reaktorach beztlenowo-tlenowych z usuwaniem fosforu wykazały, że w biocenozie osadu czynnego oprócz BAP mogą występować inne grupy bakterii tlenowych, które są zdolne do przeżycia w warunkach anaerobowych bez uprzedniej akumulacji polifosforanów. Mikroorganizmy te syntetyzują PHK, wykorzystując energię i protony („moc redukcyjną”) z rozkładu wewnątrzkomórkowych węglowodanów. Satoh i in. (1992, 1994) stwierdzili, że w obecności octanu, mleczanu i propionianu bakterie nie gromadzące polifosforanów wykazywały zdolność do przeprowadzania procesu glikolizy glikogenu oraz do syntezy PHK zbudowanych z jednostek 3-hydroksymaślanu, 3-hydroksywalerianu, 3-hydroksy-2-metylomaślanu i 3-hydroksy-2-metylowalerianu (rys. 1.6). Mino i in. (1994) zaproponowali stechiometrię tych przemian:



Rys. 1.6. Ścieżka metaboliczna „bakterii G” w warunkach beztlenowych, z wykorzystaniem octanu jako jedyne źródła węgla (Satoh i in., 1992)

Według badań Satoha i in. (1992) przeprowadzonych w reaktorze beztlenowo-tlenowym proces biologicznego usuwania fosforu ze ścieków może ulegać znacznemu zahamowaniu w obecności bakterii nie kumulujących polifosforanów.

Cech i Hartman (1990, 1993) opisali współzawodnictwo o substraty między grupami BAP a bakteriami umownie (tymczasowo) nazwanymi „bakteriami G”, które kumulowały polisacharydy, a nie polifosforany w systemie beztlenowo-tlenowym osadu czynnego. W zależności od składu ścieków dominowały BAP lub „bakterie G”, odpowiednio BAP – w obecności octanu jako jedyne go źródła węgla, a „bakterie G” w mieszaninie octanu i glukozy. Stosunek molowy uwalnianego fosforu do zużywanego octanu był w granicach od 0 do 0,78 i zależał od stosunków ilościowych między tymi dwoma grupami drobnoustrojów. Podobnie Appeldoorn i in. (1992) wykazali, że największą akumulację fosforu w osadzie czynnym pracującym w sekwencyjnym systemie beztlenowo-tlenowym można uzyskać przy stosunku octanu do glukozy w ściekach jak 9:1. Obserwacje powyższe potwierdził Liu (1997); według autora usuwanie fosforu ze ścieków istotnie zależy od zawartości węglowodanów. Największą redukcję stężenia fosforu uzyskano przy zawartości cukrów w osadzie czynnym 8÷10% s.m.

Szukając innych wskaźników procesu biologicznej defosfatacji, Rodrigo i in. (1996) analizowali uwalnianie ortofosforanów (P_{uw}) w warunkach beztlenowych w funkcji zużycia lotnych kwasów tłuszczowych (ΔLKT) i wieku osadu. Dla każdej z przyjętych wartości wieku osadu, w granicach 11÷65 dni, określili teoretyczną liniową zależność w postaci:

$$P_{uw} = \alpha + \beta \Delta LKT \quad [\text{mg P/l}] \quad (1.8)$$

W równaniu tym współczynniki α i β przyjmują wartości zgodnie z podanymi w tabeli 1.2. Interpretację graficzną równania (1.8) pokazano na rys. 1.7.

Tabela 1.2

Wartości współczynników α i β równania (1.8) w funkcji wieku osadu, wg Rodriga i in. (1996)

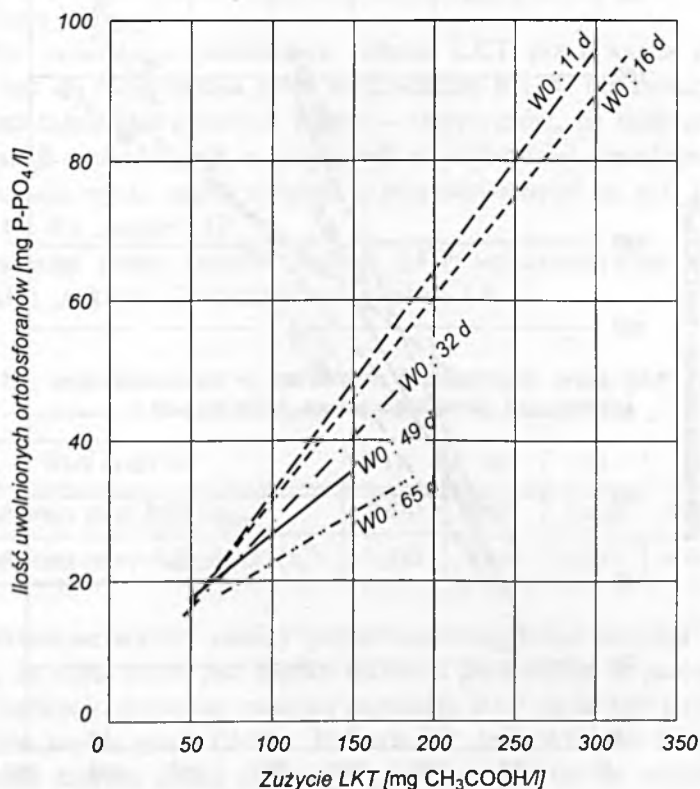
Wiek osadu [d]	11	16	32	49	65
α [mg P/l]	0,3034	2,7457	4,8577	7,9861	8,5975
β [mg P/mg CH_3COOH]	0,3181	0,2886	0,2375	0,1841	0,1407
wsp. determinacji R^2	0,9959	0,9815	0,8411	0,8101	0,9246

Zmniejszający się wraz ze wzrostem wieku osadu, współczynnik nachylenia prostej β , zinterpretowany został przez autorów jako zależność stechiometryczna między uwalnianymi ortofosforanami a zużytymi lotnymi kwasami tłuszczowymi (LKT). Współczynnik α uznano za parametr korygujący, odzwierciedlający uwalnianie ortofosforanów jako konsekwencję rozkładu biomasy i lizy polifosforanów z obumarłych komórek BAP. Uznając za prawdopodobną hipotezę, że w warunkach beztlenowych LKT są wykorzystywane nie

tylko przez BAP, ale także przez inne mikroorganizmy nie mające zdolności zwiększonej akumulacji fosforu (prawdopodobnie przez „bakterie G”), Rodrigo i in. (1999) poddali analizie wzrost ilości dwutlenku węgla w środowisku anaerobowym. Swoje badania prowadzili dla układu A_2/O (anaerobic/anoxic/oxic) na ściekach syntetycznych, w których jedynym źródłem węgla był kwas octowy. Wobec stałej wartości $pH = 7,8$ w ściekach w reaktorze w strefie beztlenowej, a także przy założeniu, że w tych warunkach równowaga kwasowo-zasadowa między H_2CO_3 (CO_2 w środowisku wodnym), HCO_3^- i CO_3^{2-} prowadzi

do powstawania HCO_3^- $\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \approx 27 \text{ i } \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} \approx 283 \right)$, autorzy uznali

przyrost CO_2 w ściekach za równoważny przyrostowi zasadowości. W urządzeniu w strefie beztlenowej nie zachodziły bowiem inne procesy, które mogłyby powodować zwiększenie wartości tego parametru. Denitryfikacja nie podwyższała tu zasadowości, ponieważ nieznaczne ilości azotanów były redukowane w strefie anoksycznej.



Rys. 1.7. Zależność ilości uwolnionych ortofosforanów w warunkach beztlenowych w funkcji zużycia LKT (w przeliczeniu na CH_3COOH) i wieku osadu (wg Rodriga i in., 1996)

Podobnie jak ilość uwolnionych ortofosforanów (Rodrigo i in. 1996) wzrost zasadowości w warunkach beztlenowych w funkcji zużycia LKT (Rodrigo i in. 1999) ma także charakter liniowy. Autorzy zaproponowali formułę matematyczną:

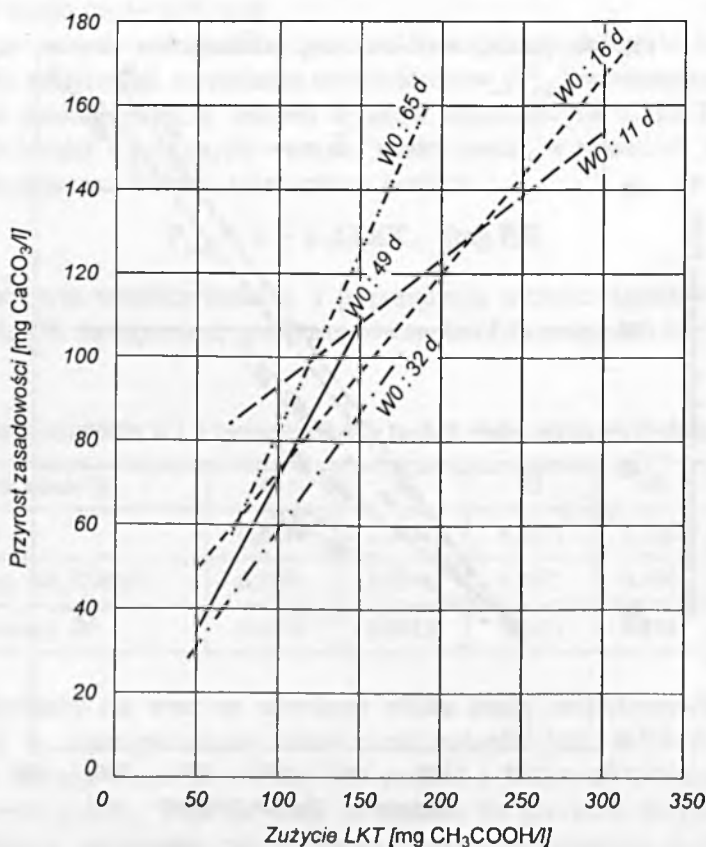
$$\Delta Z = a + b \Delta \text{LKT} \quad [\text{mg CaCO}_3/\text{l}] \quad (1.9)$$

dla której współczynniki a i b w funkcji wieku osadu zestawiono w tabeli 1.3. Interpretację graficzną równania (1.9) dla analizowanych wartości WO przedstawiono na rys. 1.8.

Tabela 1.3

Wartości współczynników a i b równania (1.9) w funkcji wieku osadu, wg Rodriga i in. (1999)

Wiek osadu [d]	11	16	32	49	65
a [mg CaCO_3/l]	62,3940	26,4838	3,9947	-2,1504	-3,6282
b [mg $\text{CaCO}_3/\text{mg CH}_3\text{COOH}$]	0,3064	0,4673	0,5485	0,7345	0,8590
wsp. determinacji R^2	0,8492	0,9500	0,9051	0,9702	0,9349



Rys. 1.8. Przyrost zasadowości ścieków w warunkach beztlenowych w funkcji zużycia LKT (w przeliczeniu na CH_3COOH) i wieku osadu (wg Rodriga i in., 1999)

Zwiększający się wraz z wiekiem osadu współczynnik kierunkowy prostej oznacza szybszy przyrost zasadowości dla osadów starszych. Autorzy parametr b interpretują jako stechiometryczną zależność między zasadowością powstającą w warunkach beztlenowych i utożsamianą z wytwarzaniem CO_2 przez BAP i „bakterie G” a zużyciem LKT (tu kwasu octowego). Parametr a uznany został za korygujący, podobnie jak α we wzorze (1.8).

Uwzględniając zależności (1.8) i (1.9), można ustalić, że w warunkach beztlenowych, przy porównywalnym zużyciu LKT, wraz ze zwiększaniem się wieku osadu maleje ilość uwalnianych ortofosforanów i zwiększa się ilość wydzielanego dwutlenku węgla. Sugeruje to zmianę relacji ilościowych między populacją BAP i „bakterii G”, zachodzącą w określonym układzie oczyszczania przy zmianie wieku osadu czynnego. Rodrigo i in. (1999) wykorzystali fizyczne znaczenie parametrów β i b do ustalenia ilości LKT zużywanych przez każdy z obu rodzajów analizowanych bakterii.

Nie uwzględniając wpływu innych mikroorganizmów, takich jak np. bakterie denitryfikacyjne (ponieważ azotany redukowane były w strefie anoksycznej), autorzy potraktowali zużycie LKT jako sumę ich ubytku spowodowanego wyłącznie przez BAP (frakcja określona jako x_{BAP}) i przez „bakterie G” (frakcja określona jako x_{G}).

Ponadto uznano, że procentowe zużycie LKT przez każdą z tych grup możliwe jest do oszacowania przez wyznaczenie b i β : dla kultury mieszanej – doświadczalnie, dla czystych kultur – teoretycznie, na podstawie stechiometrii reakcji zachodzących w przyjętych za najbardziej prawdopodobne szlakach metabolicznych, zatem zgodnie z przedstawionymi na rys. 1.5 dla BAP i na rys. 1.6 dla „bakterii G”.

Wyznaczone przez autorów frakcje LKT wykorzystywane odpowiednio przez BAP i „bakterie G” zestawiono w tabeli 1.4.

Tabela 1.4

Frakcje LKT wykorzystywane w warunkach beztlenowych przez BAP i „bakterie G” w funkcji wieku osadu, wg Rodriga i in. (1999)

Wiek osadu [d]	11	16	32	49	65
Frakcja zużywana przez BAP (x_{BAP})	0,670	0,591	0,488	0,361	0,263
Frakcja zużywana przez „bakterie G” (x_{G})	0,330	0,409	0,512	0,639	0,737

Przedstawione wyniki analizy przeprowadzonej przez Rodriga i in. (1999) dowodzą, że wiek osadu jest bardzo istotnym parametrem w procesie biologicznej defosfatacji, ponieważ znaczna populacja BAP może być uzyskana tylko przy niskim wieku osadu (WO). „Bakterie G”, jeśli WO jest duży, są zdolne zdominować kulturę osadu czynnego, przyczyniając się do obniżenia efektu lub całkowitego rozkładu procesu wzmożonego usuwania fosforu na drodze biologicznej w układach z sekwencyjną zmianą warunków środowiska z tlenowych na beztlenowe. W opozycji do teorii Rodriga i in. pozostaje teoria Barnarda

(1988), cytując za Barnardem (2000). Autor utrzymuje, że działanie systemów oczyszczania ścieków z usuwaniem fosforu na drodze biologicznej jest prawie niezależne od wieku osadu w przedziale 2÷40 dni. Fosforany mogą być bowiem usuwane z układu wyłącznie z osadem nadmiernym. Jeśli wiek osadu zwiększa się, zmniejsza się także ilość osadu nadmiernego, zatem zawartość fosforu w osadzie pozostałym w reaktorze zwiększa się, przez co zdaniem Barnarda usuwanie fosforu zmienia się w niewielkim stopniu lub wcale.

2. PRZEGLĄD I OCENA STANU BADAŃ NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW W SEKWENCYJNYCH REAKTORACH PORCJOWYCH

Zasada działania konwencjonalnego reaktora SBR polega na okresowym powtarzaniu się pięciu następujących po sobie faz tworzących pełny cykl pracy: napełniania, napowietrzania (reakcji), sedymentacji, dekantacji i tzw. fazy martwej, obejmującej czas między końcem dekantacji a początkiem kolejnego napełniania.

Okres napełniania (wspomagany mieszaniem lub bez mieszania) najczęściej rozwiązany jest jako faza anoksyiczna (beztlenowa). W tym czasie łatwo przyswajalne związki organiczne są bezpośrednio wykorzystywane przez denitryfikatory heterotroficzne do redukcji pozostałych w reaktorze po przednim cyklu azotanów lub/i magazynowane wewnątrzkomórkowo, przez wyspecjalizowaną grupę bakterii ściśle tlenowych oraz bakterie fakultatywne, do chwili, gdy dopływ tlenu umożliwi ich przyswojenie. Jeśli w osadzie czynnym występuje grupa mikroorganizmów mających zdolność zwiększonej akumulacji fosforu, w warunkach anaerobowych w ściekach następuje wzrost stężenia uwalnianych z komórek ortofosforanów. W fazie napowietrzania rozpoczyna się mineralizacja związków organicznych, nityfikacja oraz zwiększone w stosunku do uwalniania w fazie beztlenowej wiązanie fosforanów, czego bezpośrednim następstwem jest ubytek fosforu w ściekach. W obecności pozostałych po fazie beztlenowej rozpuszczonych związków węgla organicznego, mimo warunków tlenowych, we wnętrzu kłaczków osadu może zachodzić symultaniczna denitryfikacja. Z chwilą wyczerpania dostępnego substratu biomasa przechodzi w stan tzw. „głodu”, a jej metabolizm przebiega na drodze endogennej. Po wyłączeniu napowietrzania rozpoczyna się faza sedymentacji, umożliwiająca rozdział zawiesiny osadu czynnego od oczyszczonych ścieków. Przebieg denitryfikacji w tej fazie cyklu zależy od obecności w komórkach potencjalnych denitryfikatorów substancji zapasowych, zgromadzonych podczas napełniania reaktora. Wobec ich braku, w oczyszczonych ściekach zwykle pozostaje znaczne stężenie azotu utlenionego. Bardzo istotnym elementem całości technologii

jest faza dekantacji i poziom, do którego w urządzeniu obniża się zwierciadło cieczy. Odprowadzanie oczyszczonych ścieków do poziomu osadu pociąga za sobą zwiększenie w odpływie stężenia fosforu, który w warunkach beztlenowych podczas sedimentacji wtórnie jest uwalniany do cieczy nadosadowej znajdującej się bezpośrednio nad zagęszczoną biomasą.

Pozostawienie w urządzeniu określonej objętości cieczy nadosadowej do kolejnego cyklu staje się niezbędnym zabiegiem, który dla zabezpieczenia właściwej jakości ścieków oczyszczonych uwzględniany jest już w trakcie projektowania i korygowany w czasie eksploatacji przez kontrolę objętościowego indeksu osadu.

Ostatnia część cyklu określana mianem fazy martwej przeznaczona jest zazwyczaj do usuwania osadu nadmiernego, dzięki czemu w układzie zmniejsza się ładunek fosforu, bezpośrednio wpływając na efektywność biologicznej defosfatacji ścieków w kolejnym cyklu.

Opisana powyżej technologia, uznana za konwencjonalne rozwiązanie reaktorów SBR stała się przedmiotem wielu modyfikacji, których celem jest podwyższenie efektywności oczyszczania ścieków, zwłaszcza w odniesieniu do zintegrowanego usuwania związków biogennych.

Wspólną płaszczyzną odniesienia wszystkich analizowanych układów jest uznanie za najistotniejsze następujących parametrów procesowych (ATV-M210):

- długość trwania cyklu,
- czas trwania poszczególnych faz,
- współczynnik dekantacji (stosunek objętości doprowadzanych w cyklu ścieków do objętości reaktora),
- ilość osadu nadmiernego (w zależności od wieku osadu).

W wyniku analizy wielu układów technologicznych sprecyzowano także dwie podstawowe opcje cyklicznej pracy reaktorów SBR, uwzględniając ilościowe wahania w dopływie ścieków do oczyszczalni (ATV-M210):

- reaktor pracujący ze **stałą długością cyklu** (w każdym cyklu oczyszczania jest zmienna ilość ścieków),
- reaktor pracujący ze **stałym napełnieniem maksymalnym** (zmienne długości cyklu).

Ponadto przyjęto za warianty konwencjonalne następujące sposoby zasilania:

- ciągły dopływ ścieków (czas zasilania równy jest długości cyklu),
- krótkotrwałe zasilanie reaktora bez zbiornika retencyjnego (konieczność zastosowania co najmniej dwóch reaktorów),
- krótkotrwałe jedno- lub kilkakrotne zasilanie ze zbiornika retencyjnego.

Jak łatwo zauważyć, procesy porcjowe charakteryzuje możliwość wyrównywania przepływu i obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń przez zmiany strategii prowadzenia fazy napełniania. Aby zapewnić stałe, niskie stężenie substratu reaktor zasilany jest jednostajnie. Przy zasilaniu jednokrotnym, krótkotrwałym lub kilkakrotnym krótkotrwałym (ze zbiornika retencyjnego) uzyskuje się naprzemiennie wysokie/niskie stężenie substratu, wykorzystując mechanizm zbliżony do działania selektora.

Formuła prowadzenia fazy napełniania stała się przedmiotem wielu badań, ukierunkowanych z jednej strony na uzyskanie takiego składu biocenozy, który gwarantowałby dobre własności sedymentacyjne osadu, z drugiej zaś na osiągnięcie wysokiej efektywności jednostkowych procesów oczyszczania ścieków.

Już w 1979 r. Denis i Irvine, stosując uderzeniowe zasilanie w fazie napełniania, stwierdzili korelację szybkości napełniania i zdolności sedymentacyjnych osadu, obserwując wraz ze wzrostem długości czasu napełniania zjawisko pęcznienia osadu. Wykazali, że przy stałym obciążeniu osadu ładunkiem zanieczyszczeń, własności sedymentacyjne osadu zależą od stosunku czasów trwania fazy napełniania i reakcji. Manning i Irvine (1985) określili wartości indeksu osadu, uzyskane przy szybkim dawkowaniu ścieków i przy ciągłym dopływie substratu ze stałym mieszaniem, na poziomie odpowiednio $60 \div 80$ ml/g i 500 ml/g. Manning (1986), cytując za Oleszkiewiczem (1997a), w badaniach laboratoryjnych nad defosfatacją wykazał, że uderzeniowe zasilanie na początku fazy napełniania i ciągłe mieszanie w fazie anoksycznej i beztlenowej stanowi najlepszą strategię biologicznego usuwania fosforu z gwarancją dobrej sedymentacji osadu i szybkim usuwaniem ChZT. Zasilanie ciągle dawało wprowadzić porównywalny efekt defosfatacji (poniżej 0,5 mg P/l), ale obserwowano jednocześnie zmniejszenie szybkości usuwania ChZT w fazie anoksycznej i beztlenowej oraz znaczne pogorszenie zdolności sedymentacyjnych osadu. Podobne stanowisko prezentuje Oleszkiewicz (1997a). Autor uważa, że krótkotrwałe dawkowanie ścieków przeciwdziała pęcznieniu osadu, a duża zmienność ładunku nie wpływa na przebieg oczyszczania. Przy wyższych stężeniach zanieczyszczeń bakterie kłaczkujące wykazują większą prędkość wzrostu od bakterii nitkowatych, co zapobiega puchnięciu osadu i polepsza jego zdolności sedymentacyjne.

W innych badaniach, prowadzonych przez Irvina i in. (1983) nad zastosowaniem reaktorów porcjowych do oczyszczania ścieków miejskich wykazano, że napełnianie prowadzone bez napowietrzania ułatwia kontrolę wzrostu organizmów nitkowatych. Silverstein (1984), cytując za Oleszkiewiczem (1997a), udowodnił wpływ braku mieszania w fazie napełniania na ograniczenie wzrostu bakterii nitkowatych, a Sheker i in. (1994) zauważyli znaczną poprawę własności sedymentacyjnych osadu przy stosowaniu warunków anoksycznych podczas dawkowania ścieków, w porównaniu ze strategią napełniania w warunkach tlenowych.

Palis i Irvine (1985), prezentując wyniki nad usuwaniem azotu w sekwencyjnym reaktorze porcjowym w warunkach niskoobciążonego osadu czynnego, stwierdzili jednoznacznie, że przy ciągłej aeracji w fazach napełniania i reakcji osiągnięto bardzo dobrą sedymentację osadu, nieco słabszą zaś w reaktorze z naprzemiennym napowietrzaniem w fazie napełniania. Mimo to podkreślili wyraźnie, że naprzemienne warunki tlenowo-beztlenowe podczas dawkowania są korzystniejsze z uwagi na oszczędność energii, klarowność ścieków oczyszczonych oraz efektywne usuwanie azotu na poziomie 86–94%. Ponadto autorzy podkreślili, że podczas dawkowania ścieków stopień wykorzystania tlenu jest

wyższy niż w fazie reakcji z powodu obecności w środowisku rozpuszczonych substratów pozakomórkowych. W rezultacie czas potrzebny do spadku zawartości tlenu rozpuszczonego do poziomu niezbędnego dla przeprowadzenia denitryfikacji ulega znacznemu skróceniu w stosunku do fazy reakcji i tym samym wzrasta efektywność procesu.

Podobnych spostrzeżeń dokonali Okada i Sudo (1986). Według autorów zmiana warunków z tlenowych na beztlenowe w fazie napełniania poprawia efekt usuwania związków biogenych. Istotne znaczenie ma tu jednak optymalny dobór czasu trwania okresów anoksycznych i beztlenowych z uwagi na możliwość pogorszenia własności sedymentacyjnych osadu.

Wpływ zmiany czasu mieszania i reakcji w fazie napełniania, jako drogi optymalizacji warunków usuwania związków biogenych, badali także (cytując za Oleszkiewiczem, 1977) Mc Clintock i Frazier (1994). Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla faz napełnianie z mieszaniem i napełnianie z napowietrzaniem trwających po 90 min, doprowadzając do zmniejszenia stężenia fosforu w odpływie do poziomu poniżej 0,5 mg/l i azotu ogólnego poniżej 5,5 mg/l.

Jednostkowe procesy oczyszczania ścieków zachodzące w sekwencyjnych reaktorach porcjowych poddane były szerokiej analizie w układach z wydzielonym i ze zintegrowanym usuwaniem związków biogenych.

Efektywne usuwanie związków azotu wymaga naprzemiennych warunków tlenowych i anoksycznych, dostępu źródła łatwo przyswajalnego węgla i odpowiedniego wieku osadu czynnego, gwarantującego obecność bakterii nityfikacyjnych. W całym cyklu przemian związków azotu najistotniejsze znaczenie ma nityfikacja, ponieważ w tym procesie następuje eliminacja ze ścieków azotu amonowego i powstają substraty dla denitryfikacji (Mąkinia, 1996).

W klasycznym układzie technologicznym zakłada się, że denitryfikacja prowadzona jest w fazach napowietrzania równoległe z nityfikacją i/lub w rzeczywistych fazach anoksycznych, które można wyodrębnić w każdym cyklu pracy. Denitryfikacja przebiegająca równoległe z nityfikacją tłumaczona jest powstawaniem w określonych przypadkach różnic w stężeniach tlenu wewnątrz i na powierzchni kłaczka osadu czynnego. Według Oleszkiewicza (1997b) przy wyższym stężeniu tlenu w cieczy (2–3 mg O_2/l) i mocy mieszania powyżej 20–30 W/m³ cały kłaczek jest nasycony tlenem i zachodzi w nim tylko proces nityfikacji, natomiast przy stężeniu tlenu na poziomie 1–2 mg O_2/l i mocy mieszania rzędu 20 W/m³ w środkowej części kłaczka dominuje denitryfikacja, nityfikacja zaś przebiega tylko na jego powierzchni. Wydaje się jednak, że bezpieczniejsze jest założenie istotnej denitryfikacji w fazach różnych od tych, w których zachodzi nityfikacja. Kiedy w cyklu pracy reaktora wyróżnia się wydzieloną fazę napełniania i fazę reakcji, to pod koniec fazy dawkowania wspomaganą mieszaniem, a przed napowietrzaniem, powstaje tzw. faza preanoksyczna, a po jego zakończeniu tworzy się faza określana mianem postanoksycznej. Poza podcyklem preanoksycznym denitryfikacja w fazie postanoksycznej względnie w fazach sedymentacji i dekantacji jest zwykle wyraźnie utrudniona z powodu braku źródła węgla. Stąd efektywność

tego procesu w sekwencyjnych urządzeniach porcjowych jest często ograniczona, co znajduje potwierdzenie w licznych doniesieniach literaturowych.

Irvine i in. (1979) analizowali rozkład związków organicznych i przebieg procesów nityfikacji i denityfikacji w funkcji czasu napowietrzania, długości cyklu i temperatury ($24 \div 28^\circ\text{C}$ i 14°C). W badaniach uzyskano wysoki stopień redukcji ładunku związków organicznych, nityfikacja zaś przebiegała skutecznie, z porównywalnym efektem bez względu na temperaturę ścieków w reaktorze. Efektywność denityfikacji rosła wraz ze wzrostem obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Oba procesy jednostkowe przebiegały w proporcjonalnie krótszym czasie w stosunku do tradycyjnych układów oczyszczania. Ścieki z większą zawartością azotu w dopływie, wymagały wydłużenia cyklu w celu uzyskania dopuszczalnych wartości stężenia tego pierwiastka w odpływie.

Alleman i Irvine (1980a) kontrolowali przebieg procesu nityfikacji przy znacznym (rzędu $0,3 \text{ g BZT}_5/(\text{g s.m.} \cdot \text{d})$) obciążeniu osadu dopływającym ładunkiem zanieczyszczeń, poddając oczyszczaniu ścieki zawierające azot tylko w postaci organicznej. Uzyskując w badaniach 98% utlenianie azotu, przy wartościach jednostkowej nityfikacji rzędu $0,17\text{--}0,2 \text{ mg N-NH}_4/(\text{mg s.m.} \cdot \text{d})$ wykazali, że w przeciwieństwie do układów ciągłych systemy SBR cechuje zdolność równoległej wysokiej redukcji zawartości węgla i azotu organicznego.

Wpływ obciążenia osadu i długości czasu natleniania na przebieg procesów nityfikacji i denityfikacji analizowali Silverstein i Schroeder (1983). W badaniach systemu z krótkotrwałym dawkowaniem ścieków uzyskali jednostkową i ogólną nityfikację wyższą dla ścieków o niższym ładunku zanieczyszczeń. O ile dla osadu bardziej obciążonego ($0,2 \text{ g BZT}_5/(\text{g s.m.} \cdot \text{d})$) efekt procesu nie zależał od czasu napowietrzania, to przy niższym obciążeniu osadu ($0,08 \text{ g BZT}_5/(\text{g s.m.} \cdot \text{d})$) uzyskano ponad dwukrotnie niższe stężenie azotu utlenionego dla krótkotrwałego napowietrzania w stosunku do układu z dłuższym natlenianiem. Podano dwie hipotetyczne przyczyny ograniczonej nityfikacji przy wyższym obciążeniu osadu:

- za wysokie stężenie węgla organicznego jest przyczyną konkurencji autotroficznych bakterii nityfikacyjnych z heterotrofami o tlen,
- organizmy nityfikacyjne nie są bezwzględnie autotrofami i zużywają węgiel organiczny jako donor elektronów w zastępstwie zredukowanego azotu. W tych samych badaniach autorzy oznaczyli wyższą prędkość denityfikacji dla ścieków mniej zanieczyszczonych. Zauważono także, że gdy stężenie azotu amonowego maleje do zera, denityfikacja ustaje, wobec braku azotu zredukowanego, niezbędnego do wzrostu denityfikatorów.

Wpływ obniżonej temperatury na usuwanie azotu, w szczególności na proces nityfikacji w systemach SBR, był przedmiotem badań, cytując za Oleszkiewiczem (1997), m.in. Oleszkiewicza i Berquista (1988). Autorzy, porównując efektywność nityfikacji dla temperatury $7 \div 15^\circ\text{C}$ i $2 \div 5^\circ\text{C}$, uzyskali redukcję stężenia azotu amonowego odpowiednio $90 \div 94\%$ i $54 \div 55\%$. W badaniach dla niższego zakresu temperatury uzyskanie 90% nityfikacji

okazało się być możliwe po wydłużeniu czasu trwania cyklu z 8 do 12 godzin, obniżeniu obciążenia osadu ładunkiem ChZT do poziomu 0,07 g ChZT/(g s.m.·d) i wydłużeniu wieku osadu do ponad 60 dni.

Mc Cartney, Oleszkiewicz (1990a), badając wpływ niskiej temperatury na usuwanie związków biogenych w reaktorach sekwencyjnych, uznali, że przy temperaturze niższej od 4°C nie uzyskuje się istotnej nityfikacji. Wraz z obniżaniem temperatury z 10 do 4°C badacze oznaczyli czterokrotny spadek właściwej szybkości przebiegu procesu z 4,41 do 1,02 mg N-NH₄/(g s.m.·h), właściwa zaś szybkość denityfikacji obniżyła się z 8 do 1,5 mg N-NO_x/(g s.m.·h). Doświadczenia w skali technicznej wykazały, że całkowite usuwanie azotu amonowego w SBR jest trudniejsze niż w systemach przepływowych. Dopływający dobowy ładunek N-NH₄ może powodować wytworzenie niestabilnej populacji bakterii nityfikacyjnych, jeśli maksymalny ładunek azotu nie będzie doprowadzany stale do tego samego reaktora (Oleszkiewicz, 1997a). Ponadto wykazano, że jeśli w fazie napełniania występuje napowietrzanie, to może być to powodem skomplikowania kinetyki nityfikacji, bowiem jon amonowy jest utleniany w sposób rosnący, co przypomina nityfikację w systemach stopniowego zasilania. Uznano, że taki sposób eksploatacji, aby zapewnić całkowitą redukcję azotu amonowego, wymaga znacznie wyższego wieku osadu niż w konwencjonalnych systemach przepływowych. Według autora przy stałej prędkości wzrostu mikroorganizmów szybkość usuwania azotu Kjeldahla wzrasta proporcjonalnie do jego ładunku w dopływie.

Efektywność denityfikacji w znacznym stopniu zależy od dostępności łatwo przyswajalnych związków węgla organicznego w fazie anoksydacyjnej. Według van Haandla i in. (1981) źródłem węgla niezbędnego dla wzrostu denityfikatorów i wodoru do redukcji azotanów mogą być oczyszczane ścieki, substancje organiczne dodatkowo wprowadzane do układu (takie jak lotne kwasy tłuszczowe lub ich sole, węglowodany, alkohole itp.) oraz substancje organiczne będące produktem lizy komórek osadu czynnego.

Badania nad zastosowaniem zewnętrznego dawkowania rozkładalnych na drodze biologicznej związków organicznych w okresie postanoksydacyjnym prowadził, cytując za Klimiuk (1996) i Oleszkiewiczem (1997a), Mc Carty i in. (1969), uznając, że najkorzystniejszym ich źródłem jest metanol, z uwagi na niskie koszty i niski przyrost osadu. Cytując za Klimiuk (1996), autor wprowadził pojęcie *consumptive ratio*, określające stosunek rzeczywistego zapotrzebowania do teoretycznego, wynikającego ze stechiometrii reakcji, podając dla metanolu wartość równą 1,3. Nad rzeczywistym zapotrzebowaniem na różne związki organiczne w funkcji warunków technologicznych pracy osadu czynnego badania prowadzili m.in. Błaszczuk i in. (1985). Grabińska-Łoniewska (1990, 1991) analizowała wpływ rodzaju i ilości związków węgla na kształtowanie się biocenozy, biorącej udział w procesie usuwania azotanów ze ścieków.

Efektywność denityfikacji z dodatkowym źródłem węgla z osadów wstępnych była przedmiotem badań Abufayeda i Schroedera (1986a i b), którzy

wykazali, że stopień i szybkość denitryfikacji zależy od rodzaju i ilości związków organicznych wykorzystywanych do prowadzenia procesu. Oleszkiewicz (1997a) jako alternatywę podaje za Wilderem (1986) możliwość zastosowania napełniania stopniowego. Autor jest zdania, że może to spowodować zwiększenie efektywności denitryfikacji, jeśli stosunek rozpuszczonego węgla organicznego do azotu ogólnego Kjeldahla jest wyższy od 1, zastrzegając jednak, że może to doprowadzić do wysokiego stężenia azotu amonowego w ściekach oczyszczonych. Wykorzystanie zewnętrznego źródła węgla obok konieczności występowania po fazie tlenowej fazy anoksydacyjnej podkreśla także Tam i in. (1994). Podobnie Demuynck i in. (1994) uznają, że dodanie uzupełniającego źródła ChZT w fazie anoksydacyjnej jest niezbędnym zabiegiem gwarantującym usunięcie azotu, zwłaszcza w ściekach o niskim stosunku C : N, kiedy całe BZT₅ jest eliminowane jeszcze przed zakończeniem procesu nitrifikacji. Autorzy wykazali, że sekwencja krótkich faz tlenowych i anoksydacyjnych intensyfikuje proces denitryfikacji i zmniejsza zużycie dodatkowego źródła węgla. Badania nad kinetyką i stechiometrią procesu denitryfikacji w sekwencyjnych reaktorach porcjowych prowadzili m.in. Abufayed i Schroeder (1986b), Carucci i in. (1996) oraz Klimiuk (1998).

Technologia oczyszczania ścieków zastosowana w sekwencyjnych reaktorach porcjowych umożliwia, przy właściwym doborze kolejności faz tlenowych i beztlenowych biologiczne usuwanie fosforu.

Biologiczna defosfatacja w sekwencyjnych reaktorach porcjowych była przedmiotem licznych opracowań badawczych. Za podstawowe kryteria przebiegu procesu uznano: obecność bakterii mających właściwość nadmiernego w stosunku do podstawowych potrzeb metabolicznych gromadzenia polifosforanów, zmienne warunki tlenowo-beztlenowe i obecność w warunkach beztlenowych LKT o krótkich łańcuchach. Czynnikiem ograniczającym efektywność biologicznej defosfatacji jest skład ścieków, w szczególności zawartość fosforu lub łatwo rozkładalnego ChZT (Barnard, 2000). Jeśli czynnikiem limitującym jest fosfor, w konwencjonalnym układzie SBR nieusuwane w fazie beztlenowej związki organiczne będą przechodzić do fazy tlenowej, umożliwiając rozwój licznych ścisłym tlenowcom, co pozwala na utrzymanie równowagi między BAP a pozostałymi mikroorganizmami tlenowymi. Odpływ z reaktora charakteryzuje wówczas niskie stężenie fosforu ogólnego – poniżej 0,5 mg/l. Jeśli czynnikiem ograniczającym jest ChZT, to w dwufazowym systemie SBR będą dominować bakterie akumulujące fosfor lecz paradoksalnie stężenie fosforu w odpływie będzie relatywnie wyższe – powyżej 1,5 mg P/l. ChZT może być czynnikiem limitującym z dwóch powodów. Po pierwsze, wtedy gdy ścieki zawierają za niską frakcję substancji organicznej łatwo rozkładalnej (LKT), po drugie, wówczas gdy w dopływie ChZT jest za niskie w stosunku do stężenia fosforu ogólnego. W pierwszym przypadku oceny dokonuje się przez porównanie relacji ChZT : P i BZT₅ : P. Jeśli ChZT : P przyjmuje wartości większe od 40, a BZT₅ : P wartości dużo mniejsze od 20, to ścieki nie zostały w wystarczający sposób przefermentowane i wówczas długość fazy

beztlenowej musi uwzględniać czas potrzebny na powstanie produktów fermentacji. Nieco odmienny pogląd prezentują Daigger i in. (1988) oraz Pittman (1991), uważając, że dla uzyskania wysokiej efektywności biologicznej defosfatacji wymagana jest wartość $\text{ChZT} : \text{P}$ w ściekach surowych nie mniejsza niż 50.

W opozycji do wymienionych powyżej poglądów pozostają Colmanarejo i in. (1998), udawadniając na podstawie badań własnych przeprowadzonych w dwufazowym reaktorze SBR, że nie $\text{ChZT} : \text{P}$, ale obciążenie osadu ładunkiem ChZT i czas trwania poszczególnych faz cyklu mają decydujący wpływ na biologiczne usuwanie fosforu. Autorzy wstępnie zdefiniowali trzy grupy wskaźników mających ich zdaniem znaczenie w reakcjach uwalniania i wiązania ortofosforanów w procesie biologicznego oczyszczania ścieków w zmiennych warunkach beztlenowo-tlenowych:

1. Do grupy I zaliczyli wskaźniki biomasy oraz parametry operacyjne, takie jak: obciążenie osadu ładunkiem ChZT , stężenie suchej masy w reaktorze i procentowa redukcja stężenia fosforu odniesiona do wartości w ściekach surowych. Miały one zdaniem autorów bezpośredni związek z uwalnianiem fosforu w fazach beztlenowych (mierzonym przyrostem stężenia ortofosforanów na końcu fazy w stosunku do wartości stężenia ortofosforanów w dopływie) oraz z jego wiązaniem w fazach tlenowych, określonym jako stężenie fosforu w mieszaninie ścieków z osadem. Autorzy założyli, że w układzie idealnym, gdy cały fosfor zostaje związany w biomase, na końcu fazy tlenowej stężenie fosforu w ściekach powinno być równe 0, a wówczas stężenie fosforu w mieszaninie ścieków z osadem, będące sumą zawartości fosforu w cieczy osadowej i w samym osadzie, może być wyrazem rzeczywistej ilości fosforu usuniętego ze ścieków.
2. Do grupy II zaliczono wskaźniki substratu: stosunek $\text{ChZT} : \text{P}$ w ściekach surowych i stosunek $\Delta \text{P} : \Delta \text{ChZT}$, jako potencjalny ubytek stężenia fosforu w stosunku do ubytku ChZT w całym cyklu oczyszczania.
3. Grupę III utworzono z dwóch charakterystycznych wartości ubytku ChZT ; pierwszej – będącej różnicą ChZT w dopływie i odpływie z reaktora, drugiej – będącej różnicą ChZT w dopływie i odpowiednio po zakończeniu fazy beztlenowej.

Zdaniem autorów zmiany stosunku $\text{ChZT} : \text{P}$ w ściekach surowych mają w zakresie typowym dla spotykanego w ściekach miejskich znikomy wpływ na biologiczne usuwanie fosforu (w relacjonowanych badaniach iloraz $\text{ChZT} : \text{P}$ przyjmował wartości $19,7 \div 29,5$, przy czym ścieki wykonano na bazie glukozy, peptonu i ekstraktu drożdżowego). Za wskaźnik krytyczny uznano obciążenie osadu ładunkiem związków organicznych. W przeprowadzonych badaniach wraz ze wzrostem obciążenia osadu w granicach $0,25 \div 1,59 \text{ g ChZT}/(\text{g s.m.} \cdot \text{d})$ uzyskano spadek procentowej redukcji stężenia fosforu z 95 do 55%. Analiza wskaźnikowa wykazała, że największy wpływ na efektywność procesu ma czas trwania faz cyklu i wskaźniki biomasy. Na podstawie wyników uzyskanych w 48 próbach badawczych, wykorzystując w analizie metodę wielokrotnej

regresji, określono formułę matematyczną na wyznaczanie efektywności procesu mierzonej procentową redukcją stężenia fosforu (BPR) w funkcji powyżej zdefiniowanego uwalniania fosforu (ΔP_r), stężenia suchej masy w reaktorze (MLSS) i zużycia ChZT w fazie beztlenowej ($RCOD_a$):

$$BPR = 6,087 + 1,612 \Delta P_r + 0,007 MLSS + 0,437 RCOD_a \quad (2.1)$$

Zestawiając teoretyczne wartości redukcji stężenia fosforu w cyklu w funkcji wyznaczonej bezpośrednio na podstawie analizy chemicznej ścieków redukcji rzeczywistej, autorzy otrzymali zależność liniową w postaci $y = x$ ze współczynnikiem determinacji $R^2 = 0,81$.

Barnard (2000) za najistotniejszy czynnik w biologicznym usuwaniu fosforu uznaje możliwie wysokie magazynowanie PHB w fazie beztlenowej. Jako parametry wpływające na pobór i magazynowanie substratu w fazie anaerobowej autor wymienia: podaż lotnych kwasów tłuszczowych, ich rodzaj, frakcję i rodzaj w biomase osadu bakterii akumulujących fosfor, ilość fosforu w osadzie w fazie beztlenowej, ilość tlenu lub azotu utlenionego jako akceptorów elektronów, obecność niezbędnych kationów (Mg, K), temperaturę i odczyn. Zdaniem Barnarda trzy ostatnie czynniki mogą całkowicie przeszkodzić w zmagazynowaniu dostępnych związków organicznych i w sposób istotny ograniczyć usuwanie fosforu. Pattarkine (1999), cytując za Barnardem (2000), twierdzi jednak, że zwykle ścieki surowe zawierają wystarczającą ilość jonów magnezu i potasu, która umożliwia przyswojenie obecnych w środowisku substancji organicznych. Minimalna ilość tych pierwiastków wymagana do uwolnienia i poboru ortofosforanów wynosi na 1 mol usuwanego fosforu 0,25 mola magnezu i 0,23 mola potasu.

Wpływ temperatury nie jest oceniany jednoznacznie przez wszystkich autorów. Cytując za Barnardem (2000), Sell (1981) podaje, że biologiczne usuwanie fosforu w porównaniu z innymi procesami biologicznymi jest mało wrażliwe na zmiany temperatury. Prawdopodobnie proces ten w dużym stopniu prowadzą bakterie psychrofilne wzrastające lepiej w niższych temperaturach niż typowe bakterie osadu czynnego obniżające BZT_5 , i posiadające maksimum wzrostu w temperaturze 20°C. W badaniach prowadzonych dla temperatury 10 i 15°C nie stwierdzono żadnej różnicy w efekcie procesu. Odnotowano natomiast wzrost efektywności działania systemu przy obniżeniu temperatury do 5°C (Sell, 1981). Ekama i in. (1984), cytując za Barnardem (2000), donosi o wyższej efektywności biologicznego usuwania fosforu w temperaturze 14°C niż w 22°C, uzyskanych w badaniach laboratoryjnych. Dane pochodzące z badań pilotowych lub z pełnej skali (Waltrip, 1991 i Mc Clintock i in. 1991, cytując za Barnardem 2000) nie potwierdzają zwiększania efektu biologicznego usuwania fosforu przy niższych temperaturach. Co więcej, w omawianych badaniach lepsze efekty uzyskiwano przy wyższej temperaturze ścieków. Marklund i Morling (1994), cytując za Oleszkiewiczem (1997a) i Morlingiem (1999) badali defosfatację w reaktorze porcjowym,

pracującym w warunkach arktycznych na dalekiej północy Szwecji, dla temperatury ścieków 3–10°C, średnio powyżej 5°C. W cyklach trwających 6–12 godzin, dla czasu przetrzymania 12–24 godzin i wieku osadu 15–21 dni w badaniach otrzymano stężenie fosforu w ściekach oczyszczonych poniżej 1 mg/l przy temperaturze w reaktorze powyżej 5°C, natomiast dla temperatury obniżonej do 4°C obserwowano podwyższenie stężenia fosforu w odpływie do wartości poniżej 2 mg/l. W tych samych badaniach efektywność usuwania BZT₅ wynosiła 70–90%. Zmiany efektywności procesu oczyszczania wywołane zmianami temperatury obserwowano po upływie czasu równym 3÷4 wielokrotnościom wieku osadu. Według ocen niemieckich (Seyfried i in. 1994, za Kosarewicz, 1995) optymalna temperatura pozwalająca na wysokoefektywną biologiczną defosfatację zawiera się w przedziale 20÷27°C, według doświadczeń krajowych (Bernacka i in., 1992) proces przebiega efektywnie w temperaturze 16÷20°C. Te sprzeczne wyniki można próbować interpretować różnorodnością bakterii mających zdolność zwiększonej akumulacji fosforu. Barnard (2000), powołując się na wielu autorów, podaje, że zdolność taka jest rozpowszechniona wśród wielu rodzajów bakterii, z których część może być psychrofilowa, inne są mezofilowe lub termofilowe. Grupa i rodzaj dominujących bakterii zależy od zastosowanej początkowej hodowli i warunków eksploatacyjnych. Ponadto w oczyszczalniach w pełnej skali technicznej niższe temperatury z jednej strony zmieniają szybkość fermentacji w kanalizacji, co wpływa na zmniejszoną dostępność LKT, z drugiej niższa temperatura sprzyja zwiększonej rozpuszczalności tlenu i zwiększa możliwość jego przedostawania się do stref beztlenowych (w układach niedostatecznie uszczelnionych), co w konsekwencji zmniejsza ilość substratów zmagazynowanych w fazie beztlenowej w komórkach BAP.

Ostatnim z trzech wymienionych przez Barnarda (2000) czynników działających hamująco na zdolność magazynowania przez BAP w fazie beztlenowej substratu jest odczyn. Tracy i Flammino (1985), cytując za Barnardem (2000), w swoich badaniach dotyczących wpływu pH na biologiczne usuwanie fosforu, warunki dla przebiegu procesu uzyskali w przedziale pH: 6,6÷7,4. Przy niższych wartościach proces ulegał zahamowaniu. Smolders i in. (1994) donoszą, że wzrost pH środowiska z 5,5 do 8,5 pociąga za sobą w warunkach beztlenowych wzrost stosunku ilości uwolnionych ortofosforanów do wykorzystanego jako substratu czystego kwasu octowego z 0,25 do 0,75 mol P/mol C.

Choć już Alleman i Irvine (1980), podkreślając konieczność właściwego doboru układu technologicznego, wykazali możliwość zintegrowanego usuwania w reaktorach SBR związków azotu i fosforu, do chwili obecnej prowadzone są badania nad optymalizacją warunków prowadzenia tego złożonego procesu biologicznego. Do podstawowych trudności połączonego usuwania azotu i fosforu należą: obecność azotu utlenionego w fazie beztlenowej, niedobór węgla organicznego w tej fazie uniemożliwiający całkowitą denitryfikację, różnice w optymalnym wieku osadu dla poszczególnych procesów jednostkowych oraz niewłaściwie dobrany czas trwania kolejnych faz cyklu.

Negatywny wpływ obecności azotanów w podcyklach beztlenowych na końcowy efekt biologicznej defosfatacji podkreśla wielu autorów, m.in.: Gerber i in. (1987a) oraz Barnard (1976) i Osborn, Nichols (1978) (za Oleszkiewiczem, (1997)), a także Marais i in. (1983). Twierdzą oni, że azotany powodują znaczne na skutek dominacji reakcji utleniania podwyższenie potencjału redox, co utrudnia zachodzenie procesów fermentacyjnych, niezbędnych do wytworzenia LKT, stanowiących substrat do syntezy PHB w komórkach bakterii kumulujących polifosforany. Kuba i in. (1994) uważają, że w obecności azotanów przy braku tlenu rozpuszczonego powstaje konkurencja w walce o łatwo dostępny substrat między bakteriami denitryfikacyjnymi a polifosforanowymi, czego skutkiem może być ograniczona zdolność tych ostatnich do magazynowania PHB. Jednak Iwema i Meunier (1985) zaobserwowali, że mimo obecności azotanów tak długo jak w środowisku beztlenowym obecny był kwas octowy następowało uwalnianie ortofosforanów. Podobne spostrzeżenia poczynili Wachtmeister i in. (1997) oraz Artan i in. (1997) stwierdzając, że w środowisku anoksyicznym w obecności octanu ortofosforany mogą być uwalniane symultanicznie z denitryfikacją. Kern-Jespersen i Henze (1993) wcześniej dowiedli, że jeśli w środowisku beztlenowym występują azotany bakterie polifosforanowe wykorzystują je jako akceptory elektronów w procesie utleniania zmagazynowanego wewnątrz komórek kwasu poli- β -hydroksymasłowego. Zasugerowali tym samym, że w osadzie czynnym w warunkach beztlenowo-tlenowych mogą występować dwa typy bakterii akumulujących polifosforany: takie, które potrafią wykorzystywać zarówno tlen jak i azotany jako akceptory elektronów oraz takie, które zużywają tylko tlen. Podobny punkt widzenia przyjęli Wanner i in. (1992), Mino i in. (1995) oraz Sorm i in. (1996), uznając, że BAP mogą w warunkach anoksyicznych zużywać zmagazynowany wewnątrz komórek PHB jako źródło energii i gromadzić polifosforany, przy czym wykorzystują do tego celu azotany w wyniku czego następuje ich redukcja do azotu gazowego. Proces symultanicznej denitryfikacji i usuwania fosforu jest nazywany poborem fosforu w warunkach niedotlenionych (*anoxic phosphorus uptake*).

Podedworna (1999), omawiając wyniki swoich badań nad zastosowaniem potencjału redoks jako wskaźnika kontroli oczyszczania ścieków w reaktorze porcjowym z długotrwałym dawkowaniem ścieków w zmiennych warunkach tlenowych, wykazała, że w początkowej części fazy beztlenowej, tak długo jak w środowisku były obecne azotany obserwowano dominację wiązania ortofosforanów nad ich uwalnianiem. Istotne uwalnianie następowało dopiero po zakończeniu denitryfikacji, kiedy w warunkach braku tlenu rozpuszczonego i utlenionego azotu łatwo przyswajalne związki organiczne mogły być wykorzystywane już tylko przez BAP. Także Comeau i in. (1986), wprowadzając azotany do środowiska beztlenowego, stwierdzili obniżenie zawartości PHB w biomase osadu, co było równoznaczne z wewnątrzkomórkowym wiązaniem ortofosforanów. Klimiuk (1998) w badaniach kintetyki przemian związków azotu i fosforu w reaktorze SBR w fazie anoksyicznej występującej bezpośrednio po

zakończeniu dawkowania ścieków obserwowała także pochłanianie ortofosforanów, choć z mniejszą efektywnością niż w fazie tlenowej. Autorka wykazała, że w warunkach anoksycznych zmiany stężenia ortofosforanów są wypadkową zachodzących równolegle reakcji wiązania i uwalniania. Wydaje się, że istniejące różnice w doniesieniach literaturowych na temat uwalniania czy też pochłaniania ortofosforanów w fazie beztlenowej w obecności azotanów mogą być także wytłumaczone obserwacjami poczynionymi już przez Hascoeta i in. (1985) oraz Megancka i in. (1985). Podkreślili oni istotną rolę początkowego stężenia łatwo przyswajalnych związków węgla, uznając, że ilość azotanów dopuszczalna z punktu widzenia biologicznej defosfatacji w strefie nienapowietrzanej powinna być ściśle zależna od wielkości dostępnego dla mikroorganizmów ChZT. Według Fuhsa i Chena (1975), Lötter (1985), Jonesa i in. (1987), a także Gerbera i in. (1987a) uwalnianie ortofosforanów w środowisku beztlenowym jest funkcją rodzaju źródła węgla organicznego dostępnego w podłożu. Gerber i in. (1987a), analizując 12 związków organicznych, w obecności LKT (kwas mrówkowy, octowy, propionowy) w warunkach anoksycznych, obserwowali nie tylko uwalnianie ortofosforanów, ale także redukcję azotanów. Dla pozostałych źródeł węgla uwalnianie następowało po wyczerpaniu azotanów. Ci sami autorzy stwierdzili ponadto, że uwalnianie ortofosforanów w obecności octanów może zachodzić także w warunkach tlenowych, choć z bezwzględnie mniejszą prędkością niż w warunkach anoksycznych. Obserwacje te potwierdzili Schön i in. (1993), uznając, że przy określonym stężeniu tlenu w reaktorze ze zintegrowanym usuwaniem związków biogennych, w kłaczkach osadu czynnego mogą równolegle przebiegać procesy wiązania ortofosforanów na powierzchni kłaczek i odpowiednio uwalnianie w ich wnętrzu. Zależność wzrostu lub obniżenia szybkości uwalniania ortofosforanów w warunkach anoksycznych i beztlenowych od rodzaju węgla w ściekach obserwowała także w swoich badaniach Klimiuk (1998).

Ocena wszystkich modeli biochemicznych *overplus compensation* dokonana przez Wentzla i in. (1991a, 1992) przyczyniła się do uznania znaczącej roli kwasów tłuszczowych o krótkich łańcuchach, w szczególności kwasu octowego. Mogą one bezpośrednio wchodzić do ścieżki syntezy PHB w warunkach beztlenowych (według Henzego, 1992, lotne kwasy tłuszczowe stanowią około 10% ChZT dostarczonego w ściekach surowych). Inne związki chemiczne obecne w ściekach muszą być wstępnie rozłożone do LKT, zanim będą mogły wziąć udział w procesie biologicznego nadmiarowego przyswajania fosforu. Hydroliza polimerów organicznych w warunkach beztlenowych jest procesem limitującym biologiczną defosfatację. Według Henzego i Mladenovskiego (1991) szybkość procesu hydrolizy w warunkach beztlenowych jest większa w porównaniu z warunkami anoksycznymi. Kwasy tłuszczowe powstałe w warunkach beztlenowych muszą być wykorzystane w fazie beztlenowej, bowiem obecność ich w fazie anoksycznej lub tlenowej może powodować wtórne uwalnianie ortofosforanów z BAP (Gerber i in., 1986, 1987b, Mostert, 1988). Uwalnianie to nie jest związane z tworzeniem wewnętrznych

substancji magazynowanych, zatem ortofosforany w obecności kwasów octowego lub propionowego nie mogą być wtórnie akumulowane w komórkach jako polifosforany nawet po wyczerpaniu LKT. Ponadto zarówno kwas octowy, jak i propionowy powodują wzrost mikroorganizmów nitkowatych w warunkach tlenowych lub anoksyjnych.

Istotną przeszkodą w zintegrowanym usuwaniu azotu i fosforu w reaktorach porcjowych jest różny optymalny wiek osadu dla procesu nityfikacji, denityfikacji i defosfatacji. Uznano, za Mąkinią (1996), że w cyklu przemian azotowych najistotniejsze znaczenie ma nityfikacja, eliminująca ze ścieków azot amonowy i dostarczająca substraty do denityfikacji. Z uwagi na fakt, że nityfikatory mają znacznie dłuższy czas generacji niż heterotrofy (do 58 godzin), aby zapewnić w układzie nityfikację wymagany jest WO pozwalający na wykształcenie i stały wzrost bakterii nityfikacyjnych. Ich szybkość wzrostu zależy od temperatury, stężenia tlenu rozpuszczonego i pH. Head i in. (2000) opracowali graficzną zależność minimalnego WO od temperatury. Przykładowo, dla temperatury w zakresie $12\div 15^{\circ}\text{C}$ minimalny WO wymagany dla nityfikacji wynosi odpowiednio $6,5\div 4,5$ d. Są to wartości dużo mniejsze od wcześniej powszechnie uznanych za limitujące przebieg procesu. Przyjmowanie wysokiego wieku osadu jako gwaranta nityfikacji pozostaje w sprzeczności z wymaganiami denityfikacji, co w konwencjonalnym reaktorze SBR prowadzi do obniżenia stosunku C : N i spadku efektywności usuwania azotu ogólnego. Wysoki wiek osadu nie sprzyja także wytworzeniu odpowiednio dużej populacji BAP. Podedworna (1997), prowadząc laboratoryjne badania nad oczyszczaniem ścieków syntetycznych w reaktorze porcjowym, przy obciążeniu osadu ładunkiem zanieczyszczeń na poziomie $0,25\div 0,3$ g ChZT/(g.s.m.·d) uzyskała efektywne zintegrowane usuwanie związków biogenych dla optymalnego WO na poziomie $12\div 16$ d.

Jako istotny czynnik w łącznym usuwaniu azotu i fosforu podaje się właściwy dobór czasów trwania faz tlenowych i beztlenowych, względnie anoksyjnych. Barnard (1995), cytując za Oleszkiewiczem (1997a), sugeruje, aby w systemach biologicznego usuwania fosforu długość fazy beztlenowej była jak najkrótsza w celu uniemożliwienia wtórnego uwalniania fosforu. Uwaga ta dotyczyć może jednak tylko klasycznego układu SBR, w dodatku zasilanego ściekami o wystarczającym stężeniu LKT. W praktyce bowiem w systemach konwencjonalnych faza beztlenowa musi zabezpieczyć po pierwsze fermentację i powstanie jej produktów, po drugie sam pobór LKT niezbędny do uzupełnienia zapasu PHB przez bakterie polifosforanowe.

Jak udowodniono (Oleszkiewicz, 1997), szybkość pobierania kwasów tłuszczowych przez BAP jest znacznie większa od szybkości przemian związków organicznych w kwasy tłuszczowe, prowadzonych przez bakterie fermentacyjne. W publikacji podano przykładowo wartości odpowiednio $28,5$ mg LKT/(g.s.m.·h) i $2,9$ mg LKT/(g.s.m.·h). Za krótki czas trwania fazy beztlenowej nie zabezpiecza powstawania odpowiedniej ilości krótkołańcuchowych kwasów, za długi powoduje wtórne uwalnianie fosforu.

Zwiększanie efektywności biologicznego usuwania fosforu z układu oczyszczania osiągane jest często przez dodatkowe wzbogacanie ścieków w LKT. W praktyce oznacza to dodawanie zewnętrznego ich źródła, pochodzącego np. z odpadowych produktów przemysłowych, przeprowadzanie fermentacji ścieków w kanalizacji bądź fermentacji kwaśnej osadów w przeznaczonych do tego celu osadnikach wstępnych lub fermenterach. Problem ten analizowali m.in.: Barnard (1977), Danesh (1977) (cytując za Oleszkiewiczem, 1997a) oraz Kurbel i Żeglin (1995), Randall i in. (1997), Barnard (2000b).

W kraju badania nad zintegrowanym usuwaniem związków biogenych w reaktorach porcjowych prowadzili: Czerska i in. (1996), Jodłowski (1996), Podedworna (1997), Podedworna i in. (1996), Klimiuk (1998). Poza badaniami Podedwornej we wszystkich przypadkach stosowano krótkotrwale beztlenowe napełnianie reaktorów. Czerska i in. (1996) analizowali efekt oczyszczania w naprzemiennych warunkach tlenowo-beztlenowych w pozostałej części cyklu przed sedymentacją, uzyskując 90% usunięcie ze ścieków fosforu i związków organicznych. Autorka nie osiągnęła pełnego usunięcia azotu, ponieważ nitrifikacja nie prowadziła do całkowitego utlenienia azotu amonowego, z uwagi na niekorzystny stosunek węgla do azotu w fazach napowietrzania. Jodłowski (1996) badał 12-godzinny cykl pracy, w którym po fazie napełniania wyodrębniono 3-godzinna fazę procesów anoksydacyjnych i anaerobowych i następnie 6,5-godzinna fazę tlenową, w której stężenie tlenu dochodziło do 6 mg O_2/l . Uzyskano wysoką efektywność usuwania związków węgla, stężenie fosforu w odpływie poniżej 1 mg P/l oraz stężenie azotu amonowego poniżej 5 mg/l. Klimiuk (1998) prowadziła badania w skali laboratoryjnej i technicznej. W pierwszym przypadku autorka uwzględniała wpływ zmiennych parametrów technologicznych i składu ścieków, w tym azotanów i rodzaju źródła węgla organicznego, na denitrifikację oraz uwalnianie i wewnątrzkomórkowe wiązanie ortofosforanów. W badaniach w skali technicznej wykazała, że istotnym czynnikiem przemian związków azotu jest ilość tlenu w reaktorze i czas trwania fazy beztlenowej.

O wynikach eksploatacyjnych pracujących w kraju oczyszczalni, stosujących sekwencyjne reaktory porcjowe, pisali m.in.: Janczukowicz i in. (1997), Chaciński (1998), Kabaciński (1998), Styka i in. (1998).

Istotnym czynnikiem limitującym, jak podkreśla wielu autorów, stosowanie technologii SBR jest BZT₅ ścieków surowych. Analiza wielu rozwiązań technologicznych skłania do uznania, że reaktory SBR nie powinny być rozwiązaniem zalecanym dla ścieków o niskim stężeniu zanieczyszczeń organicznych. Ustalenie wyraźnych granic stosowalności tej technologii jest jednak trudne. Według Morlinga (1998) powinno się przyjmować, że w oczyszczalniach usuwających związki węgla, BZT₅ ścieków surowych nie może być niższe od 200 g O_2/m^3 , w przypadku zaś równoczesnego usuwania związków biogenych BZT₅ ścieków surowych powinno utrzymywać się w granicach 130÷150 g/ m^3 .

W praktyce reaktory SBR stosowane są często do ścieków o dużo niższych stężeniach. W Szwecji, na przykład w Värmdö koło Sztokholmu, oczyszczalnię

typu SBR wykorzystuje się do oczyszczania ścieków o średniej charakterystyce: $BZT_5 = 64 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, $ChZT = 197 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, $Nog = 24,2 \text{ g N/m}^3$ i $Pog = 4,5 \text{ g/m}^3$ (Morling, 1998). Od początku pracy oczyszczalni osiągnano wysoką denitryfikację. Defosfatację biologiczną uzyskano po 5-miesięcznym okresie wpracowania, po którym fosfor w odpływie utrzymywał się na poziomie poniżej $0,5 \text{ g/m}^3$.

Wcześniej także Manning i Irvine (1985) wykazali, że defosfatacja biologiczna jest możliwa przy małej wartości stosunku $ChZT : TKN$ (na poziomie 7) i zachodzi mimo pęcznienia osadu, dla indeksu objętościowego nawet rzędu 500 ml/g . Autorzy stwierdzili, że uwalnianie fosforu w przypadku zastosowania zewnętrznego źródła węgla następuje szybciej niż przy braku zewnętrznego substratu, kiedy do uwalniania ortofosforanów dochodziło dopiero po trzech godzinach. Zaobserwowano także, że wzrost organizmów akumulujących fosfor następuje przy równoczesnym, choć nieco wolniejszym, wzroście populacji o słabszych charakterystykach sedymentacyjnych.

Celem oczyszczania ścieków w reaktorze typu SBR, równolegle do redukcji związków węgla, azotu i fosforu, jest wyhodowanie dobrze sedymentującego osadu, który staje się gwarancją niskiego stężenia zawiesiny w odpływie. W świetle dostępnej wiedzy dotyczącej zjawisk rządzących wzajemnymi relacjami między poszczególnymi grupami mikroorganizmów zasiedlającymi osad czynny i ich zależnością od czynników zewnętrznych, właściwa separacja oczyszczonych ścieków od osadu jest konsekwencją stworzenia optymalnych warunków sprzyjających dominacji mikroorganizmów kłaczkujących nad nitkowatymi. Według Wannera (1994) istnieją dwa podstawowe mechanizmy selekcji w osadzie czynnym: selekcja kinetyczna, jako skutek różnicy w szybkości wykorzystywania substratu i selekcja metaboliczna, bazująca na różnej zdolności mikroorganizmów do wykorzystywania substratu w zależności od warunków tlenowych hodowli (brak lub dostęp tlenu). Autor, jako podstawowe czynniki sprzyjające wzrostowi mikroorganizmów kłaczkujących w urządzeniach osadu czynnego usuwających związki biogenne, określił następujące uwarunkowania:

- gradient stężenia substratu w systemie (lub w jego początkowej części w układach przepływowych),
- szybka akumulacja (biosorpcja) substratu z następującą regeneracją zdolności akumulacji/magazynowania,
- wykorzystanie większości substratu w warunkach beztlenowych lub/i niedotlenionych.

W literaturze, jako konfiguracja sekwencyjnego reaktora porcjowego wspierająca wzrost bakterii kłaczkujących z wykorzystaniem zasady selekcji kinetycznej w połączeniu z selekcją metaboliczną, została opisana dość szczegółowo technologia *dump fill* (o krótkim czasie napełniania). Jej wadą jest zużywanie łatwo dostępnego dla mikroorganizmów $ChZT$ w fazie dawkowania i w efekcie bardzo prawdopodobny brak substratu w fazie postanoksycznej, co utrudnia przebieg denitryfikacji. Przedłużanie fazy tlenowej, w celu osiągnięcia

rozkładu biomasy stanowiącej potencjalne źródło węgla i amoniaku dla denitryfikatorów, może powodować ryzyko zubożenia biocenozy o bakterie nitryfikacyjne II fazy, charakteryzujące się stosunkowo długim czasem generacji. Konsekwencją zaś prowadzenia denitryfikacji z wykorzystaniem wewnątrzkomórkowego źródła węgla jest wzrost stężenia jonu amonowego na poziomie $0,25 \text{ g N-NH}_4^+ / \text{g N-NO}_3^-$ (Szetela, 1995), co zwykle nie pozostaje bez wpływu na końcowy efekt usuwania azotu i powoduje przekraczanie dopuszczalnego stężenia azotu amonowego w ściekach oczyszczonych.

Fakt, że systemy SBR z krótkim czasem dawkowania ścieków nie zawsze zabezpieczają wymaganą redukcję stężenia azotu, uzasadnia celowość ponownej analizy układu z długotrwałym napełnianiem reaktora w zmiennych warunkach tlenowych. Już Palis i Irvine (1985) oraz Okada i Sudo (1986) stwierdzili bowiem, że zmiana warunków z tlenowych na beztlenowe w fazie dawkowania ścieków poprawia efekt usuwania związków biogenych. Autorzy podkreślili wówczas, że duże znaczenie ma tu jednak dobór właściwego czasu trwania okresów anoksydacyjnych i beztlenowych z uwagi na możliwość pogarszania się w dłuższym czasie właściwości sedymentacyjnych osadu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3. CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem badań była kompleksowa ocena przebiegu procesów usuwania związków węgla organicznego oraz azotu i fosforu w nowym układzie technologicznym sekwencyjnego reaktora porcjowego z długotrwałym dawkowaniem ścieków poprzez selektor.

Zakresem pracy objęto następujące cele cząstkowe:

- określenie w kolejnych fazach cyklu (podcyklach) szybkości i wydajności procesów jednostkowych, w szczególności nitryfikacji, denitryfikacji oraz uwalniania i wiązania ortofosforanów,
- określenie wzajemnych relacji między procesami jednostkowymi oraz ich zależności od innych parametrów procesowych, takich jak: fazowe obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń, wiek osadu, poziom zawartości suchej masy i warunki tlenowe w reaktorze, w przypadku przemian azotu analizowano także wpływ temperatury,
- określenie efektywności oczyszczania ścieków w całym cyklu oraz porównanie stężeń analizowanych wskaźników w odpływie z wartościami dopuszczalnymi (Rozporządzenie MOŚZNiL, 1991),

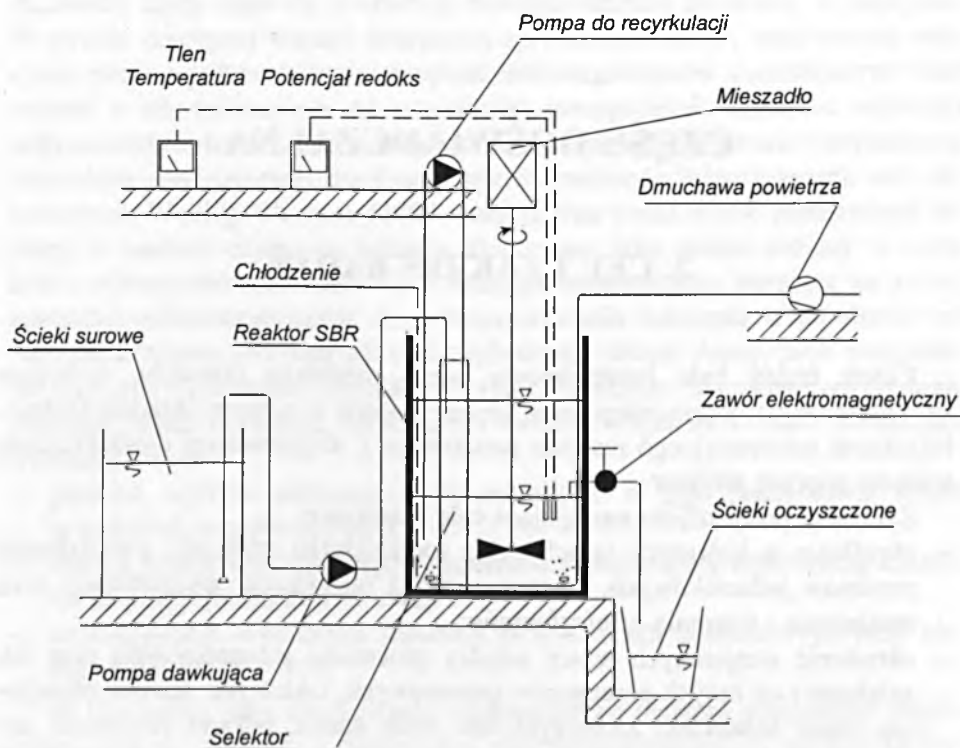
- analiza i dyskusja uzyskanych wyników z odniesieniem do danych prezentowanych w literaturze przedmiotu.

W ramach pracy przeprowadzono dwie serie badawcze (I seria: wrzesień 1999 – luty 2000; II seria: maj 2000 – sierpień 2000) różniące się zakresem stężenia związków organicznych w ściekach, co skutkowało różnym dobowym przyrostem osadu i w konsekwencji różnym jego wiekiem.

4. METODYKA BADAŃ

4.1. STANOWISKO BADAWCZE

Laboratoryjny model SBR stanowił reaktor z pleksiglasu o całkowitej objętości 35 l, wykonany w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 270 mm × 270 mm × 500 mm (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Schemat stanowiska laboratoryjnego

Ścieki doprowadzano do komory poprzez wewnętrzny selektor, który stanowiła rurka z PVC o wewnętrznej średnicy 50 mm i wysokości 400 mm.

W selektorze dopływające do urządzenia ścieki mieszały się w stosunku 1:1 z recyrkulowaną z reaktora mieszaniną ścieków z osadem. Recyrkulację wewnętrzną i dawkowanie ścieków realizowano przy użyciu pomp perystaltycznych ELPAN 372C. Przez cały okres dopływu ścieków zawartość zbiornika mieszano mieszadłem mechanicznym HEIDOLPH RZR 2040 z prędkością 90 obr/min. Sprężone powietrze w fazach tlenowych układu doprowadzano z dmuchawy TECHNO TAKATSUKI SPP-6GA poprzez element dyspersyjny, jakim były dwie kostki akwaryjne umieszczone w rogach po przekątnej dna zbiornika. Przez cały czas badań rejestrowano na taśmie rejestratora dwukanałowego LINE RECORDER TZ 4200 zmiany stężenia tlenu oraz potencjału redoks. Zastosowano tlenomierz WTW OXI 197-S z elektrodą z czujnikiem tlenowym CELLOX-325 oraz miernik potencjału redoks WTW z elektrodą do zabudowy głębinowej TA 197 – pH SENSOLYT PLA. Elektroda ta składa się z platynowej elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia srebro/chlorek srebra, co oznacza, że wskazywane napięcie zostało odniesione do systemu Ag/AgCl. Aby zabezpieczyć stałe stężenie tlenu w reaktorze na poziomie 2 mg/l, wmontowano do układu sterującego programowalny miernik cyfrowy, dzięki któremu stężenie tlenu w ściekach oscylowało w przedziale 2,5÷1,5 mgO₂/l. Poszczególne operacje technologiczne realizowano przez układ z elektrycznymi wyłącznikami czasowymi sterującymi włączaniem i wyłączaniem następujących elementów oprzyrządowania: pompy dawkującej ścieki i recyrkulującej mieszaninę ścieków z osadem z reaktora, mieszadła, dmuchawy i zaworu spustowego ścieków oczyszczonych.

Ścieki w reaktorze utrzymywano w temperaturze 12÷15°C dzięki, sprężonej z układem pomiarowym temperatury, chłodnicy, którą tworzyła umieszczona przy jednej ze ścian wewnętrznych urządzenia stalowa węzownica zasilana zimną wodą wodociągową.

4.2. SKŁAD ŚCIEKÓW

Badania wykonano na ściekach syntetycznych, których skład oparty był na bazie peptonu, octanu amonu, skrobi, glukozy i glicerolu z dodatkiem soli mineralnych i związków fosforu. Ścieki przygotowywano raz na dobę (zawsze przed cyklem monitoringowym), korzystając z pięciu roztworów bazowych przechowywanych do jednego tygodnia w temperaturze 4°C. Skład roztworów, ich dawkę i wpływ na wartość podstawowych parametrów oczyszczanych ścieków przedstawiono w tabeli 4.1. Korekty odczynu do wartości pH 7,3÷7,8 dokonywano za pomocą roztworu NaOH.

Poprzez zróżnicowanie (tabela 4.1) ilości poszczególnych roztworów, na bazie których w kolejnych dniach doświadczeń tworzone poddawane oczyszczaniu ścieki, podczas badań uzyskano znaczne rozpiętości w obciążeniu osadu dopływającym ładunkiem związków organicznych, co miało bezpośredni wpływ na ilość dobowego przyrostu osadu, zatem także na jego wiek. Zakres

zmienności charakterystycznych parametrów ścieków surowych odpowiadający I i II serii badań zestawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.1

Wpływ stężenia i dawki roztworów bazowych na charakterystykę ścieków do badań

Roztwór bazowy i jego skład	Dawka roztworu [ml/l ścieków]	Orientacyjne zawartości związków organicznych i pierwiastków biogennych w ściekach				
		ChZT [mg O ₂ /l]	N _{org} [mg N/l]	N-NH ₄ [mg N/l]	P _{org} [mg P/l]	P-PO ₄ [mg P/l]
Roztwór I: pepton 10 g/l	15÷17	210÷238	32–36		3,7–4,9	
Roztwór II: NH ₄ COOH 100 g/l	1,2÷1,7	101÷146		34–49		
Roztwór III: skrobia 50 g/l glukoza 10 g/l glicerol 50 g/l	0,1÷4,3	12,5÷537				
Roztwór IV: Na ₂ HPO ₄ 16 g/l	1–2					6,7÷13,4
Roztwór V: CaCl ₂ ·2H ₂ O 1,5 g/l MgSO ₄ ·7H ₂ O 2,5 g/l EDTA 2,5 g/l FeCl ₃ ·6H ₂ O 0,5 g/l KJ 0,02 g/l MnCl ₂ ·4H ₂ O 0,05 g/l ZnSO ₄ ·7H ₂ O 0,05 g/l	2					

Tabela 4.2

Zmienność składu ścieków oczyszczanych w I i II serii badań

Parametr	Jednostki	I seria	II seria
ChZT	[mg O ₂ /l]	320÷596	582÷920
Azot organiczny	[mg N/l]	32,8÷36,4	32,0÷36,1
Azot amonowy	[mg N-NH ₄ /l]	34,3÷48,7	34,1÷48,7
Azot ogólny Kjeldahla	[mg N/l]	67,1÷84,9	67,1÷85,1
Ortofosforany	[mg P-PO ₄ /l]	6,71÷10,9	8,32÷13,9
Fosfor ogólny	[mg P/l]	10,4÷15,7	12,4÷18,8
zasadowość	[mg CaCO ₃ /l]	405÷485	405÷505
pH	–	7,3÷7,8	7,3÷7,8
ChZT:TKN	–	3,76÷8,88	6,84÷13,71
ChZT:P	–	20,4÷41,97	31,4÷54,1

W serii II doświadczeń badano efektywność oczyszczania dla ścieków z większą zawartością związków węgla i nieznacznie wyższymi stężeniami związków fosforu przy porównywalnych do serii I zawartościach związków azotu. Zakres wartości ChZT : TKN w ściekach doprowadzanych do urządzenia wynosił w I serii $3,76 \div 8,88$ i $6,84 \div 13,71$ w serii II, a zakres ChZT : P odpowiednio dla kolejnych serii $20,4 \div 42,00$ i $31,4 \div 54,1$. Czasowo wykonywane oznaczenie BZT₅ pozwalało na określenie wartości stosunku ChZT : BZT₅ w oczyszczanych ściekach, która zawsze (w obu seriach) pozostawała w granicach $1,2 \div 1,35$.

4.3. METODYKA TECHNOLOGICZNA Z UZASADNIENIEM

Badania prowadzono w laboratorium, dla temperatury ścieków w reaktorze 12–15°C. Do wpracowania układu, w obu seriach wykorzystano osad z oczyszczalni ścieków w Łomiankach, pracującej w systemie dwukanałowego rowu cyrkulacyjnego. Naprzemienne warunki beztlenowe, jakim poddawany jest tam osad czynny, pozwolił na wytworzenie w jego biocenozie wyspecjalizowanych BAP, dzięki czemu w warunkach laboratoryjnych uzyskiwano niemal od pierwszego dnia doświadczeń znaczącą redukcję stężenia fosforu (mimo tego, że w oczyszczalni jest on strącany symultanicznie). Trzytygodniowy okres wpracowania układu prowadzonego dla ChZT ścieków w przedziale $320 \div 410$ mgO₂/l w I serii i $450 \div 590$ mg O₂/l w II serii był natomiast niezbędny do wytworzenia się odpowiedniej populacji bakterii nityfikacyjnych. Dopiero po tym czasie, dla temperatury ścieków początkowo 15°C, potem obniżonej do 12°C, obserwowano zadawalający efekt nityfikacji. Badania właściwe rozpoczynano po kolejnych 2 tygodniach, zatem po 5 tygodniach od chwili uruchomienia modelu.

W obu seriach, trwających w sumie blisko 9 miesięcy, badania wykonano dla dwóch poziomów zawartości suchej masy (s.m.) w reaktorze, określonych dla ułatwienia interpretacji uzyskanych wyników jako 69 i 112 g. Odpowiadało to średniemu stężeniu s.m. (określone dla całkowitego napełnienia reaktora) rzędu 2,7 g/l i 4,3 g/l. W rzeczywistości w serii I zakres zmienności s.m. w urządzeniu wynosił $69,3 \pm 3,7$ g (59 dni) i $112,1 \pm 4,3$ g (102 dni), w serii II zaś odpowiednio $68,9 \pm 2,9$ g (56 dni) i $112,6 \pm 5,1$ g (51 dni). W każdym przypadku wszystkie obliczenia przeprowadzono z uwzględnieniem faktycznej zawartości osadu w urządzeniu, mieszczącej się w przedziałach $65,6 \div 73,0$ g i $107,8 \div 116,4$ g w serii I oraz odpowiednio $66,0 \div 71,8$ g i $107,5 \div 117,7$ g w serii II.

Dzięki zróżnicowaniu poziomów zawartości suchej masy w reaktorze i stężeń związków organicznych w dopływających ściekach, badania wykonano dla szerokiego spektrum obciążenia osadu ładunkiem $0,08 \div 0,42$ g ChZT/(g s.m. · d) i wieku osadu $18 \div 5$ dni.

W celu umożliwienia oceny przebiegu oczyszczania w czasie trwania jednego cyklu pracy reaktora, w ciągu 268 dni badawczych, podczas których

kontrolowano charakterystykę ścieków dopływających i odpływających z reaktora, wykonano 84 badania monitoringowe, polegające na fizyczno-chemicznej analizie ścieków znajdujących się w urządzeniu na końcu każdej z kolejnych faz realizowanego cyklu.

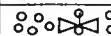
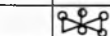
Wyniki badań interpretowano przy założeniu, że w każdym podcyklu zawartość suchej masy w reaktorze pozostaje wielkością stałą, bowiem przyrost osadu w całym cyklu w stosunku do całkowitej zawartości suchej masy w urządzeniu wynosi, w zależności od ChZT ścieków, $1,9 \div 6,6\%$ s.m. Pomijając nawet ewentualny wzrost organizmów fermentacyjnych w fazach beztlenowych, dla faz tlenowych i anoksycznych, trwających odpowiednio $15 \div 120$ min i $30 \div 60$ min, największy teoretyczny przyrost osadu (wynoszący $2,4\%$) należy przypisać najdłużej trwającej II fazie tlenowej, odpowiadającej zawartości s.m. w reaktorze 112 g i wiekowi osadu 7 dni. W pozostałych przypadkach wyznaczony teoretycznie fazowy przyrost jest zawsze mniejszy od $1,8\%$, przy znacznej większości wartości parametru mniejszej od 1% , co pozwala uznać go w każdym przypadku za mało znaczący i w związku z tym nie uwzględniany w obliczeniach szybkości reakcji.

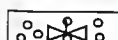
Układ pracował w systemie trzech 8-godzinnych cykli na dobę, każdy składał się z 6-godzinnego napełniania z natężeniem przepływu $1,67$ l/h, 90-minutowej sedymentacji, 15-minutowej dekantacji i $0 \div 15$ -minutowej fazy martwej. Podczas dawkowania dopływające ścieki przepływały przez wewnętrzny selektor (rys. 4.1), w którym łączyły się w stosunku $1:1$ z recyrkulowaną z reaktora mieszaniną ścieków z osadem. Recyrkulacja na poziomie 100% dopływu przy założonych wymiarach selektora gwarantowała czas przetrzymania w selektorze rzędu 14 min, co w literaturze (Sarfert i in. 1988) uznano za wystarczający okres do usunięcia znaczącej części zanieczyszczeń. W zależności od fazy cyklu, selektor miał charakter niedotleniony lub beztlenowy. Na skutek wprowadzania całego dopływu wstępnie do selektora, zawarty w nim osad czynny był wielokrotnie wyżej obciążony niż we wnętrzu reaktora (zasada zdefiniowana przez Chudobę i in. (1973), oryginalnie dla tlenowej strefy kontaktowej). Usuwana w nim prawdopodobnie duża część łatwo przyswajalnego ładunku sprawiała, że do reaktora ścieki dopływały z odpowiednio niższym stężeniem substratu organicznego. Pomiedzy selektorem a reaktorem powstawał więc gradient stężenia (linia spadku stężenia substratu), który wywierał pozytywny wpływ na strukturę i właściwości sedymentacyjne osadu. Gradient ten był tym większy im dłużej trwał już cykl, a zwiększanie objętości czynnej reaktora skutkowało proporcjonalnym zmniejszeniem stężenia suchej masy.

Zastosowanie selektora umożliwiło w badanym w pracy układzie spełnienie określonych przez Wannera (1994) warunków dla uzyskania dominacji bakterii kłaczkujących nad nitkowatymi, odpowiadającymi za pęcznienie osadu. Przez cały okres prowadzonych doświadczeń indeks objętościowy osadu wyznaczany w końcowej fazie dawkowania ścieków nie przekroczył 130 ml/g (przy wartości średniej 114 ml/g), co pośrednio było potwierdzeniem faktu, że w pracującym modelu nie występowało także tzw. pęcznienie zooglealne (Hul,

1986), którego przyczyną mogłaby być nadmierna obecność wysoko uwodnionych kolonii zoogloalnych, wytwarzających zbyt duże ilości biopolimerów.

Podczas dawkowania ścieków, zawartość reaktora była mieszana i okresowo napowietrzana. Pracujące mieszadło gwarantowało stały kontakt ścieków z osadem, a tym samym dostępność substratu i tlenu (w fazach tlenowych) w całej objętości czynnej zbiornika. W urządzeniu panowały więc na przemian warunki tlenowe i beztlenowe, przy czym pierwsza część fazy beztlenowej miała zawsze charakter anoksyczny, z uwagi na obecność azotu utlenionego pozostającego w ściekach po poprzedniej fazie tlenowej. Kolejność poszczególnych faz cyklu prezentuje schemat:

Napełnianie reaktora 360 min							90 min		15 min	15 min
IT	IA	IB	IIT	IIA	IIB	IIIT	S/A	S/B	D	M
										



napowietrzanie + mieszanie



mieszanie bez napowietrzania



brak mieszania i napowietrzania

IT, IIT, IIIT – fazy tlenowe

IA, IIA – fazy anoksyczne podczas napełniania reaktora

IB, IIB – fazy beztlenowe podczas napełniania reaktora

S/A – faza anoksyczna podczas sedymentacji

S/B – faza beztlenowa podczas sedymentacji

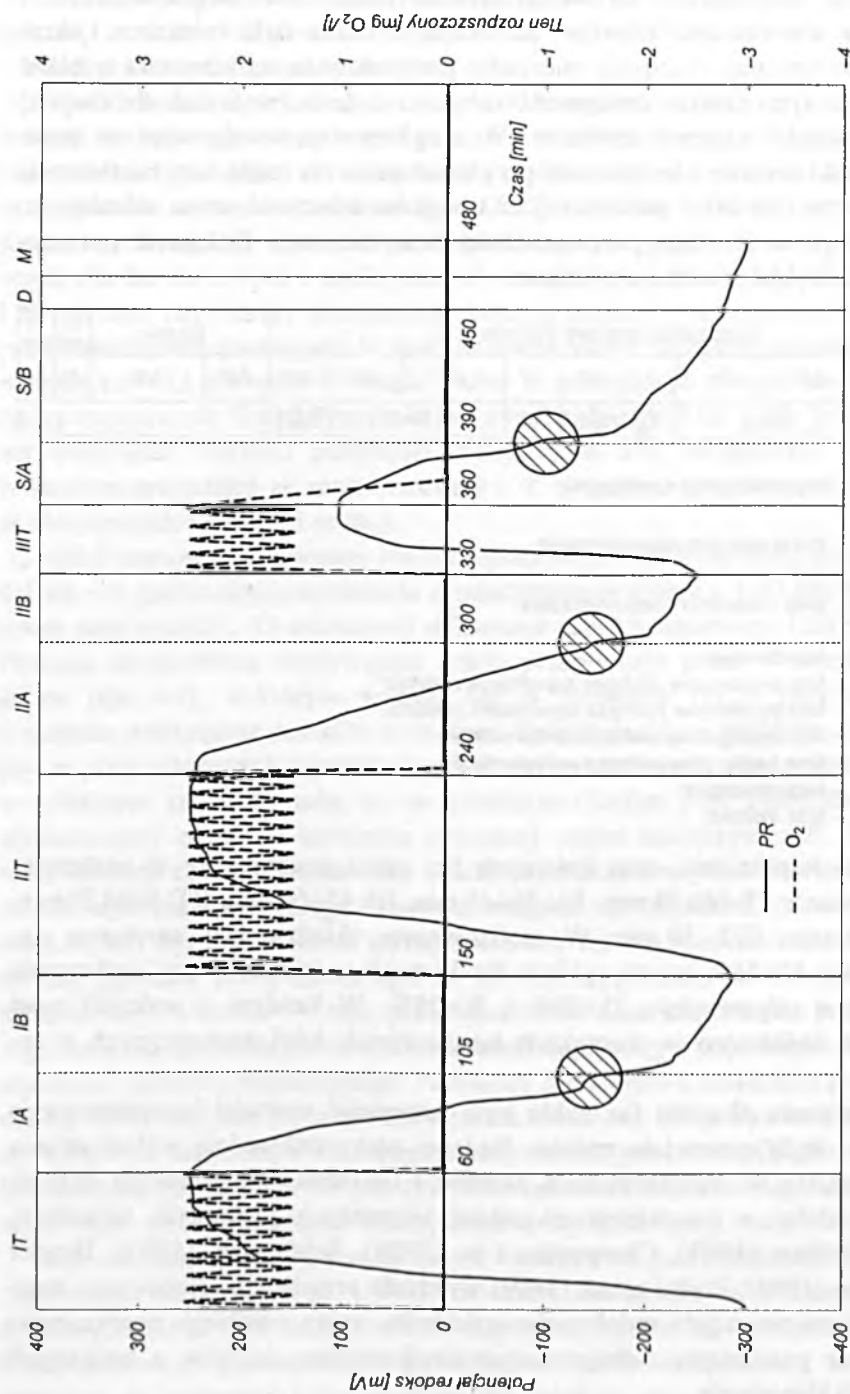
D – faza dekantacji

M – faza martwa

Podczas napełniania, czas kolejnych faz cyklu zmieniał się w następujących granicach: IT: 60÷75 min, IA: 30÷45 min, IB: 45÷60 min, IIT: 90÷120 min, IIA: 45÷60 min, IIIT: 30 min. W analizowanym układzie fazy aerobowe stanowiły więc 50÷54% części cyklu z dawkowaniem ścieków, fazy anoksyczne i beztlenowe odpowiednio 21÷29% i 20÷25%. W każdym z podcykli osad przebywał dodatkowo w warunkach beztlenowych lub/i anoksycznych w selektorze.

Determinantą długości faz cyklu była zmienność wartości kontrolowanego w sposób ciągły potencjału redoks. Badania nad możliwością wykorzystania tego parametru do monitorowania, kontroli i optymalizacji przebiegu oczyszczania ścieków z usuwaniem związków biogenych prowadzili wcześniej: Koch i Oldham (1985), Charpentier i in. (1989), Schön i in. (1993), Hetzler i Spielman (1995). Podedworna (1999) wykazała przydatność stosowania ciągłego pomiaru potencjału redoks jako wskaźnika oceny przebiegu oczyszczania w reaktorze porcjowym z długotrwałym dawkowaniem ścieków w zmiennych warunkach tlenowych.

Przykładowy dla pełnego cyklu oczyszczania przebieg zmian stężenia tlenu oraz potencjału redoks uzyskany w badaniach omawianych w niniejszej pracy



Rys. 4.2. Przykładowe zmiany w ściekach wartości potencjału redoks i stężenia tlenu podczas jednego cyklu oczyszczania

przedstawiono na rys. 4.2. Nagłe zmniejszenie wartości potencjału w strefie jego ujemnych wskazań, zaznaczone na rys. 4.2 zakreskowanym polem, obrazuje moment zakończenia denitryfikacji – wyczerpanie azotu utlenionego limitującego przebieg procesu (Koch, Oldham, 1985; Podedworna, 1999).

W całym okresie eksperymentu współczynnik dekantacji wynosił $0,36 \div 0,38$. Osad nadmierny odprowadzano z układu raz dziennie. W dniu badania monitoringowego osad usuwano na początku analizowanego cyklu, jeszcze przed rozpoczęciem dawkowania ścieków, co z jednej strony gwarantowało dużą dokładność oceny wieku osadu, z drugiej zaś obciążało pozostającą w reaktorze biomasę dodatkowym ładunkiem fosforu uwolnionego z komórek BAP.

4.4. METODYKA ANALITYCZNA

Podczas cyklu, w próbach niesączonych na dopływie i odpływie z reaktora oraz w próbach sączonych pod koniec każdej fazy cyklu i w reaktorze przed rozpoczęciem dawkowania ścieków, kontrolowano następujące parametry fizyczno-chemiczne: pH, zasadowość, ChZT, azot Kjeldahla (TKN), azot amonowy, azot azotynowy i azotanowy, ortofosforany. Fosfor ogólny oznaczano w próbach niesączonych w ściekach surowych i oczyszczonych. W każdym okresie ustalonego wieku osadu kontrolowano w biomasie stężenie azotu i fosforu ogólnego. Okresowo w dopływie i odpływie z reaktora kontrolowano także poziom BZT₅. Wszystkie oznaczenia analityczne wykonano zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza i in. (1976).

4.5. METODA WYZNACZANIA FAZOWEGO OBCIĄŻENIA OSADU ŁADUNKIEM ZANIECZYSZCZEŃ ORAZ ŚREDNICH SZYBKOŚCI I WYDAJNOŚCI PROCESÓW JEDNOSTKOWYCH

Specyfiką reaktorów porcjowych, w tym także SBR, jest pozostawianie w urządzeniu do kolejnego cyklu oczyszczania określonej objętości ścieków oczyszczonych w cyklu poprzednim. Charakterystyka tych ścieków odbiega jednak często od charakterystyki odpływu, co związane jest z faktem ich przebywania w fazie sedimentacji w warunkach ściśle beztlenowych w bezpośrednim kontakcie z zagęszczonym osadem. Liza biomasy i ułatwiona hydroliza trudno rozkładalnych związków organicznych pozostających w ściekach po poprzednim cyklu sprzyja zwiększeniu w dolnej części reaktora wartości ChZT, podwyższeniu stężenia azotu Kjeldahla oraz często także stężenia ortofosforanów uwalnianych przez BAP, czego bezpośrednią konsekwencją jest udział tych dodatkowych, w stosunku do ścieków oczyszczonych, zanieczyszczeń w obciążeniu osadu w kolejnym cyklu. Teoretycznie można by uznać, że pozostały po poprzednim cyklu ładunek związków organicznych to tzw. „twarde ChZT”, gdyby nie fakt, że po pierwsze, w wielomiesięcznych

badaniach nie zaobserwowano stałego pogarszania się tego wskaźnika w dopływie, świadczącego o kumulacji w układzie substancji inertnych, po drugie zaś, bilans ładunków sporządzony dla kolejnych faz jednego cyklu oczyszczania dowodził w wielu przypadkach zużycia większego ładunku ChZT niż ten dopływający w danej fazie do reaktora. Omówiona w kolejnych rozdziałach pracy sumaryczna wydajność usuwania analizowanych zanieczyszczeń (przez wykazanie, że jej wartość przekracza zwykle dobowy jednostkowy ładunek w dopływie) ostatecznie potwierdza fakt udziału ładunków pozostałych po poprzednim cyklu czy fazie w kontrolowanych w omawianych badaniach procesach jednostkowych danego cyklu oczyszczania.

W przeprowadzonym eksperymencie ubytek ładunku w selektorze, z uwagi na jego konstrukcję, nie był możliwy do określenia. Przy interpretacji wyników założono, że w danej fazie osad obciążony jest tzw. fazowym ładunkiem, będącym sumą ładunków dopływającego i pozostającego w reaktorze po poprzednim podcyklu. Tym samym uznano następujące równanie za wyrażające w fazie k cyklu umowne fazowe obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń (ChZT, azotu amonowego, azotu utlenionego, ortofosforanów)

$$A_{(x)}^k = \frac{3(C_o V_d^k + C_{k-1} V_{k-1})}{s.m.} \quad [\text{mg}/(\text{g.s.m.} \cdot \text{d})] \quad (4.1)$$

gdzie:

- (x) – określenie wskaźnika zanieczyszczeń,
- C_o – stężenie zanieczyszczeń (ChZT, TKN, N-NH_4 , $\text{N-(NO}_2+\text{NO}_3)$, P-PO_4) w dopływie do reaktora [mg/l],
- C_{k-1} – stężenie zanieczyszczeń (ChZT, TKN, N-NH_4 , $\text{N-(NO}_2+\text{NO}_3)$, P-PO_4) w ściekach w reaktorze na końcu fazy $k-1$ cyklu (w przypadku I fazy tlenowej w ściekach pozostających w reaktorze po poprzednim cyklu) [mg/l],
- V_d^k – objętość ścieków surowych dopływających do reaktora w fazie k cyklu [l]

$$V_d^k = \frac{q T_k}{60}$$

gdzie:

- q – natężenie dopływu ścieków [l/h],
- T_k – czas trwania fazy k [min],
- 60 – przelicznik godziny na minuty,
- V_{k-1} – objętość ścieków w reaktorze na końcu fazy $k-1$ cyklu (w szczególności w przypadku I fazy tlenowej objętość ścieków powstających w reaktorze po dekantacji po poprzednim cyklu) [l],
- s.m. – zawartość suchej masy w reaktorze [g],
- 3 – współczynnik określający ilość cykli w ciągu doby [d^{-1}].

Przyjęto, że średnia szybkość przebiegu określonego procesu jednostkowego $v_{(y)}^k$ w k fazie cyklu równa jest (zgodnie z bilansem materiałowym w reaktorach

z pełnym wymieszaniem) ubytkowi lub przyrostowi (jak w przypadku uwalniania ortofosforanów) ładunku danego zanieczyszczenia w tej fazie, przypadającemu na jednostkę suchej masy i w przeliczeniu na godzinę:

$$v_{(y)}^k = \frac{60 |C_{k-1} V_{k-1} + C_o V_d^k - C_k V_k|}{T_k \cdot \text{s.m.}} \quad [\text{mg}/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})] \quad (4.2)$$

gdzie:

(y) – określenie procesu jednostkowego,

C_k – stężenie zanieczyszczenia (ChZT, TKN, N-NH_4 , N-NO_x ($\text{N-NO}_2 + \text{N-NO}_3$), P-PO_4) w ściekach w reaktorze na końcu fazy k cyklu [mg/l],

V_k – objętość ścieków w reaktorze na końcu fazy k cyklu [l].

Pozostałe symbole jak we wzorze (4.1).

Srowadzenie szybkości reakcji do godziny, jednostki czasu występującej najczęściej w literaturze przedmiotu w definicji tego parametru dla reaktorów porcjowych, a w analizowanych badaniach odpowiednio bliskiej rzeczywistemu okresowi trwania wszystkich faz cyklu, umożliwia porównywanie tempa analizowanych przemian w poszczególnych etapach cyklu, określonych takimi samymi warunkami tlenowymi.

Wartość wyrażenia $C_{k-1} V_{k-1} + C_o V_d^k$ można uznać za ładunek teoretyczny obecny w reaktorze w podcyklu k wyznaczony po uwzględnieniu całego dopływu ścieków w danej fazie, tak jakby w urządzeniu nie zachodziły żadne procesy biochemiczne. Iloczyn $C_k V_k$ jest wówczas rzeczywistym ładunkiem fazowym wyznaczonym na końcu podcyklu, a całe wyrażenie w module stanowi tym samym różnicę między ładunkiem teoretycznym a rzeczywistym, określającą zmianę zachodzącą podczas trwania fazy k cyklu.

W badaniach wprowadzono jeszcze dodatkowy parametr, bezpośrednio związany z czasem trwania podcyklu i nazwany jednostkową wydajnością procesu w k fazie cyklu ($U_{(y)}^k$). Parametr ten odniesiony do doby, określa wydajność danego procesu jednostkowego w analizowanej fazie podczas trzech kolejnych cykli pracy reaktora, co umożliwia wzajemne porównanie efektywności reakcji w różnych podcyklach. Istnieje ścisła zależność między jednostkową wydajnością procesu $U_{(y)}^k$ a jego średnią szybkością $v_{(y)}^k$.

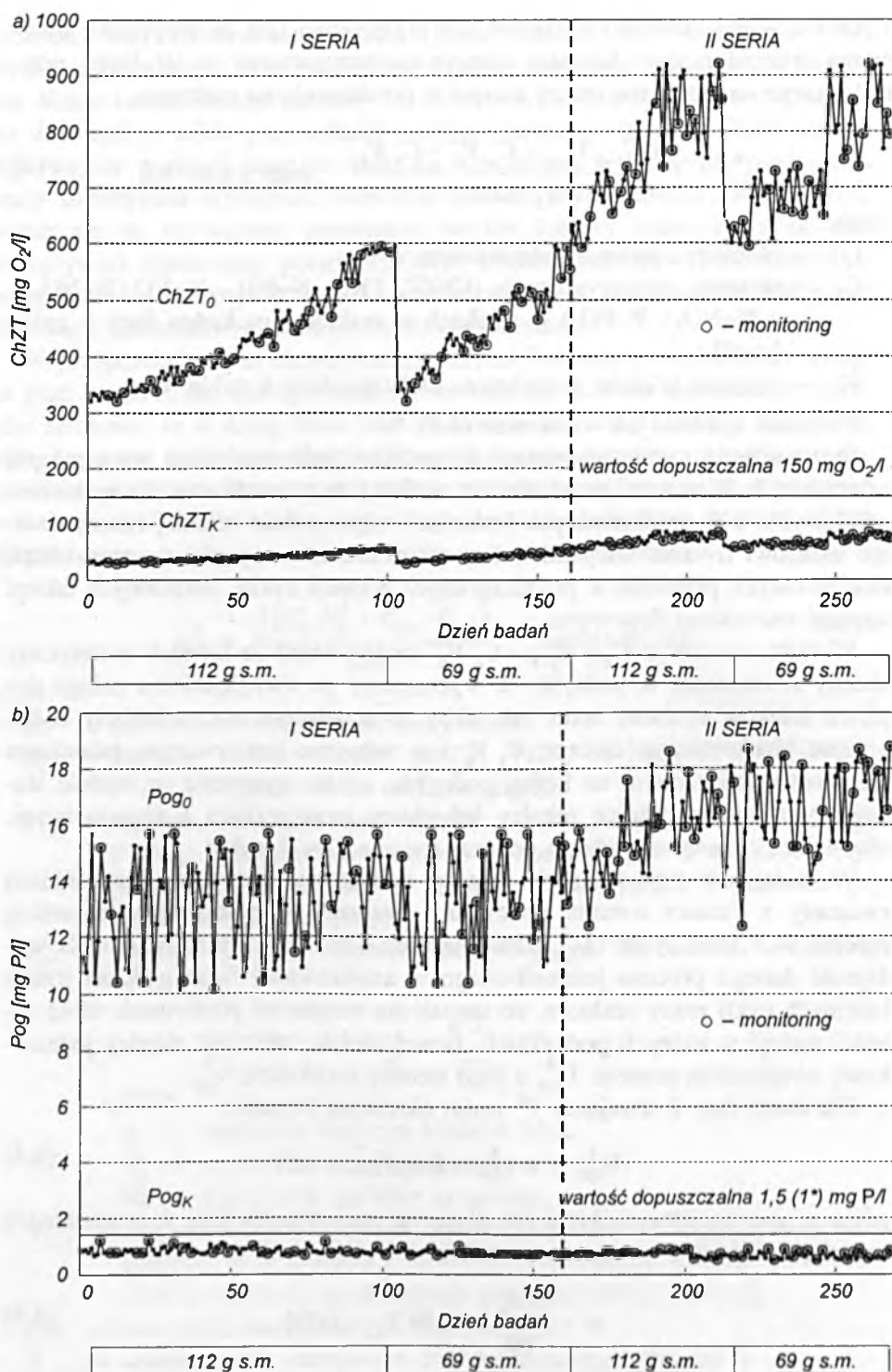
Dla danej fazy k trwającej T^k [min] określono formułę:

$$U_{(y)}^k = \alpha v_{(y)}^k \quad [\text{mg}/(\text{g s.m.} \cdot \text{d})] \quad (4.3)$$

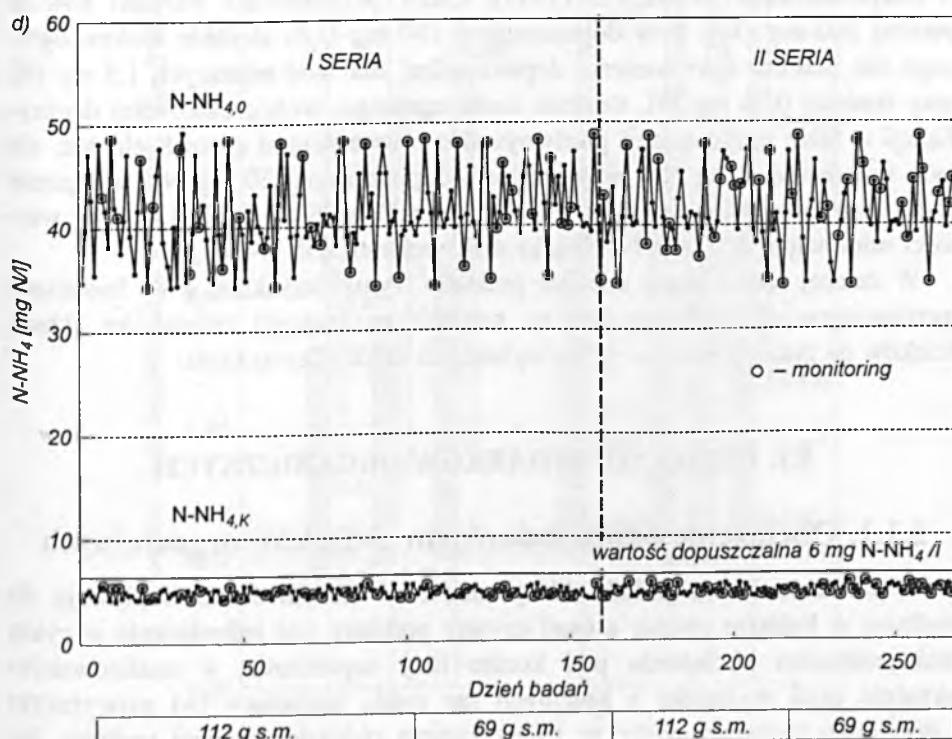
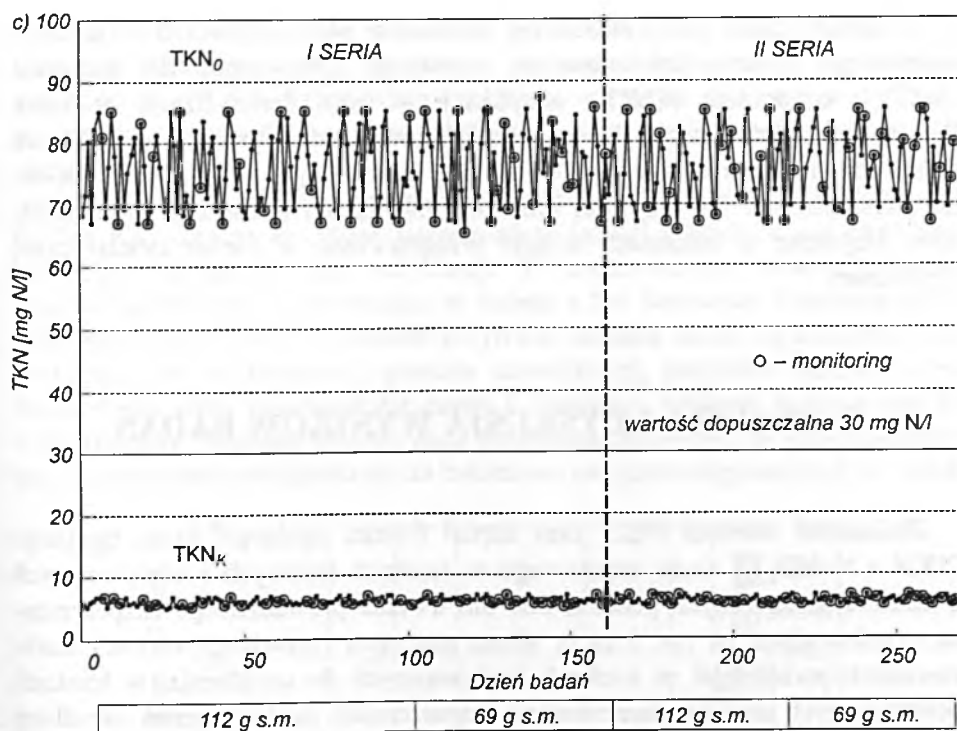
gdzie α jest współczynnikiem określającym czas trwania fazy k w godzinach na dobę i może być wyrażony zależnością:

$$\alpha = \frac{3 T_k}{60} = 0,05 T_k \quad [\text{h/d}] \quad (4.4)$$

Współczynnik α w badaniach przyjmował wartości z przedziału 1,5÷6 h/d, odpowiednio do czasu trwania fazy z dawkowaniem ścieków od 30 do 120 min.



Rys. 5.1. Charakterystyka ścieków surowych i oczyszczonych w kolejnych dniach badań:
a) ChZT, b) fosfor ogólny



Rys. 5.1.cd. c) azot Kjeldahla, d) azot amonowy

W dalszej części pracy indeks (y) we wzorze (4.3) uzupełniano symbolem określonego procesu jednostkowego, uzyskując odpowiednio dla usuwania ChZT – oznaczenie (ChZT), nitryfikacji – (nit), denitryfikacji – (den). W przypadku defosfatacji, dla której zdefiniowano dwa procesy jednostkowe wprowadzono indeksację $v_{(P-PO_4)}^u$ i $U_{(P-PO_4)}^u$ oraz $v_{(P-PO_4)}^w$ i $U_{(P-PO_4)}^w$ odpowiednio dla szybkości i wydajności procesów uwalniania i wiązania ortofosforanów. Uzyskane w badaniach wyniki przedstawiono w formie tabelarycznej i graficznej.

5. ANALIZA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Zmienność wartości ChZT oraz stężeń fosforu ogólnego, azotu ogólnego (TKN + N-NO_x) i azotu amonowego w ściekach surowych i odpływających z reaktora, oznaczonych podczas 268 dni trwania prowadzonego eksperymentu, przedstawiono na rys. 5.1a, b. Mimo znaczącej rozpiętości wartości analizowanych parametrów w ściekach dopływających do urządzenia, w ściekach oczyszczonych zawsze obserwowano dopuszczalny poziom stężeń określony w Rozporządzeniu MOŚZNiL (1991): ChZT przyjmowało wartości zawsze poniżej 100 mg O₂/l, przy dopuszczalnej 150 mg O₂/l, stężenie fosforu ogólnego nie przekraczało wartości dopuszczalnej dla wód płynących 1,5 mg P/l, przy średniej 0,78 mg P/l, stężenie azotu ogólnego, wobec całkowitej denitryfikacji w fazie sedimentacji porównywalne z wartościami azotu Kjeldahla, nie było wyższe od 7 mg N/l, przy wartości dopuszczalnej 30 mg N/l, a stężenie azotu amonowego nie przekraczało dopuszczalnego 6 mg N-NH₄/l, przy wartości minimalnej 4,20 mg N-NH₄/l i maksymalnej 5,55 N-NH₄/l.

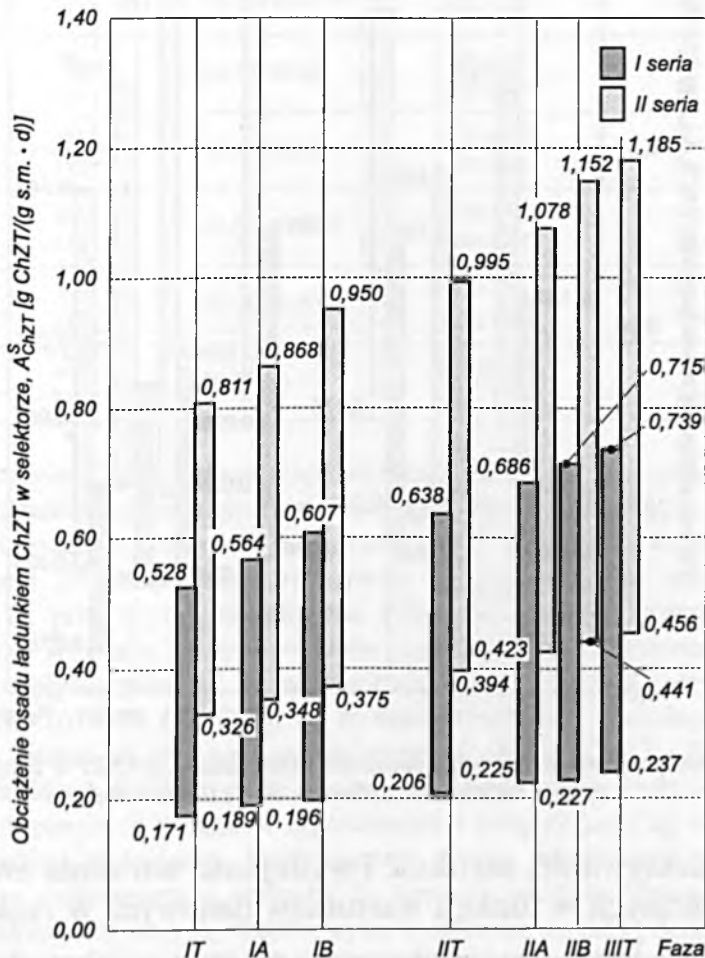
W dalszej części pracy analizie poddano wyniki uzyskane w 84 badaniach monitoringowych, polegających na kontroli analitycznej zmienności składu ścieków na granicy kolejnych faz wybranych cykli oczyszczania.

5.1. USUWANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

5.1.1. Obciążenie osadu ładunkiem związków organicznych

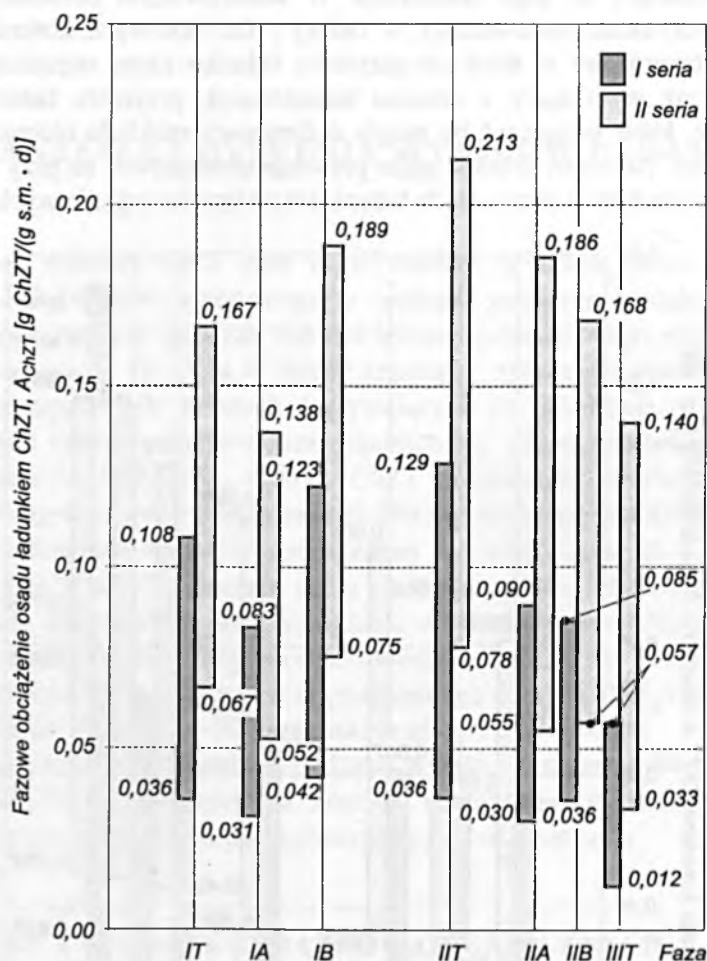
W odróżnieniu od układu klasycznego, w którym ścieki dopływają do reaktora w krótkim czasie, a osad czynny poddany jest jednokrotnie w cyklu maksymalnemu obciążeniu pod koniec fazy napełniania, w analizowanym układzie osad w każdej z kolejnych faz cyklu obciążany był najwyższym i stopniowo rosnącym wraz ze zwiększaniem objętości czynnej reaktora, ładunkiem w selektorze (rys. 5.2).

Zakresy umownego (zdefiniowanego zależnością (4.1)) fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT, uzyskane w obu seriach przeprowadzonych badań, pokazano na rys. 5.3. Rzeczywiste obciążenie w samym reaktorze przyjmowało wartości odpowiednio mniejsze, bowiem pewna część ładunku była usuwana już w selektorze. Przy założeniu, że wartości ChZT:BZT₅ w ściekach surowych wynoszą 1,2÷1,35, obciążenie osadu poniżej 0,07 g ChZT/(g s.m.·d) (0,05 g BZT₅/(g s.m.·d)) może sugerować w fazach tlenowych autooksydację osadu prowadzącą do jego stabilizacji. W analizowanym układzie, podczas całego eksperymentu badawczego, w żadnej z faz tlenowych kontrolowanych cykli nie stwierdzono w ściekach przyrostu ładunku azotu organicznego, ani wyższego, niż wynikający z procesu amonifikacji, przyrostu ładunku azotu amonowego, które świadczyć by mogły o dominacji rozkładu biomasy nad jej namnażaniem. Niemniej istnieje duże prawdopodobieństwo, że przy najmniejszych wartościach obciążenia osadu ładunkiem związków organicznych w fazach



Rys. 5.2. Zakresy obciążenia osadu ładunkiem ChZT w selektorze w kolejnych fazach cyklu z dawkowaniem ścieków, dla I i II serii badań

tlenowych mogła przebiegać utajona autooksydacja osadu. Powstający wówczas ładunek azotu organicznego mógł być od razu amonifikowany i dalej poddawany utlenianiu w procesie nitryfikacji, a substrat węglowy wstępnie adsorbowany i dopiero z pewnym opóźnieniem hydrolizowany w kolejnych fazach cyklu. Przemiany takie w większości nie były wówczas bezpośrednio obserwowane i tylko wydajności denitryfikacji oraz usuwania ChZT mogły być w rzeczywistości w podcyklach tlenowych wyższe od wyznaczonych.



Rys. 5.3. Zakresy umownego fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT w kolejnych fazach cyklu z dawkowaniem ścieków, dla I i II serii badań

5.1.2. Efektywność, szybkość i wydajność usuwania związków organicznych w funkcji warunków tlenowych w reaktorze

W przeprowadzonych badaniach usuwanie związków organicznych przebiegało z różną wydajnością w zależności od fazy cyklu, czasu jej trwania i panujących w niej warunków tlenowych w reaktorze. Wyniki uzyskanych zakresów

sprawności usuwania ChZT oraz szybkości i wydajności procesu w kolejnych podcyklach podano w tabeli 5.1.

Tabela 5.1

Zakresy redukcji oraz szybkości i wydajności usuwania związków organicznych (ChZT) wyznaczone dla kolejnych faz cyklu z dawkowaniem ścieków i dla zawartości suchej masy w reaktorze na poziomie 69 i 112 g (wiek osadu odpowiednio 11±5 d i 18±7 d)

Faza cyklu	s.m. zawartość suchej masy w reaktorze [g]	η_{ChZT} redukcja ChZT w stosunku do dopływu [%]	v_{ChZT} szybkość usuwania ChZT, [mg ChZT/(g s.m. · h)]	U_{ChZT} wydajność usuwania ChZT [mg ChZT/(g s.m. · d)]
IT	69	87,16÷88,67	7,68÷26,1	28,8÷78,3
	112		4,74÷16,4	14,2÷49,2
IA	69	86,78÷90,35	10,8÷12,8	18,9÷28,7
	112		6,78÷7,98	10,2÷17,9
IB	69	86,79÷90,61	7,34÷21,3	16,5÷58,6
	112		4,82÷13,4	10,9÷40,2
IIT	69	89,88÷91,58	7,72÷26,3	34,7÷138,1
	112		4,79÷16,4	21,6÷98,2
IIA	69	88,07÷91,80	14,6÷19,6	32,9÷58,7
	112		9,04÷12,4	20,3÷37,1
IIB	69	88,08÷90,63	8,12÷23,1	12,2÷34,6
	112		5,09÷14,3	7,64÷21,3
IIIT	69	90,80÷91,13	7,83÷27,5	11,8÷41,3
	112		4,88÷16,6	7,33÷21,7

Przedstawione dane dokumentują wysoką skuteczność usuwania w analizowanym układzie technologicznym SBR związków organicznych. W całym okresie badawczym efektywność usuwania ChZT w stosunku do ścieków dopływających do urządzenia utrzymywała się na poziomie powyżej 90% (90,8÷91,1), przy czym kontrolowane tylko sporadycznie (jednokrotnie dla określonego WO, przy różnym poziomie zawartości s.m. w reaktorze) wartości BZT₅ w odpływie mieściły się w granicach 2,1÷5,3 mg O₂/l (przy początkowym BZT₅ 267÷715 mg O₂/l), co równoznaczne było z redukcją BZT₅ na poziomie średnio 99,3%. Analiza porównawcza redukcji ChZT i BZT₅ w wybranych próbkach dowodzi zmiany, w trakcie trwania cyklu, struktury obecnych w ściekach surowych związków organicznych i zwiększającej się ich podatności na rozkład biologiczny. Powstające w drodze metabolizmu pośredniego (z pewnym opóźnieniem w stosunku do rozpoczęcia cyklu) kwasy organiczne i estry fosforanowe stają się dodatkowym, w stosunku do BZT₅ dopływu, substratem dla procesów denitryfikacji i defosfatacji oraz dla reakcji syntezy elementów składowych komórek biomasy.

W badaniach uzyskano porównywalne zakresy szybkości usuwania ChZT w fazach tlenowych i beztlenowych. Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 5.1, w fazach tlenowych związki organiczne usuwane były z prędkością $7,7 \div 27,5$ mg ChZT/(g s.m.·h) dla zawartości s.m. w reaktorze 69 g i $4,7 \div 16,6$ mg ChZT/(g s.m.·h) dla s.m. – 112 g. W fazach beztlenowych szybkość usuwania ChZT wynosiła odpowiednio dla s.m. 69 g i 112 g: $7,3 \div 23,1$ mg ChZT/(g s.m.·h) i $4,8 \div 14,3$ mg ChZT/(g s.m.·h). Zbliżone szybkości procesu w podcyklach tlenowych i beztlenowych świadczą o pewnej równowadze w układzie między bakteriami defosfatacyjnymi a pozostałymi tlenowymi organizmami heterotroficznymi. Ściśle tlenowe BAP mogą bowiem wykorzystywać substraty organiczne obecne w ich środowisku zewnętrznym (ścieki) tylko w warunkach beztlenowych, pozostałe organizmy heterotroficzne zasiedlające osad czynny pracujący w zmiennych warunkach tlenowych w przeważającej liczbie mają swój udział w redukcji związków węgla organicznego fakultatywnie w fazach tlenowych i anoksycznych. Możliwość korzystania z węgla organicznego już w selektorze, w którym przez większą część cyklu utrzymują się warunki beztlenowe, daje pierwszeństwo BAP w dostępie do substratu, co jednocześnie nie pozwala na dominację innych heterotrofów i stwarza w fazach tlenowych korzystniejsze warunki dla przebiegu nitrifikacji.

Znacząco mniejszy przedział wartości szybkości usuwania związków organicznych uzyskano w fazach anoksycznych ($10,8 \div 19,6$ mg ChZT/(g s.m.·h) dla s.m. 69 g i $6,8 \div 12,4$ mg ChZT/(g s.m.·h) dla s.m. 112 g), przy czym zwraca uwagę fakt, że wartości minimalne wskaźnika są tu większe (zwłaszcza w II fazie anoksycznej) od analogicznych, obserwowanych dla podcykli tlenowych i beztlenowych. Ponieważ czas trwania faz anoksycznych był względnie precyzyjnie określony punktem przegięcia krzywej potencjału redoks w strefie wartości ujemnych (patrz rys. 4.2), oznaczającym zakończenie procesu denitrifikacji (z czego bezpośrednio wynika dokładność uzyskanej wartości v_{ChZT}), można postawić hipotezę, że wydłużenie fazy tlenowej (dla osiągnięcia nitrifikacji) w stosunku do czasu niezbędnego dla mineralizacji związków węgla może pociągać za sobą pewien błąd w oznaczonej wówczas wartości v_{ChZT} w fazach aerobowych. Hipotezę taką uzasadniają wartości jednostkowej wydajności procesu (U_{ChZT}), których poziom w fazach anoksycznych jest znacznie niższy od analogicznego dla faz tlenowych. Zgodnie z definicją przedstawioną w rozdz. 4.5 parametr ten jest trzykrotnością (3 cykle na dobę) rzeczywistej wydajności fazowej wyrażonej w mg ChZT/cykl, zatem nie uwzględnia żadnych współczynników przeliczeniowych i lepiej służy porównaniu faz o różnych warunkach tlenowych niż szybkość reakcji. Ponadto, w odróżnieniu od faz tlenowych i beztlenowych, w których szybkość usuwania ChZT w kolejnych podcyklach jest odpowiednio porównywalna i przyjmuje dość szeroki przedział wartości, w fazach anoksycznych obserwuje się mniejszą rozpiętość wyników. Uzyskana szybkość procesu jest znacznie większa w II fazie anoksycznej w stosunku do krócej trwającej i charakteryzowanej mniejszym obciążeniem osadu fazy IA.

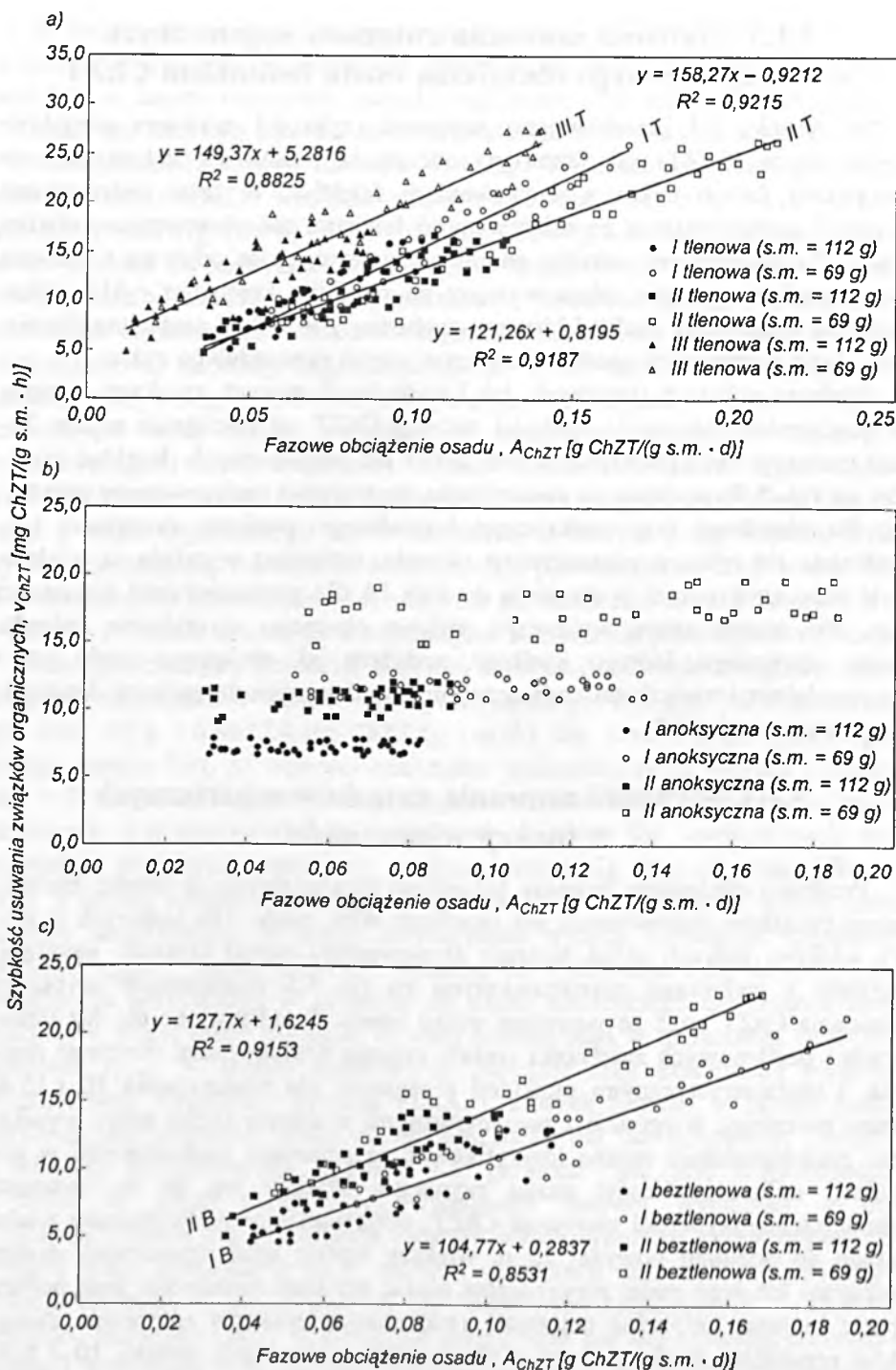
5.1.3. Szybkość usuwania związków organicznych w funkcji fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT

Na rysunku 5.4 przedstawiono zależność szybkości usuwania związków organicznych (ChZT) od fazowego obciążenia osadu ich ładunkiem, we wszystkich fazach cyklu z dawkowaniem ścieków. W fazie sedimentacji w górnej części reaktora ze sklarowanymi ściekami nie obserwowano ubytku ChZT. Pewien przyrost wartości parametru w stosunku do odpływu z reaktora był natomiast wyraźnie odnotowywany na początku kolejnego cyklu, dokumentując beztlenowy rozkład biomasy zachodzący w dolnej części urządzenia, przy dużej koncentracji osadu w statycznej części poprzedniego cyklu.

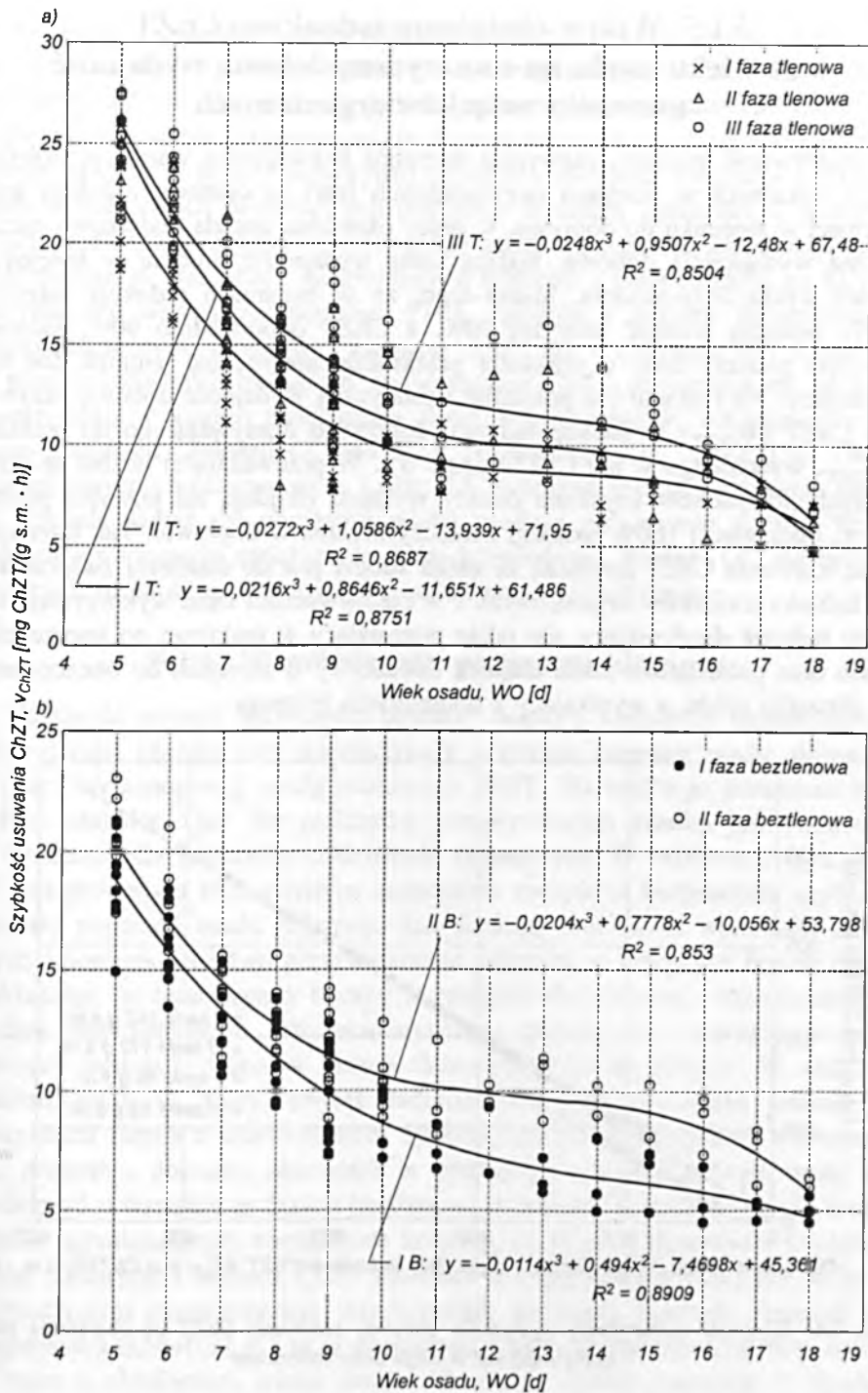
Zarówno w fazach tlenowych, jak i ściśle beztlenowych uzyskano rosnącą, proporcjonalną zależność szybkości zużycia ChZT od obciążenia osadu. Takiej tendencji nie zauważono w przypadku faz anoksycznych. Rozkład punktów na rys. 5.4b pozwala na stwierdzenie, że wartości analizowanego parametru dla określonej fazy anoksycznej i ustalonego poziomu zawartości s.m. zmieniają się tylko w nieznacznym zakresie, natomiast wyraźnie są większe w II fazie anoksycznej w stosunku do fazy IA dla porównywalnej zawartości s.m. Nie można zatem wykluczyć wpływu obecnego w reaktorze ładunku azotu utlenionego, którego wielkość, podobnie jak obciążenie osadu łatwo przyswajalnymi związkami organicznymi jest determinantą procesu denitryfikacji (patrz rozdz. 5.2).

5.1.4. Szybkość usuwania związków organicznych w funkcji wieku osadu

Pochodną obciążenia biomasy ładunkiem rozkładalnych na drodze biologicznej związków organicznych jest określony wiek osadu. Dla badanych w pracy ścieków, których skład podczas eksperymentu ulegał zmianie, uzyskano zgodnie z wykresami przedstawionymi na rys. 5.5 zmniejszenie szybkości usuwania ChZT wraz ze wzrostem wieku osadu. Przedstawione dla faz tlenowych i beztlenowych zależności zostały opisane wielomianami trzeciego stopnia, z charakterystycznymi punktami przegięcia, dla wieku osadu 10 i 15 d, które pozostając w zgodzie z prezentowanymi w dalszej części pracy wynikami, prawdopodobnie można identyfikować ze zmianami zachodzącymi w populacji mikroorganizmów osadu czynnego. Wydaje się, że na znaczące zmniejszenie szybkości usuwania ChZT, odpowiadające podwyższeniu wieku osadu do poziomu powyżej 15 d, większy wpływ miał ograniczony dostęp substratu lub jego mniej przyswajalna postać niż brak możliwości jego poboru przez biomasę. Wyraźne natomiast zwiększenie szybkości zużywania związków organicznych skorelowane z obniżaniem wieku osadu poniżej 10 d było najprawdopodobniej wynikiem wzbogacenia poddawanych oczyszczaniu ścieków w stosunkowo łatwo dostępne dla biomasy dodatkowe substraty (glukoza, skrobia, glicerol).



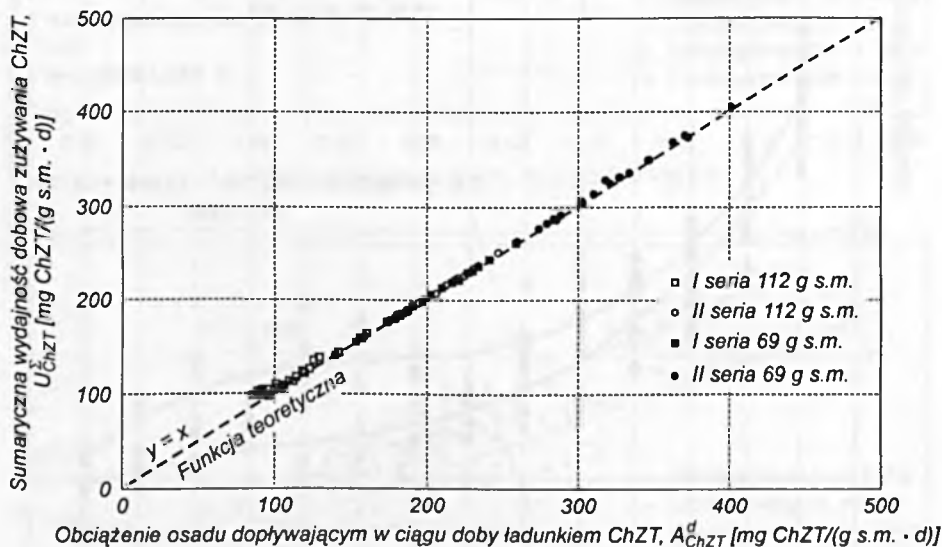
Rys. 5.4. Szybkość usuwania związków organicznych (ChZT) w kolejnych fazach cyklu z dawkowaniem ścieków w funkcji fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT, przy zawartości suchej masy w reaktorze 69 i 112 g: a) fazy tlenowe, b) fazy anoksyczne, c) fazy beztlenowe



Rys. 5.5. Szybkość usuwania ChZT w funkcji wieku osadu w fazach: a) tlenowych, b) beztlenowych (w fazach anoksycznych v_{ChZT} nie zależy od WO)

5.1.5. Wpływ obciążenia ładunkiem ChZT oraz wieku osadu na sumaryczną dobową wydajność usuwania związków organicznych

Efektywność procesu, zazwyczaj mierzona bezwzględną wartością określonego wskaźnika w ściekach oczyszczonych lub/i procentową redukcją jego wartości w stosunku do dopływu, w pracy określona została dodatkowo sumaryczną wydajnością dobową, będącą sumą wydajności procesu w kolejnych fazach cyklu oczyszczania. Mimo tego, że w badaniach redukcja wartości BZT₅ osiągała wartość powyżej 99%, a ChZT odpowiednio 90%, ładunek usunięty podczas doby w reaktorze przekraczał nieznacznie ładunek doń dopływający. Na rysunku 5.6 pokazano sumaryczną wydajność dobową zużycia ChZT (U_{ChZT}^{Σ}) w funkcji ładunku dobowego dopływającego do reaktora (A_{ChZT}^d , wyrażonego w mg ChZT/(g s.m. · d)). W przeważającej liczbie analizowanych przypadków uzyskane punkty wykresu znajdują się powyżej prostej $y = x$, obrazującej 100% redukcji zanieczyszczenia w dopływie. Tak mierzony efekt usuwania ChZT dowodzi, że układ zdolny jest do usunięcia zwiększonego ładunku związków organicznych i w rzeczywistości osad wykorzystuje nie tylko ładunek dopływający, ale także pozostający w reaktorze po poprzednim cyklu oraz potencjalnie także ładunek dodatkowy w stosunku do oznaczonego na początku cyklu, a wynikający z obumierania biomasy.



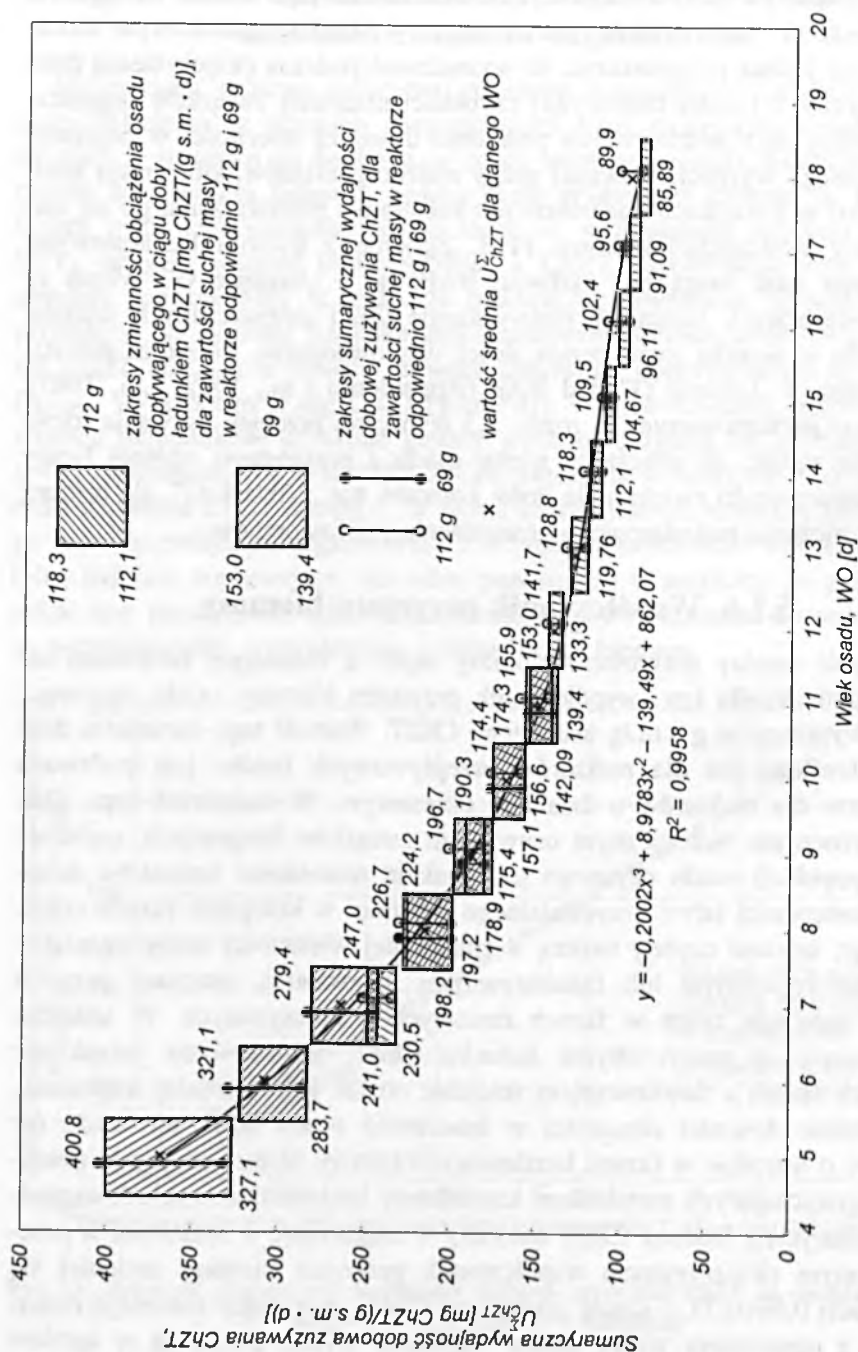
Rys. 5.6. Zależność sumarycznej wydajności dobowej zużycia ChZT od obciążenia osadu dopływającym w ciągu doby ładunkiem

Podobnie jak szybkość procesu w fazach tlenowych i beztlenowych, sumaryczna wydajność dobową usuwania ChZT wykazuje określoną wielomianem trzeciego stopnia korelację z wiekiem osadu (rys. 5.7). W badaniach obserwo-

wano rosnącą zależność wartości analizowanego parametru od dobowego przyrostu osadu, co ściśle związane jest z obniżaniem jego wieku. Ta logiczna prawidłowość nie odzwierciedla jednak zmian w składzie gatunkowym bioce-nozy. Można jednak przypuszczać, że wyznaczone podczas eksperymentu duże (porównywalne z fazami tlenowymi) szybkości usuwania związków organicznych w podcyklach beztlenowych pośrednio dowodzą obecności w populacji osadu czynnego wyspecjalizowanej grupy mikroorganizmów, które mają zdolność poboru w warunkach anaerobowych substratu i przetwarzania go na magazynowany wewnątrzkomórkowo PHB. Zgodnie z danymi literaturowymi organizmami tymi mogą być zarówno BAP, jak i „bakterie G”. Mimo że w przeprowadzonych badaniach podwyższanie ChZT oczyszczanych ścieków następowało w wyniku zwiększania ilości węglowodanów, co grozi powstaniem dominacji „bakterii G” nad BAP (Appeldoorn i in., 1992; Liu, 1997), uzasadniony prezentowanymi w rozdz. 5.3 wynikami przebieg usuwania fosforu pozwala sądzić, że obniżaniu wieku osadu i przyrostowi ogólnej liczby bakterii towarzyszyło zwiększanie ilości komórek nie „bakterii G”, ale bakterii mających zdolność nadmiarowego gromadzenia polifosforanów.

5.1.6. Współczynnik przyrostu biomasy

Zależność między przyrostem biomasy osadu a usuniętym ładunkiem zanieczyszczeń określa tzw. współczynnik przyrostu biomasy osadu czynnego, w pracy wyrażony w g s.m./g usuniętego ChZT. Wartość tego parametru dość dobrze określona już dla reaktorów przepływowych rzadko jest podawana w literaturze dla reaktorów o działaniu okresowym. W reaktorach typu SBR ze zintegrowanym biologicznym usuwaniem związków biogenych, szybkość wzrostu populacji osadu czynnego jest funkcją zmienności warunków tlenowych i dostępności łatwo przyswajalnego substratu w kolejnych fazach cyklu. Zakładając, że osad czynny tworzą w znakomitej większości mikroorganizmy będące bezwzględnie lub fakultatywnymi tlenowcami, znaczący przyrost biomasy następuje tylko w fazach tlenowych i anoksycznych. W układzie analizowanym w pracy, ubytek ładunku ChZT obserwowano jednak we wszystkich fazach z dawkowaniem ścieków, co jak już wcześniej wspomniano, pośrednio dowodzi obecności w biocenozie osadu BAP, ale może też świadczyć o wzroście w fazach beztlenowych bakterii fermentacyjnych, potencjalnie ograniczających metabolizm komórkowy bakterii tlenowych. Uwzględniając sumaryczny ładunek ChZT usuwany w ciągu doby w reaktorze, w przeprowadzonym eksperymencie współczynnik przyrostu biomasy zmieniał się w granicach $0,56 \pm 0,71$ g s.m./g usuniętego ChZT, wykazując tendencję rosnącą wraz z obniżaniem wieku osadu. Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z obserwacjami Sherarda i Schroedera (1972a, b), którzy zdefiniowali tzw. obserwowany współczynnik przyrostu biomasy, sugerując, że jego wartość zmniejsza się wraz ze wzrostem wieku osadu czynnego.

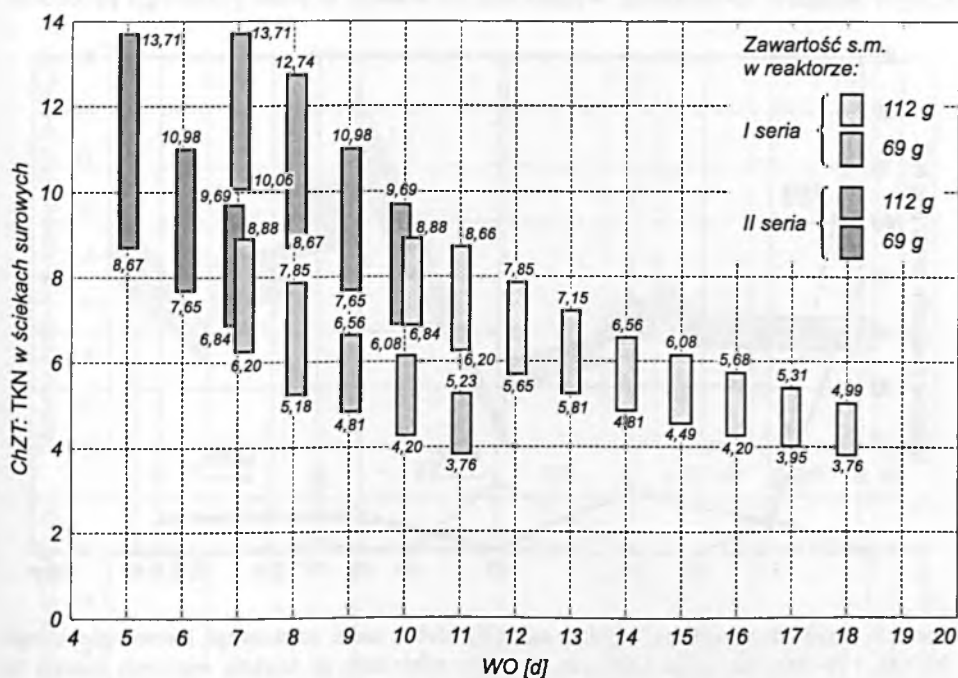


Rys. 5.7. Zmiany zakresów wartości sumarycznej wydajności dobowej zużycia ChZT w funkcji wieku osadu i jego obciążenia dopływającym w ciągu doby ładunkiem

5.2. USUWANIE AZOTU

5.2.1. Iloraz zawartości związków węgla i azotu w dopływie a wiek osadu w reaktorze

W przeprowadzonych badaniach, przy wstępnym założeniu zmiennej zawartości związków organicznych w dopływających do reaktora ściekach z równoczesnym zachowaniem występującego w rzeczywistości w ściekach miejskich poziomu stężeń azotu ogólnego Kjeldahla, uzyskano odpowiednio w I i II serii doświadczeń wraz z obniżaniem wieku osadu wartości stosunku ChZT : TKN w przedziale $3,76 \div 8,88$ i $6,84 \div 13,71$ (BZT_5 : TKN w całości eksperymentu $3,13 \div 10,16$). W mieszanej populacji bakterii nityfikacyjnych i heterotroficznych wartość powyższego parametru ma zwykle istotne znaczenie



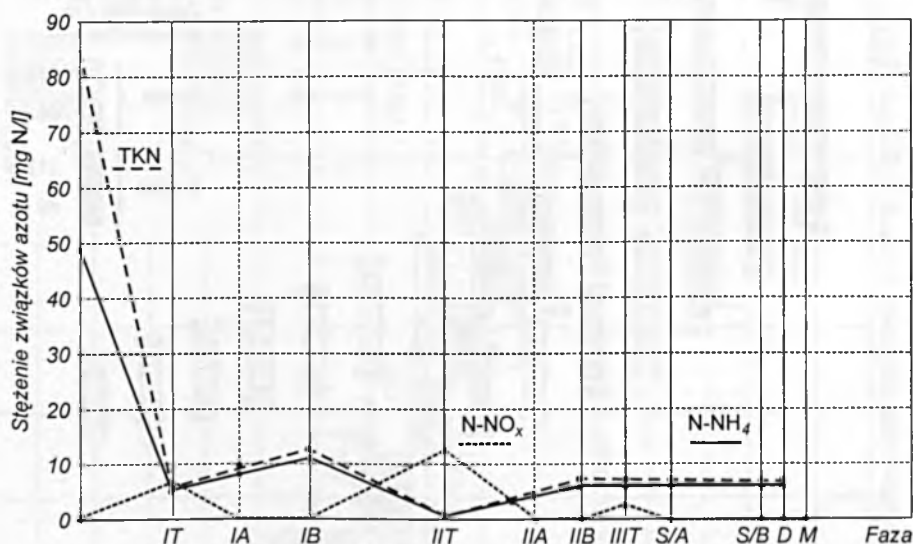
Rys. 5.8. Wartość ChZT:TKN w ściekach surowych a wiek osadu w reaktorze

dla szybkości wzrostu wolno namnażających się nityfikatorów autotroficznych. Przedstawiony na rys. 5.8 diagram może sugerować wysoką wydajność nityfikacji dla wyższego WO (małe wartości ChZT : TKN) i wręcz zanik procesu, związany z potencjalnie znaczącym zmniejszeniem się udziału bakterii nityfikacyjnych w biomase osadu czynnego dla wieku osadu określonego dolnym poziomem kontrolowanego podczas eksperymentu przedziału, tj. $WO = 5 \div 18$ d. Z drugiej strony duże wartości stosunku zawartości związków węgla do azotu sprzyjają teoretycznie procesowi heterotroficznej denityfikacji,

jednak pod warunkiem obecności w środowisku azotanów względnie azotynów. Te dość sprzeczne z punktu widzenia wymagań biologicznego utleniania amoniaku i redukcji azotu utlenionego warunki zewnętrzne (skład ścieków) nie wpłynęły negatywnie, w analizowanym układzie technologicznym, na końcowy efekt usuwania azotu.

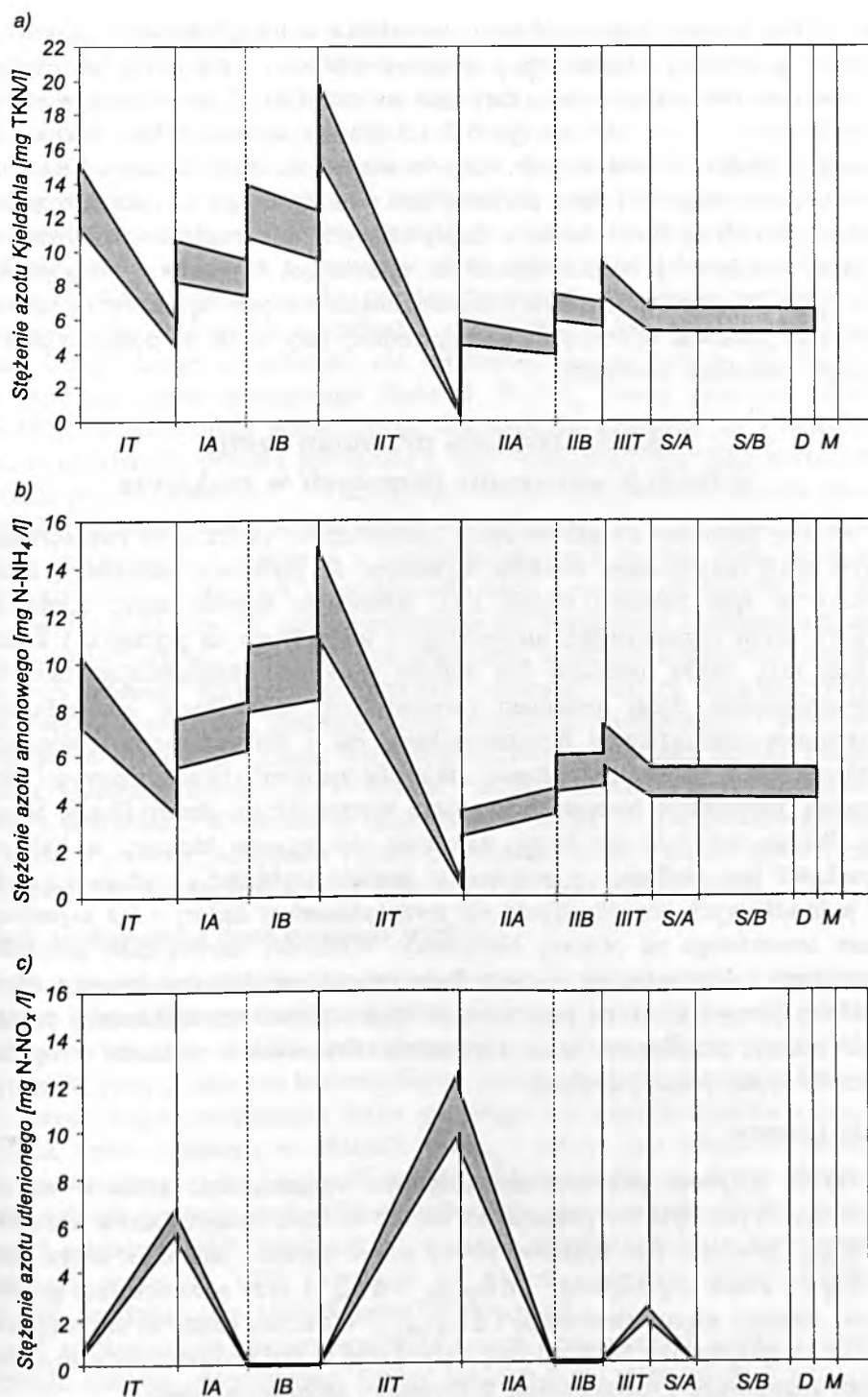
5.2.2. Zmienność stężeń związków azotu w kolejnych fazach cyklu

Przykładowy przebieg zmian stężeń azotu ogólnego Kjeldahla (TKN), amonowego (N-NH_4) i utlenionego (N-NO_x), oznaczonych w ściekach na końcu każdej z faz wybranego cyklu oczyszczania i odniesionych do ścieków surowych pokazano na rys. 5.9. Z uwagi na stały aż do rozpoczęcia fazy sedimentacji dopływ ścieków do reaktora, wykres ten nie oddaje w pełni przebiegu procesów



Rys. 5.9. Przykładowe zmiany stężenia azotu Kjeldahla, azotu amonowego i azotu utlenionego ($\text{N-NO}_2 + \text{N-NO}_3$) na końcu kolejnych faz cyklu odniesione do ścieków surowych (punkty na osi OY)

usuwania azotu. Na rysunku 5.10 przedstawiono zakres zmienności stężeń analizowanych form azotu w ściekach w reaktorze na początku i na końcu każdej fazy cyklu określony, wobec dużej zgodności uzyskanych wyników w obu seriach, dla całości przeprowadzonych badań. Wykres ten uwzględnia umowne przyrosty (dla TKN i N-NH_4) oraz spadki (dla N-NO_x) stężenia na początku każdej fazy, będące wynikiem wymieszania dopływu ze ściekami pozostającymi w reaktorze po poprzedniej fazie, tak jakby ścieki dawkowano do urządzenia w krótkim czasie na początku podcyklu, a nie w sposób ciągły. Dzięki przyjemnemu uproszczeniu możliwe jest przedstawienie dla każdej kolejnej



Rys. 5.10. Zakresy zmienności stężenia: a) azotu Kjeldahla, b) azotu amonowego, c) azotu utlenionego w ściekach w reaktorze, w kolejnych fazach cykli obejmujących I i II serii badań

fazy cyklu zmiany stężenia danego wskaźnika z uwzględnieniem umownej wartości pośredniej wynikającej z dopływu ścieków, a nie tylko odniesionej do stanu na końcu poprzedniej fazy (jak na rys. 5.9). Z porównania wartości zaznaczonych na osi OY na rys. 5.9 i 5.10a i b wynika jednoznacznie, że znaczący spadek, w stosunku do ścieków surowych, stężenia azotu Kjeldahla i azotu amonowego w I fazie tlenowej jest w dużej części wynikiem rozcieńczenia niewielkiej ilości ścieków dopływających do urządzenia wielokrotnie większą ilością ścieków oczyszczonych, pozostającą w reaktorze po poprzednim cyklu. W pozostałych fazach zmiany analizowanych stężeń nie są już tak znaczące, ponieważ odnoszą się do poprzedniej fazy, a nie do poziomu określonego w ściekach surowych.

5.2.3. Dyskusja przemian azotu w funkcji warunków tlenowych w reaktorze

Analizę przemian związków azotu zachodzących podczas 84 monitoringowych cykli oczyszczania ścieków wykonano na podstawie aktualnego stanu wiedzy w tym zakresie (rozdz. 1.1). Bilansując ładunki azotu Kjeldahla (TKN), azotu organicznego, amonowego i utlenionego na początku i końcu każdej fazy cyklu, poddano ich zmiany dyskusji, uwzględniając zarówno konwencjonalne drogi przemian (amonifikację, nityfikację autotroficzną, beztlenową denityfikację heterotroficzną), jak i potencjalnie przebiegające niedostatecznie jeszcze rozpoznane: autotroficzną denityfikację tlenową i beztlenową, nityfikację heterotroficzną oraz heterotroficzną denityfikację tlenową. Wobec wstępnie przyjętego założenia, że przyrost biomasy w każdym z podcykli jest wielkością pomijalną, w analizie szybkości i wydajności reakcji jednostkowych konsekwentnie nie uwzględniano w żadnej z faz asymilacji azotu amonowego na procesy biosyntezy. Wielkości bezwzględne procesów nityfikacji i denityfikacji w danej fazie (wyrażone ubytkiem ładunku odpowiedniej formy azotu), na podstawie których wyznaczano szybkości i wydajności reakcji, określono w funkcji warunków tlenowych w reaktorze w wyniku przedstawionej poniżej dyskusji.

Fazy tlenowe

Gdyby jedynym procesem zmieniającym wartościowość azotu w warunkach tlenowych była nityfikacja, to ubytek w fazie ładunku azotu Kjeldahla (ΔE_{TKN}^-) powinien być liczbowo równy sumie ubytków ładunków azotu amonowego i azotu organicznego ($\Delta E_{N-NH_4}^- + \Delta E_{N_{org}}^-$) oraz równocześnie przyrostowi ładunku azotu utlenionego ($\Delta E_{N-NO_3}^+$). Wówczas każda ze stron równania (5.1) opisywałaby bezwzględną nityfikację w fazie równoważną ubytkowi azotu amonowego i równocześnie przyrostowi azotu utlenionego

$$\Delta E_{TKN}^- = \Delta E_{N-NH_4}^- + \Delta E_{N_{org}}^- = \Delta E_{N-NO_3}^+ \quad [\text{mg N}] \quad (5.1)$$

W prezentowanych badaniach własnych, w fazach tlenowych obserwowano wyższy ubytek ładunku azotu Kjeldahla niż przyrost ładunku azotu utlenionego, co przy założeniu pomijalnego w fazie przyrostu biomasy stanowi pośredni dowód na przebieg w układzie procesu denitryfikacji.

Bezwzględna nitryfikację określono jako ubytek ładunku TKN (ΔE_{TKN}^-) w mg N-NH₄, denitryfikację zaś przebiegającą symultanicznie z nitryfikacją (w selektorze lub/i w reaktorze wewnątrz kłaczek) jako różnicę ubytku ładunku azotu Kjeldahla i przyrostu azotu utlenionego ($\Delta E_{\text{TKN}}^- - \Delta E_{\text{N-NO}_x}^+$) w mg N-NO_x. Przyjęto, że oba procesy przebiegają na drodze przemian klasycznych lub denitryfikacja zachodzi z udziałem BAP, które w selektorze mają lepszy dostęp do substratu niż heterotrofy denitryfikujące. Wykluczono w usuwaniu azotu amonowego (ładunek N-NH₄ ponad przyrost ładunku N-NO_x) zarówno drogę autotroficznej denitryfikacji tlenowej, jak i heterotroficzną nitryfikację tlenową powiązaną z heterotroficzną denitryfikacją tlenową, a także proces „Anammox”. W dwóch pierwszych przypadkach bowiem proces mógłby zachodzić tylko w warunkach ograniczonego dostępu tlenu i w obecności azotynów, a w reaktorze w fazach aerobowych stężenie tlenu nigdy nie było niższe od 1,5 mg O₂/l, co wykluczało także ograniczenie nitryfikacji tylko do pierwszej jej fazy. W drugim przypadku zaś beztlenowe utlenianie amoniaku mogłoby zachodzić wprawdzie w selektorze, w którym teoretycznie spełnione były warunki do przebiegu procesu (obecność bakterii nitryfikacyjnych, środowisko beztlenowe, obecność azotu utlenionego, amonowego i dwutlenku węgla), ale dominacja ładunku węgla organicznego w stosunku do CO₂ musiała dawać przewagę heterotrofom w realizacji redukcji azotanów w drodze denitryfikacji klasycznej. W literaturze omówionej w rozdz. 1.1 nie podano żadnego przykładu procesu „Anammox”, który prowadzony przez bakterie autotroficzne przebiegałby w warunkach wysokiego stężenia węgla organicznego.

Fazy anoksyczne z dawkowaniem ścieków

W warunkach braku tlenu rozpuszczonego, w obecności utlenionego azotu i łatwo przyswajalnego źródła węgla organicznego zachodzą procesy redukcji azotanów lub azotynów do azotu gazowego, określane mianem denitryfikacji dysymilacyjnej (klasyczna heterotroficzna denitryfikacja beztlenowa). Jeśli jest to jedyna droga powstawania azotu gazowego lub lotnych tlenków azotu, to ubytek azotu ogólnego w układzie ($\Delta E_{\text{N}_{\text{og}}}^-$) równy jest ubytkowi ładunku azotu utlenionego ($\Delta E_{\text{N-NO}_x}^-$). W przeprowadzonych badaniach tak określona bezwzględna wartość denitryfikacji wobec obserwacji ubytku P-PO₄ jest po części udziałem BAP, zdolnych do wiązania ortofosforanów z równoczesną redukcją azotanów. TKN pozostaje na stałym poziomie, mimo przyrostu N-NH₄ na skutek amonifikacji azotu organicznego.

W analizowanym eksperymencie w fazach anoksycznych cyklu z dawkowaniem ścieków obserwowano spadek ładunku azotu utlenionego ($\Delta E_{\text{N-NO}_x}^-$) oraz przyrost ładunku azotu amonowego ($\Delta E_{\text{N-NH}_4}^+$) z równoczesnym spadkiem ładunku azotu Kjeldahla (ΔE_{TKN}^-), przy czym $\Delta E_{\text{N-NH}_4}^+$ był znacząco niższy od ΔE_{TKN}^- .

Sformułowano wstępnie następujące hipotezy na uzasadnienie redukcji ładunku azotu Kjeldahla:

- jeśli stężenie tlenu na powierzchni ścieków utrzymuje się na skutek mieszania na poziomie wyższym od 1,5 mg O₂/l, to można rozważać przebieg powierzchniowej nityfikacji autotroficznej,
- jeśli stężenie tlenu na powierzchni ścieków jest niższe od 1 mg O₂/l, to ubytek N–NH₄ może zachodzić w drodze albo autotroficznej denityfikacji tlenowej, albo heterotroficznej nityfikacji powiązanej z symultaniczną heterotroficzną denityfikacją tlenową.

Ponieważ do przebiegu autotroficznej denityfikacji tlenowej niezbędna by była wcześniejsza akumulacja azotynów w układzie, a tej nigdy nie obserwowano, zatem pozostaje tylko połączenie heterotroficznej nityfikacji z heterotroficzną denityfikacją tlenową. Wykluczono przebiegający potencjalnie we wnętrzu reaktora proces „Anammox”, bowiem ubytek ładunku TKN był znacząco niższy od ubytku N–NO₃, co oznaczało niezachowanie wymaganego w tym procesie stosunku stechiometrycznego N–NH₄ i N–NO₃ jak 5:3 (wg Muldera i in. 1995). Gdyby uznać teorię van de Graafa i in. (1995), proces „Anammox” wymagałby jako biorcy elektronów azotynów, a tych obecności w układzie nie stwierdzono. Tak więc, bez względu na drogi utleniania azotu amonowego i redukcji azotu utlenionego, wielkości bezwzględne procesów w fazach anoksycznych z dawkowaniem ścieków wyrażone są odpowiednio: dla nityfikacji: (ΔE_{TKN}^-) w mg N–NH₄ i dla denityfikacji: ($\Delta E_{\text{N-NO}_x}^- + \Delta E_{\text{TKN}}^-$) w mg N–NO_x.

Fazy beztlenowe z dawkowaniem ścieków

W warunkach beztlenowych bez obecności azotu utlenionego teoretycznie zachodzi tylko proces amonifikacji azotu organicznego. W omawianych badaniach, w fazach anaerobowych pozostawał jednak niewielki ładunek azotu utlenionego przy stężeniach 0÷0,06 mg N–NO_x/l. Wobec braku znaczącego ładunku azotanów (względnie azotynów) w fazach tych denityfikacja zachodziła więc z niewielką efektywnością, przy wartości bezwzględnej procesu wyrażonej miarą $\Delta E_{\text{N-NO}_x}^-$. Ponadto, w warunkach beztlenowych obserwowano, podobnie jak w fazach anoksycznych, pewien ubytek ładunku azotu Kjeldahla (mimo przyrostu ładunku azotu amonowego) dokumentujący proces nityfikacji. Z uwagi na brak azotu utlenionego, który musiałby być ewentualnym akceptorem elektronów pochodzących od amoniaku, wykluczono zarówno możliwość przebiegu na powierzchni ścieków autotroficznej denityfikacji tlenowej, jak i we wnętrzu reaktora procesu „Anammox”.

Przyjmując dwa warianty poziomu stężenia tlenu na powierzchni ścieków (> 1,5 mg O₂/l lub < 1 mg O₂/l), założono, że w podcyklach beztlenowych, analogiczne do faz anoksycznych w symbolicznej, płytkiej warstwie ścieków na ich powierzchni zachodzi odpowiednio autotroficzna lub heterotroficzna nityfikacja. Obecność drugiego z wymienionych procesów wiązałaby się z równoczesną redukcją powstających wówczas azotynów w drodze heterotroficznej

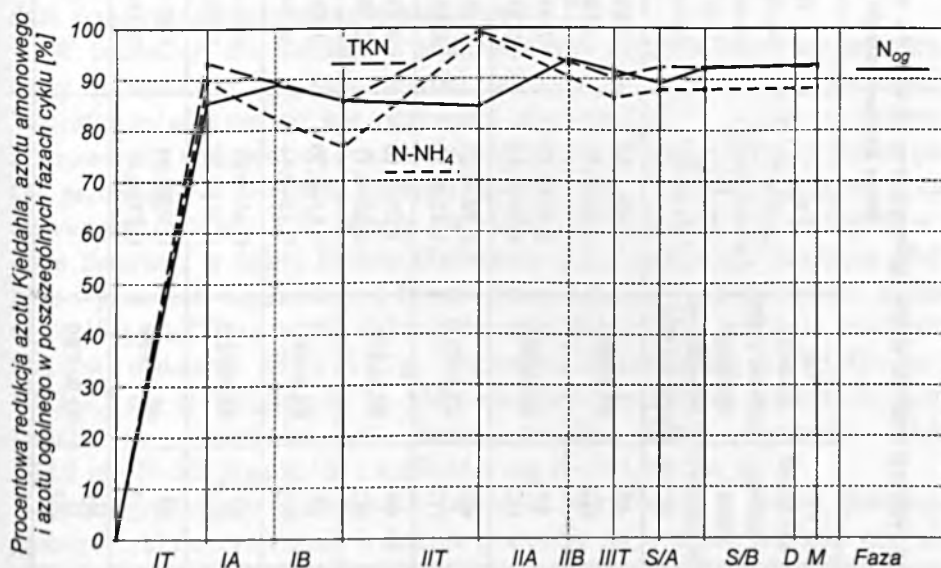
denitryfikacji tlenowej. Fazowa efektywność procesów nitryfikacji i denitryfikacji mierzona ubytkiem ładunków $N-NH_4$ i $N-NO_x$ określona jest tak samo jak dla faz anoksydacyjnych z dawkowaniem ścieków i wynosi odpowiednio ΔL_{TKN}^- i $\Delta L_{N-NO_x}^- + \Delta L_{TKN}^-$.

Warunki anoksydacyjne w fazie sedimentacji

Warunki anoksydacyjne w reaktorze panowały także w początkowej części fazy sedimentacji (S/A). Wobec obserwowanego ubytku ortofosforanów i braku zużycia ChZT wydaje się uzasadnione sądzić, że denitryfikacja w tej części cyklu przebiegała z większym, niż w dwóch pierwszych fazach anoksydacyjnych z dawkowaniem do urządzenia ścieków, udziałem bakterii akumulujących polifosforany, nie wykluczając jednak możliwości częściowego prowadzenia procesu przez klasyczne denitryfikatory wykorzystujące wcześniej zakumulowane źródło węgla organicznego. Wartość bezwzględna denitryfikacji w anoksydacyjnej części fazy sedimentacji jest więc równoważna ubytkowi ładunku azotu utlenionego ($\Delta L_{N-NO_x}^-$).

5.2.4. Efektywność usuwania związków azotu w kolejnych fazach cyklu

Zakresy redukcji (odniesionej do ścieków surowych) azotu ogólnego oraz szybkości i wydajności przemian azotu, wyznaczone w badaniach dla kolejnych faz cyklu i zawartości suchej masy w reaktorze na poziomie 69 i 112 g zestawiono w tabeli 5.2. W całym okresie trwania eksperymentu w układzie



Rys. 5.11. Średnie wartości redukcji (odniesionej do ścieków surowych) stężenia azotu Kjeldahla, azotu amonowego i azotu ogólnego w kolejnych fazach cyklu

Tabela 5.2

Zakresy redukcji stężenia azotu ogólnego oraz szybkości i wydajności przemian azotu w kolejnych fazach cyklu dla zawartości suchej masy w reaktorze w poziomie 69 i 112 g (wiek osadu odpowiednio 11÷5 d i 18÷7 d)

Faza cyklu	s.m. zawartość suchej masy w reaktorze [g]	η_N redukcja stężenia azotu ogólnego w stosunku do dopływu [%]	V_{am} szybkość amoniifikacji [mg N _{org} / (g s.m. · h)]	U_{am} wydajność amoniifikacji [mg N _{org} / (g s.m. · d)]	V_{nit} szybkość nitrifikacji [mg [N-NH ₄] / (g s.m. · h)]	U_{nit} wydajność nitrifikacji [mg N-NH ₄ / (g s.m. · d)]	V_{den} szybkość denitrifikacji [mg N-NO _x / (g s.m. · h)]	U_{den} wydajność denitrifikacji [mg N-NO _x / (g s.m. · d)]
IT	69	84,7÷86,5	0,89÷1,14	2,67÷4,28	1,91÷2,61	5,73÷9,79	0,45÷0,90	1,35÷3,38
	112		0,50÷0,71	1,50÷2,13	1,18÷1,59	3,54÷4,77	0,27÷0,55	0,81÷1,65
IA	69	88,6÷90,3	0,66÷0,73	1,05÷1,64	0,35÷0,46	0,61±1,04	2,51÷2,99	4,39÷6,73
	112		0,38÷0,45	0,57÷1,01	0,21÷0,28	0,32±0,63	1,54÷1,85	2,31÷4,16
IB	69	85,5÷87,0	0,74÷0,82	1,67÷2,26	0,49÷0,66	1,10±1,82	0,51÷0,69	1,15±1,91
	112		0,41÷0,51	0,92÷1,53	0,30÷0,40	0,68±1,20	0,31÷0,42	0,70±1,26
IIT	69	84,6÷85,6	1,05÷1,16	4,73÷6,09	3,74÷4,55	16,8÷23,9	1,30±1,59	5,89÷8,35
	112		0,60÷0,71	2,70÷4,26	2,20÷2,80	9,90÷16,80	0,77÷0,98	3,47÷5,88
IIA	69	93,9÷94,5	0,63÷0,70	1,42÷2,10	0,26÷0,36	0,59±1,07	3,75÷7,84	8,44±14,5
	112		0,35÷0,44	0,79±1,32	0,16÷0,21	0,36±0,63	2,31÷2,94	5,20÷8,82
IIB	69	91,7÷92,5	0,45÷0,49	0,68÷0,74	0,33÷0,41	0,50±0,62	0,34±0,45	0,51±0,68
	112		0,25÷0,30	0,38÷0,45	0,20±0,25	0,30±0,38	0,21±0,28	0,31±0,42
IIIT	69	89,2÷90,2	0,58÷0,64	0,87±0,96	1,65±2,20	2,48±3,31	0,19±0,25	0,29±0,38
	112		0,33±0,41	0,25±0,62	1,01±1,32	0,99±1,98	0,12±0,15	0,09±0,23
S/A	69	91,9±93,0	0	0	0	0	1,47±1,94	2,20±2,91
	112		0	0	0	0	0,91±1,17	1,36±1,76

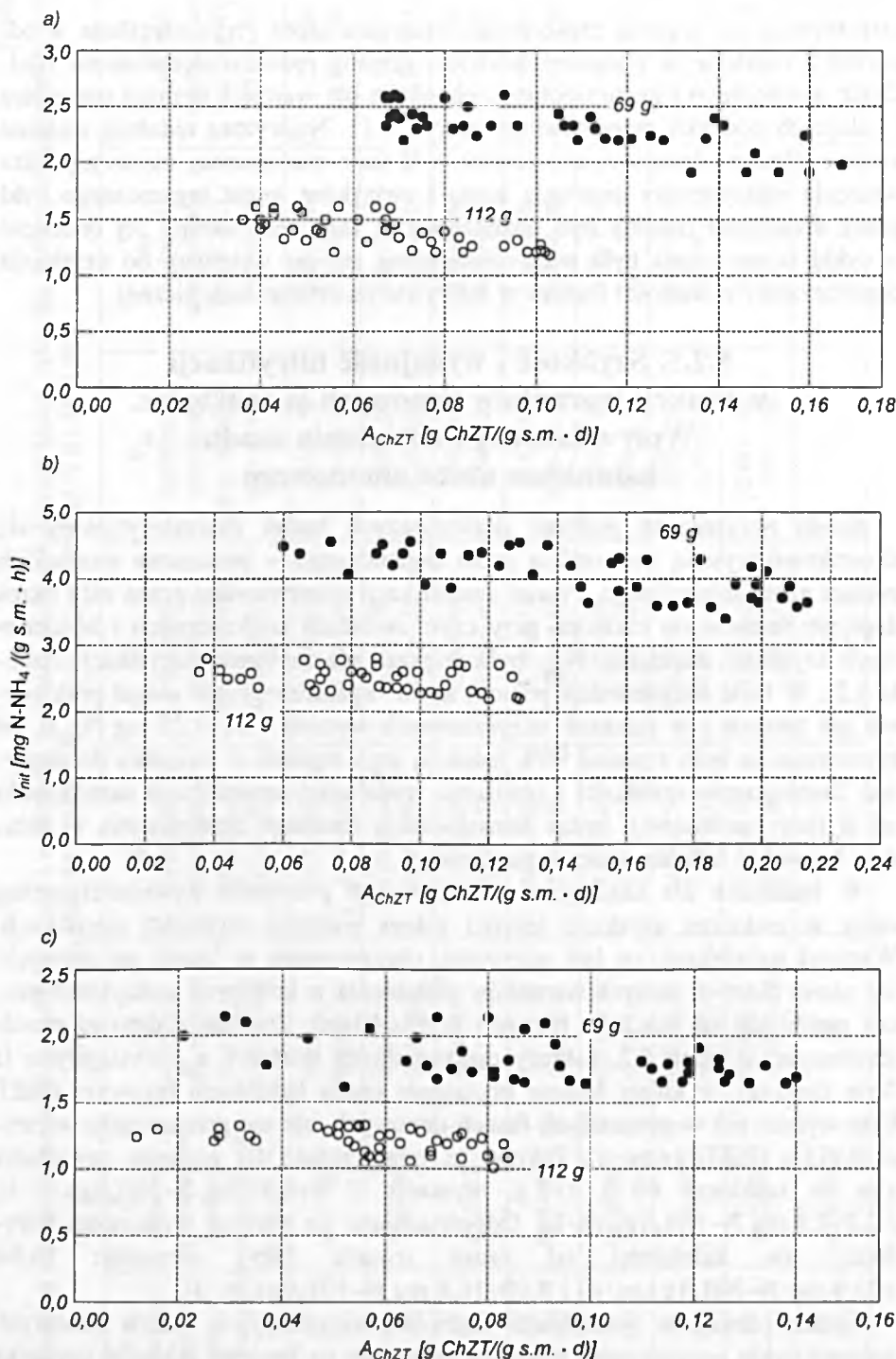
utrzymywała się wysoka efektywność usuwania azotu (η_N) określona w odpływie z reaktora na poziomie 92÷93%. Zmiany redukcji stężeń azotu Kjeldahla, amonowego i azotu ogólnego określone dla wartości średniej parametru i kolejnych podcykli przedstawiono na rys. 5.11. Najwyższą redukcję stężenia azotu ogólnego odnotowywano zawsze w II fazie anoksydacyjnej, zatem z punktu widzenia efektywności usuwania azotu i związków węgla organicznego cykl pracy urządzenia mógłby być pozbawiony II fazy beztlenowej. Jej obecność w cyklu oczyszczania była więc uzasadniona jedynie dążeniem do uzyskania dopuszczalnej zawartości fosforu w odpływie na drodze biologicznej.

5.2.5. Szybkość i wydajność nitrifikacji w funkcji warunków tlenowych w reaktorze. Wpływ fazowego obciążenia osadu ładunkiem azotu amonowego

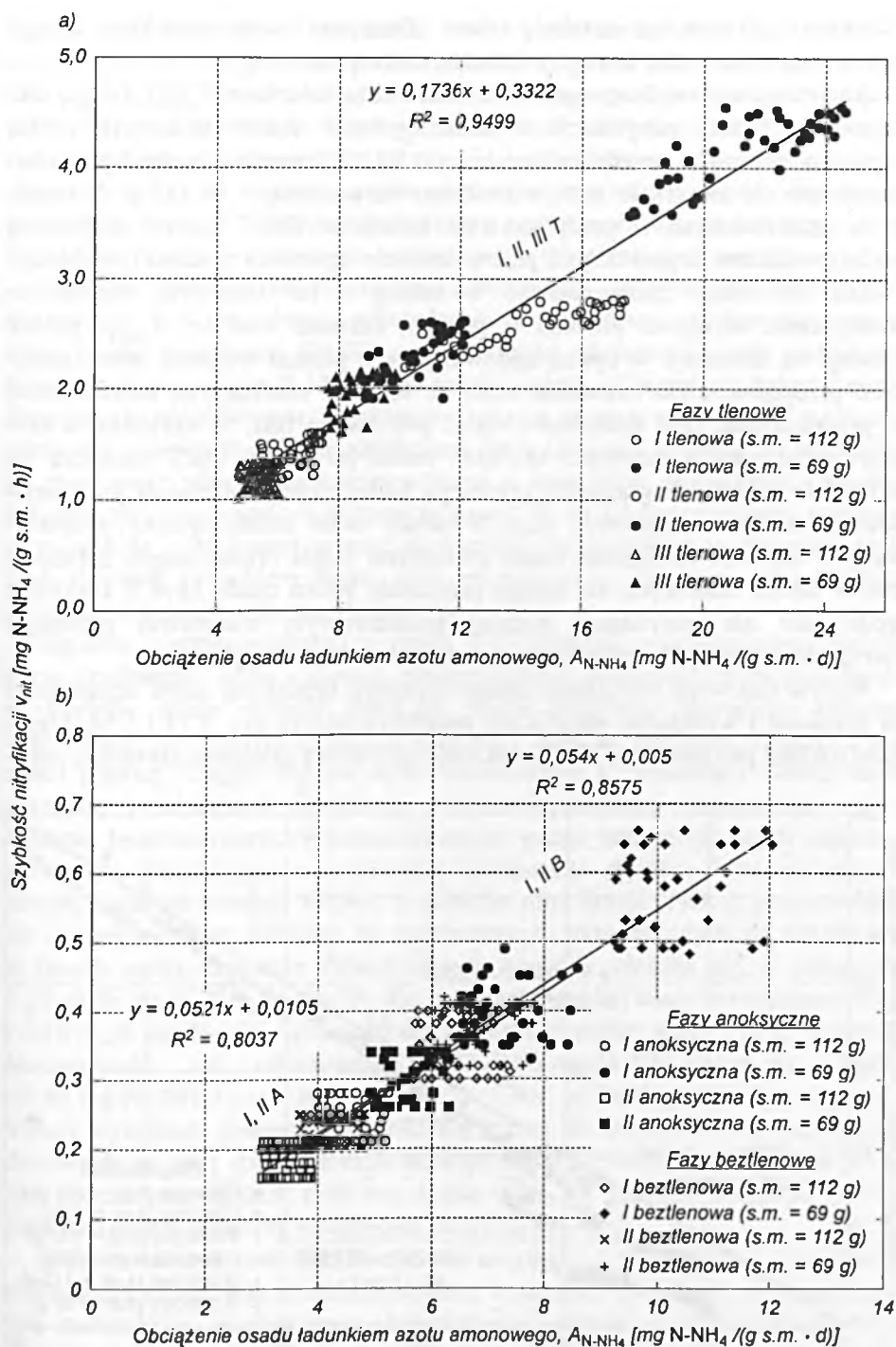
Ścieki oczyszczane podczas analizowanych badań charakteryzowały się stosunkowo wysoką zawartością azotu organicznego – prekursora wszystkich postaci azotu mineralnego. Proces amonifikacji obserwowano przez cały okres dopływu ścieków do reaktora, przy czym w fazach anoksydacyjnych i beztlenowych szybkość utleniania N_{org} była większa niż szybkość nitrifikacji (tabela 5.2). W fazie sedymentacji poziom azotu organicznego nie ulegał praktycznie już zmianie i w ściekach oczyszczonych wynosił 1,11÷1,22 mg N_{org}/l , co równoznaczne było z ponad 96% redukcją jego stężenia w stosunku do dopływu. Zmniejszenie szybkości i obniżenie wydajności amonifikacji następowało od II fazy beztlenowej, będąc konsekwencją istotnego zmniejszenia w układzie fazowego ładunku azotu organicznego.

W badaniach dla każdego z analizowanych poziomów zawartości suchej masy w reaktorze uzyskano szeroki zakres wartości szybkości nitrifikacji. Wartości największe, co jest oczywiste, obserwowano w fazach aerobowych, ale nawet dla tych samych warunków natleniania w kolejnych podcyklach proces przebiegał ze znacząco różnymi szybkościami. Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 5.2, zakresy maksymalnych wartości v_{nit} wystąpiły w II fazie tlenowej, w której średnie obciążenie osadu ładunkiem fazowym ChZT było wyższe niż w pozostałych fazach tlenowych, ale nie przekraczało wartości 0,213 g ChZT/(g s.m.·d). Zakresy te, odpowiednio dla poziomu zawartości s.m. w reaktorze 69 i 112 g, wynosiły 3,74÷4,55 mg $N-NH_4$ /(g s.m.·h) i 2,2÷2,8 mg $N-NH_4$ /(g s.m.·h). Odpowiadające im zakresy wydajności nitrifikacji (w zależności od czasu trwania fazy) wynosiły: 16,8÷23,9 mg $N-NH_4$ /(g s.m.·d) i 9,90÷16,8 mg $N-NH_4$ /(g s.m.·d).

Istotne różnice w wartościach szybkości nitrifikacji w fazach tlenowych jednego cyklu oczyszczania wskazują pośrednio na istnienie jakiegoś czynnika pozabiotycznego, który determinuje aktywność enzymatyczną nitrifikatorów. Pomijając pH, stężenie tlenu i temperaturę (wartości tych parametrów w jednym cyklu można uznać we wszystkich fazach aerobowych za porównywalne),



Rys. 5.12. Zależność szybkości nityfikacji (v_{nit}) w kolejnych fazach tlenowych w funkcji fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT (A_{ChZT}), dla zawartości suchej masy w reaktorze 69 i 112 g: a) I faza tlenowa, b) II faza tlenowa, c) III faza tlenowa



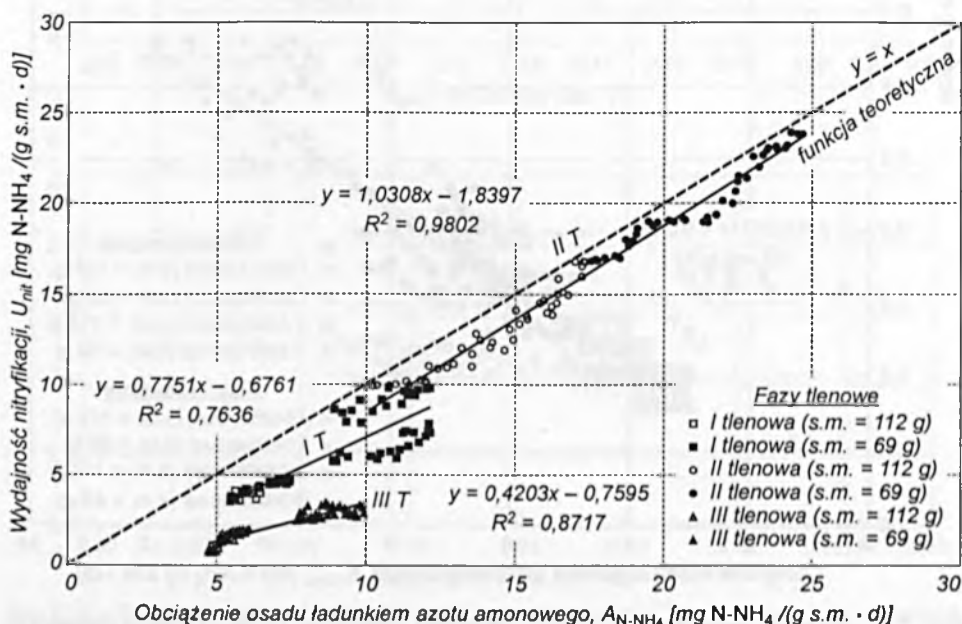
Rys. 5.13. Szybkość nitryfikacji w funkcji fazowego obciążenia osadu czynnego ładunkiem N-NH₄ (z uwzględnieniem amonifikacji) dla zawartości suchej masy w reaktorze 69 i 112 g:

a) fazy tlenowe, b) fazy anoksydacyjne i beztlenowe z dawkowaniem ścieków

o efektywności procesu stanowią także: obciążenie osadu ładunkiem związków organicznych oraz dostępny ładunek azotu amonowego.

Analizując wpływ fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT (A_{ChZT}) na wartość szybkości nitryfikacji w poszczególnych fazach tlenowych cyklu, uzyskano zależności przedstawione na rys. 5.12. Otrzymany rozkład punktów, niezależnie dla zawartości s.m. w reaktorze na poziomie 69 i 112 g, dowodzi, że w analizowanym w pracy zakresie ładunków ChZT fazowe obciążenie osadu związkami organicznymi praktycznie nie ogranicza procesu nitryfikacji. Można wprawdzie zaobserwować w każdej z faz tlenowych nieznaczne zmniejszenie szybkości procesu w górnym zakresie wartości A_{ChZT} , jednak z uwagi na końcowy w cyklu, zadowalający z punktu widzenia obowiązujących przepisów, efekt usuwania azotu ze ścieków tendencję tę można uznać za przypadkową. Jeśli dodatkowo wziąć pod uwagę fakt, że uzyskane w eksperymencie zakresy fazowych obciążeń osadu ładunkiem ChZT mieszczą się w ogólnie przyjętych granicach przebiegu biologicznego utleniania jonu amonowego, można sformułować tezę, że badany układ technologiczny, rozpatrywany w aspekcie obciążenia osadu związkami węgla organicznego, zabezpieczał w fazach tlenowych dla całego przedziału wieku osadu 18 ± 5 d korzystne środowisko dla nitryfikacji będącej podstawowym warunkiem przebiegu ewentualnej denitryfikacji w kolejnych fazach anoksydacyjnych.

Wpływ fazowego obciążenia osadu czynnego ładunkiem azotu amonowego na szybkość i wydajność nitryfikacji przedstawiono na rys. 5.13 i 5.14. Uzyskany rozkład punktów (rys. 5.13) wskazuje na liniową zależność szybkości nitry-



Rys. 5.14. Wydajność nitryfikacji w fazach tlenowych w funkcji obciążenia osadu ładunkiem azotu amonowego (z uwzględnieniem amonifikacji) dla zawartości suchej masy w reaktorze 69 i 112 g

fikacji od fazowego obciążenia osadu ładunkiem $N-NH_4$, w którym uwzględniono także produkt przebiegającej w danym podcyklu amonifikacji. Wartość A_{N-NH_4} jest w badanym układzie technologicznym w dużym stopniu funkcją czasu trwania fazy. Również liniowa zależność wydajności procesu od tego parametru (przedstawiona na rys. 5.14 przykładowo tylko dla faz tlenowych, z uwagi na uzyskiwaną w nich najwyższą efektywność nitryfikacji) potwierdza powyżej określoną obserwację o wpływie obciążenia fazowego osadu ładunkiem $N-NH_4$ na szybkość biologicznego utleniania jonu amonowego.

Ponieważ przebieg utleniania jonu amonowego, jak wykazano na rys. 5.12 nie zależał, w całym okresie prowadzenia eksperymentu, od fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT, a był funkcją obciążenia osadu ładunkiem azotu amonowego (rys. 5.13 i 5.14), należy sądzić, że populacja bakterii nitryfikacyjnych wykształcona w układzie była w znaczącym stopniu pochodną wielkości ładunku $N-NH_4$ w najdłuższej fazie tlenowej. Dlatego też potencjalne możliwości nitryfikacji należy oceniać w kontekście największych prędkości jakie zaobserwowano w II fazie tlenowej. W I i III fazie tlenowej szybkość procesu była ograniczona przede wszystkim zmniejszonym w stosunku do II fazy tlenowej ładunkiem azotu amonowego, co w znacznym stopniu było związane z krótkim czasem ich trwania.

Zgodnie z przeprowadzoną w rozdz. 5.2.3 dyskusją przemian azotu, nitryfikacja przebiegała także w fazach anoksycznych i beztlenowych na powierzchni ścieków, gdzie stężenie tlenu na skutek mieszania zawartości reaktora i ułatwionej tym samym dyfuzji z atmosfery było na poziomie $1 \text{ mg O}_2/\text{l}$ lub nieco poniżej. Ciągły dopływ azotu amonowego i zachodząca amonifikacja sprzyjały przebiegowi nitryfikacji najprawdopodobniej prowadzonej przez bakterie heterotroficzne. Wspecjalizowana grupa heterotroficznych mikroorganizmów, nitryfikująca w warunkach obniżonego stężenia tlenu, ma równoczesną zdolność redukcji swoich produktów nitryfikacji (NO_2^-), przyczyniając się do denitryfikacji ścieków. W analizowanym układzie szybkość nitryfikacji w fazach anoksycznych z dawkowaniem ścieków mieściła się w przedziale $0,26 \div 0,46 \text{ mg N-NH}_4/(\text{g.s.m.} \cdot \text{h})$ dla zawartości suchej masy w reaktorze 69 g i $0,16 \div 0,28 \text{ mg N-NH}_4/(\text{g.s.m.} \cdot \text{h})$ dla zawartości suchej masy 112 g, w fazach beztlenowych zaś odpowiednio $0,33 \div 0,66 \text{ mg N-NH}_4/(\text{g.s.m.} \cdot \text{h})$ i $0,20 \div 0,40 \text{ mg N-NH}_4/(\text{g.s.m.} \cdot \text{h})$ (tabela 5.2). Choć w każdej fazie bez napowietrzania wydajność procesu była znacznie niższa od uzyskiwanej w podcyklach tlenowych, to przy dwóch fazach anoksycznych i dwóch beztlenowych w cyklu podczas napełniania reaktora, sumaryczna jej wartość wynosiła średnio 10% całkowitej dobowej wydajności nitryfikacji.

Wysoka efektywność nitryfikacji, bez względu na wiek osadu i stosunkowo niską temperaturę, jest w dużym stopniu wynikiem stworzenia, poprzez przyjętą technologię oczyszczania, korzystnych warunków dla przebiegu tego procesu, tj. niskie obciążenie osadu ładunkiem ChZT w reaktorze, w przybliżeniu stały ładunek doprowadzanego w cyklu azotu amonowego, wystarczające stężenie tlenu w fazach tlenowych, w fazach anoksycznych i beztlenowych niskie stężenie tlenu rozpuszczonego na powierzchni ścieków, umożliwiające

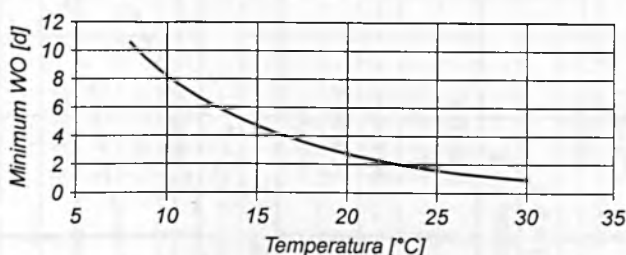
symultaniczną heterotroficzną nityfikację i denityfikację tlenową. Zastosowanie selektora spowodowało, że znacząca część dopływającego ze ściekami surowymi ładunku związków organicznych była właśnie tam asymilowana lub przetwarzana w substancje magazynowe, czego konsekwencją było zawsze bardzo niskie obciążenie osadu w reaktorze, sprzyjające w fazach tlenowych (przy wystarczającej podaży tlenu i odpowiednim pH) wzmożonemu wzrostowi autotroficznych bakterii nityfikacyjnych. Przebiegowi nityfikacji sprzyjała także zachodząca z większą szybkością niż w fazach anoksyicznych i beztlenowych amonifikacja azotu organicznego oraz równomierność dopływu do reaktora azotu amonowego. Bakterie nityfikacyjne w przeciwieństwie do heterotrofów mogą utleniać N-NH_4 w miarę jego dopływu do oczyszczalni (Oleszkiewicz, 1997b). Populacja nityfikatorów autotroficznych zwiększa się proporcjonalnie do wielkości doprowadzanego ładunku TKN (Oleszkiewicz, 1997a). Związek między wielkością doprowadzanego ładunku azotu amonowego (pośrednio więc TKN) a wzrostem stężenia bakterii nityfikacyjnych był wcześniej analizowany i potwierdzony między innymi przez Argamana (1981) oraz Halla i Murphy'ego (1985).

W przeprowadzonych badaniach ilość azotu ogólnego Kjeldahla zawsze pozostawała w stałych granicach, tak więc teoretycznie przy założeniu, że z reaktora nie odprowadza się większej ilości nityfikatorów niż ich przyrost, w układzie powinna się utrzymywać w miarę stała, porównywalna ilościowo populacja tych mikroorganizmów. Jest prawdopodobne że przy okresowym usuwaniu części osadu z urządzenia i wykazanej w pracy, bez względu na zawartość związków organicznych w ściekach surowych, proporcjonalnej zależności szybkości nityfikacji od fazowego obciążenia osadu ładunkiem N-NH_4 , bakterie nityfikacyjne znajdowały się zawsze w fazie wzrostu logarytmicznego, który charakteryzuje się stałym minimalnym czasem generacji. Dla *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* wynosi on 5÷10 godzin (Schlegel, 1996). Oznacza to, że w przyjętej strategii oczyszczania przy czasie trwania faz tlenowych 9÷10 godzin na dobę, między kolejnymi okresami usuwania osadu nadmiernego było możliwe podwojenie liczebności komórek tych drobnoustrojów. Przy założeniu, że dla każdego WO w analizowanym układzie wzrost bakterii nityfikacyjnych był stały, zwiększająca się wartość przyrostu osadu związana z obniżaniem jego wieku była wynikiem zwiększonego wzrostu tylko heterotrofów. Tak więc przy ustalonej liczebności nityfikatorów (proporcjonalnie do ładunku N-NH_4) ich procentowy udział w biomase osadu malał wraz ze spadkiem WO. Biorąc pod uwagę fakt, że rozruch reaktora w obu seriach następował przy większych wartościach wieku osadu, dla których uzyskano populację bakterii autotroficznych gwarantującą nityfikację na poziomie powyżej 90%, odprowadzanie z układu większej ilości nadmiernej biomasy nie mogło powodować istotnej zmiany w liczebności bakterii nityfikacyjnych pozostających w reaktorze, z czego wynika zawsze wysoka, obserwowana w przeprowadzonych badaniach, efektywność utleniania jonu amonowego.

Za czynniki potencjalnie ograniczające w badanym układzie efektywność nityfikacji można uznać temperaturę i malejący aż do 5 dni wiek osadu.

5.2.6. Wpływ temperatury i wieku osadu na efektywność nitryfikacji

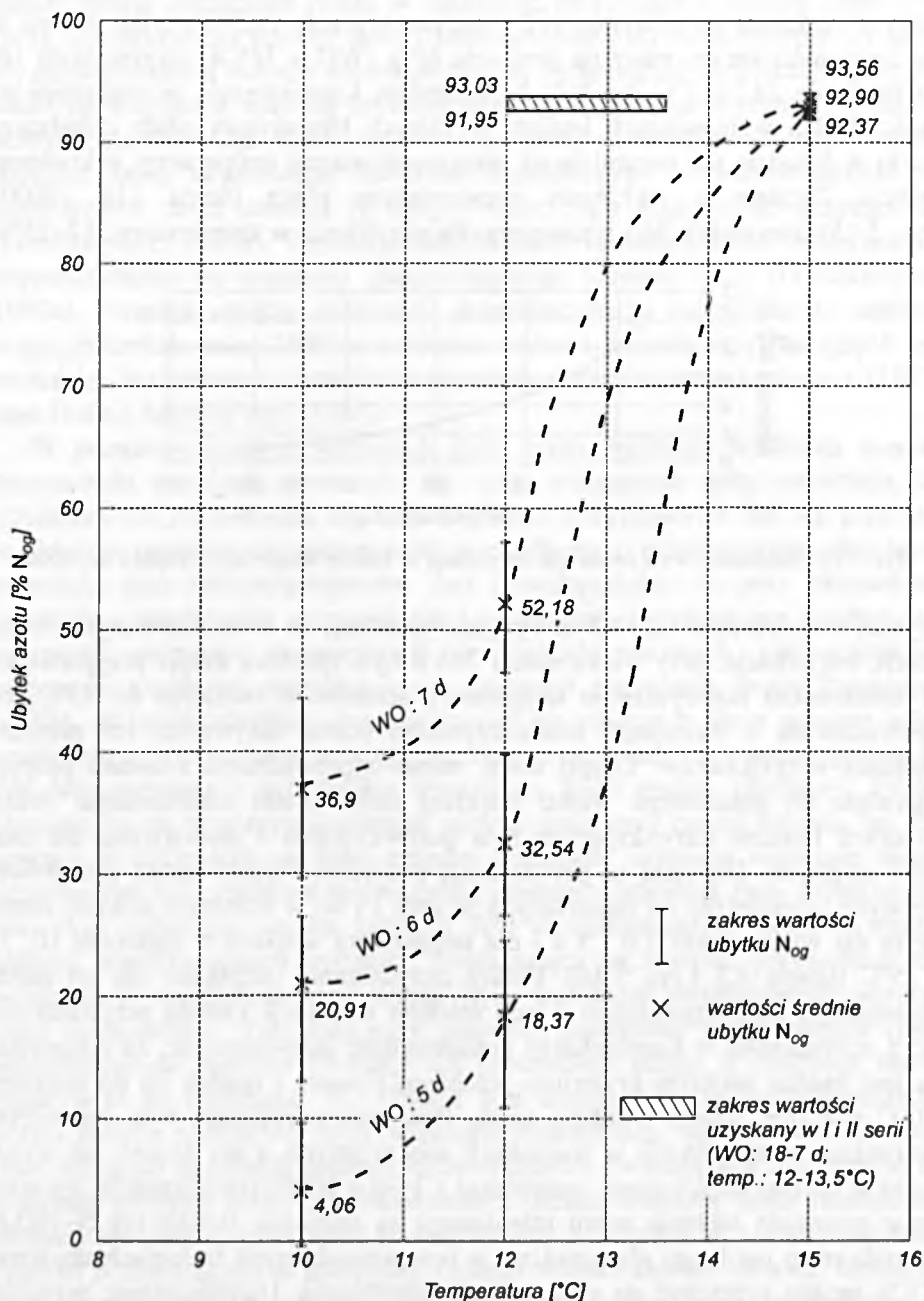
Podczas całego eksperymentu temperatura ścieków w reaktorze pozostawała w granicach $12\div 15^{\circ}\text{C}$. W całej serii I oraz serii II, dla zawartości suchej masy w reaktorze na poziomie 112 g nie przekraczała $13,5^{\circ}\text{C}$ i tylko w serii II dla zawartości suchej masy na poziomie 69 g ($\text{WO} = 7\div 5$ d) utrzymywała się na poziomie $14,5\div 15^{\circ}\text{C}$, co było bezpośrednią konsekwencją prowadzenia tej części badań w miesiącach letnich, w których temperatura wody chłodzącej ścieki w układzie nie pozwalała na osiągnięcie niższej temperatury w komorze reakcji. Zgodnie z wykresem opracowanym przez Heada i in. (2000) (rys. 5.15) minimalny WO wymagany dla nitryfikacji w temperaturze $12\div 15^{\circ}\text{C}$



Rys. 5.15. Minimalny wiek osadu dla nitryfikacji w funkcji temperatury (Head i in., 2000)

wynosi odpowiednio $6,5\div 4,5$ d. Przyjęto hipotezę, że w analizowanych badaniach, nitryfikacja, przy wieku osadu $7\div 5$ d była możliwa dzięki przypadkowo wymuszonemu podwyższeniu temperatury ścieków w reaktorze do 15°C , co spowodowało w biocenozie osadu czynnego wzrost aktywności lub przyrost biomasy nitryfikatorów. Dzięki temu, mimo odprowadzania z układu proporcjonalnie do obniżonego wieku większej ilości osadu nadmiernego, liczba komórek bakterii nitryfikujących była porównywalna z analogiczną dla osadów starszych. Hipotezę tę potwierdzają pośrednio wyniki badań przeprowadzonych (niezależnie od omawianych tu serii I i II) w kolejnym sezonie zimowym dla wieku osadu 7,6 i 5 d i dla temperatury ścieków w reaktorze 10, 12 i 15°C (tabela 5.3 i rys. 5.16). Efekty oczyszczania (uzyskane dla tej samej technologii, porównywalnego składu ścieków surowych i osadu przywiezionego z oczyszczalni w Łomiankach) pokazują dość jednoznacznie, że temperatura jest bardzo istotnym kryterium przebiegu procesu i spadek jej do poziomu 10°C znacznie obniża redukcję azotu. Ponieważ nitryfikacja była pierwszym warunkiem denitryfikacji w warunkach anoksycznych, a ten proces, jak wykazano w dalszej części pracy, przebiegał z blisko 100% skutecznością, gwarantując pozostałe stężenie azotu utlenionego na poziomie $0\div 0,06$ mg $\text{N-NO}_x/\text{l}$, ubytek azotu ogólnego równoważny w przeprowadzonych badaniach ubytkowi TKN można przełożyć na efektywność nitryfikacji. Uwzględniając przedział wartości ubytku azotu $91,95\div 93,03\%$ uzyskany w badaniach I i II serii, na rys. 5.16 linią przerywaną zaznaczono najbardziej prawdopodobny hipotetyczny

przebieg redukcji stężenia azotu w zależności od temperatury. Rozbieżności w wartościach analizowanej funkcji uzyskane w badaniach I i II serii dla temperatury $12 \div 13,5^\circ\text{C}$ i $\text{WO} = 7$ d oraz w badaniach uzupełniających tylko dla temperatury 12°C i $\text{WO} = 7$ d świadczą o tym, że duży wpływ na efektywność



Rys. 5.16. Wpływ temperatury na efektywność usuwania azotu ze ścieków dla małych wartości wieku osadu

Tabela 5.3

Wpływ temperatury na jakość ścieków oczyszczonych przy małych wartościach wieku osadu czynnego

Wskaźnik	Temperatura 15°C					
	WO = 7 d		WO = 6 d		WO = 5 d	
	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ
ChZT [mg O ₂ /l]	532÷668	22,4÷26,9	660÷739	33,3÷38,8	752÷9230	63,1÷78,7
TKN [mg N/l]	67,4÷84,4	5,02÷5,31	69,0÷84,2	5,41÷6,82	67,3÷84,1	5,42÷6,83
N-NH ₄ [mg N/l]	35,6÷48,7	4,16÷5,21	35,1÷47,6	4,26÷5,63	35,2÷47,9	4,36÷5,01
P _{og} [mg P/l]	12,4÷18,7	0,61÷0,91	14,7÷18,3	0,53÷0,89	12,4÷18,5	0,55÷0,86
Wskaźnik	Temperatura 12°C					
	WO = 7 d		WO = 6 d		WO = 5 d	
	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ
ChZT [mg O ₂ /l]	574÷684	35,9÷58,2	668÷810	35,2÷69,4	772÷918	52,4÷78,1
TKN [mg N/l]	65,5÷85,7	35,1÷39,9	68,6÷83,7	50,4÷61,8	67,1÷86,1	59,8÷76,3
N-NH ₄ [mg N/l]	36,1÷49,1	4,22÷5,71	36,4÷49,4	18,1÷26,4	35,2÷51,3	29,9÷41,2
P _{og} [mg P/l]	13,1÷18,6	0,56÷0,87	12,8÷18,0	0,39÷0,58	13,7÷18,7	0,21÷0,51
Wskaźnik	Temperatura 10°C					
	WO = 7 d		WO = 6 d		WO = 5 d	
	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ	dopływ	odpływ
ChZT [mg O ₂ /l]	566÷671	33,2÷44,1	686÷796	42,8÷60,1	792÷921	41,8÷78,1
TKN [mg N/l]	66,9÷84,7	47,1÷59,2	66,8÷85,1	58,1÷72,8	68,3÷85,3	68,6÷84,1
N-NH ₄ [mg N/l]	37,1÷48,3	17,2÷23,1	36,9÷47,6	27,6÷35,8	34,6÷49,8	34,5÷50,1
P _{og} [mg P/l]	12,8÷18,2	0,08÷0,31	13,1÷18,0	0,21÷0,36	11,9÷18,7	0,05÷0,18

procesu nityfikacji ma wiek osadu, przy którym następuje wpracowywanie układu. Świadomie nie przeprowadzono krzywej przyporządkowanej $WO = 7$ d dokładnie przez zaznaczone pole odpowiadające wynikom I i II serii, uznając, że stopniowe obniżanie wieku osadu od 18 do 7 d w serii I i od 10 do 7 d w serii II stwarzało możliwość przystosowania się mikroorganizmów nityfikujących do zwiększającego się obciążenia osadu ładunkiem związków organicznych, czym można wytłumaczyć długotrwały brak pogarszania się efektów usuwania azotu (zatem wstępnie także nityfikacji) podczas całego eksperymentu. Według Rothman (2000) ryzyko utracenia nityfikacji istnieje przy bardzo szybkiej zmianie wieku osadu. Można więc sądzić, że jego powolne obniżanie nie będzie powodować istotnego pogorszenia efektu nityfikacji, na co wskazują uzyskane wyniki badań własnych.

Z rysunku 5.16 wynika, że redukcja stężenia azotu ogólnego na poziomie powyżej 90% jest możliwa dla temperatury ścieków 15°C oraz wieku osadu 5 d i więcej, zatem dla całego analizowanego w pracy przedziału. Badania dodatkowe prowadzone w układzie wpracowywanym przy $WO = 7$ d wykazały, że spadek temperatury do 12°C znacznie obniża efektywność procesu, przy temperaturze zaś na poziomie 10°C można mówić o wyraźnym zanikaniu nityfikacji dla osadu młodszego od 5 d i bardzo niskim jej zakresie (średnio 37%) dla $WO = 7$ d. Uzyskane wyniki pozostają w dużej zgodności z wykresem Heada i in. (2000). W analizowanym eksperymencie wysoką skuteczność usuwania azotu w obu seriach badań, przy szerokim przedziale zmienności wieku osadu $18 \div 5$ d, należy przypisać wpracowywaniu układu przy większych wartościach WO i podwyższeniu temperatury w reaktorze do 15°C dla WO poniżej 7 d.

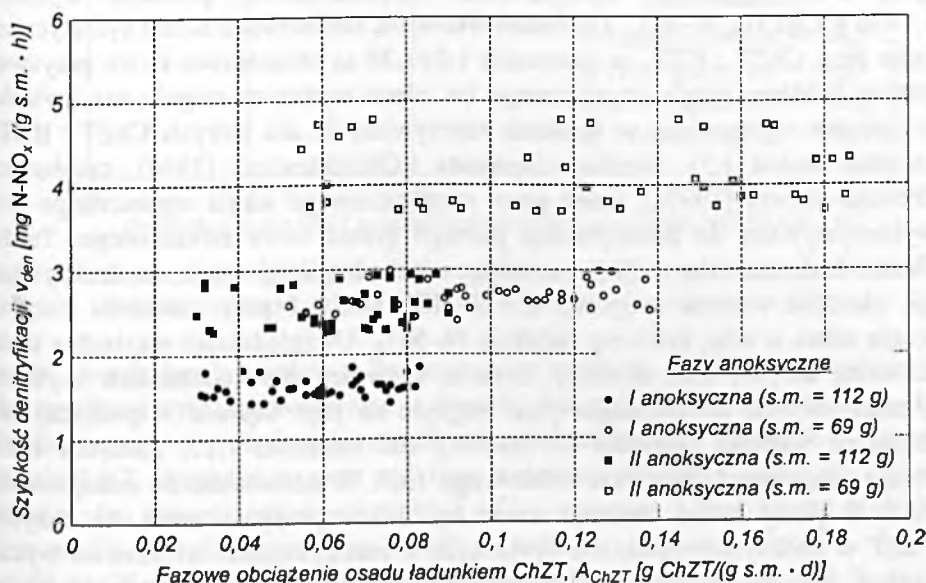
Ostatnio publikowane dane potwierdzają, że wysoko sprawna nityfikacja może zachodzić przy wieku osadu nawet poniżej 5 d (Rothman, 2000). Autorka opisuje badania nad nityfikacją prowadzone w oczyszczalni Bromma w Sztokholmie, gdzie WO był utrzymywany poniżej 5 d, w celu ograniczenia ilości bakterii nitkowatych wzrastających przy niskim obciążeniu osadu (BZT_5 oczyszczanych ścieków wynosiło $150 \text{ mg O}_2/\text{l}$). Bez względu na temperaturę w zakresie $10 \div 19^{\circ}\text{C}$ uzyskiwano efekt nityfikacji mierzony stężeniem w odpływie $1 \div 2 \text{ mg N-NH}_4/\text{l}$. Tak więc dla temperatury w przedziale $10 \div 15^{\circ}\text{C}$ wiek osadu był znacznie niższy od opisywanego przez Heada i in. (2000) jako poziom limitujący dla nityfikacji. Rothman nie wyklucza jednak, że jedną z przyczyn umożliwiających tak duże obniżenie WO było prowadzenie procesu przy podwyższonym stężeniu tlenu w reaktorze ($3 \div 4 \text{ mg O}_2/\text{l}$).

5.2.7. Szybkość i wydajność denityfikacji w funkcji warunków tlenowych w reaktorze. Wpływ fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT i ładunkiem azotu utlenionego

Denityfikacja ścieków, jak wykazano w rozdz. 5.2.3, przebiegała, z wyłączeniem czasu dekantacji i przestoju, we wszystkich fazach cyklu oczyszczania. Zgodnie z danymi w tabeli 5.2 szybkość i wydajność procesu przyjmowały

różne wartości w zależności od warunków tlenowych i zawartości suchej masy w reaktorze oraz czasu trwania fazy. Zakresy największych szybkości wyznaczono dla faz anoksydacyjnych, w których proces prowadzony był, jak ustalono w przeprowadzonej dyskusji przemian azotu, w drodze heterotroficznej denitryfikacji klasycznej, wspomaganej prawdopodobnie udziałem wyspecjalizowanej grupy bakterii akumulujących polifosforany i wykorzystujących azotany jako akceptory elektronów. W fazach tych, bez mała całkowitej redukcji ulegał obecny w reaktorze azot utleniony, będący sumą ładunku pozostającego po poprzedniej fazie tlenowej i ładunku wytworzonego wskutek nitrifikacji w analizowanym podcyklu. Szybkość denitryfikacji w fazach anoksydacyjnych z dawkowaniem ścieków była większa od szybkości nitrifikacji w poprzedzających je fazach tlenowych (tabela 5.2), czego następstwem był odpowiednio krótszy czas ich trwania, oceniany na podstawie przebiegu zmian potencjału redoks. Wydajność denitryfikacji przyjmowała tu wartości mniejsze od wydajności nitrifikacji w fazie tlenowej, w której denitryfikacji ulegała tylko część zawartego w ściekach ładunku azotu utlenionego, zawsze dużo większa od przyrostu ładunku $N-NO_x$ wynikającego z utleniania jonu amonowego w fazie anoksydacyjnej.

Szybkość denitryfikacji w I fazie anoksydacyjnej mieściła się w zakresie $2,51 \div 2,99 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ dla s.m. 69 g i $1,54 \div 1,85 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ dla s.m. 112 g, a wydajność odpowiednio $4,39 \div 6,73 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{d})$ i $2,31 \div 4,16 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{d})$. W II fazie anoksydacyjnej szybkość procesu była większa i zawierała się w przedziałach odpowiednio dla s.m. 69 i 112 g: $3,75 \div 4,84 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ i $2,31 \div 2,94 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$, wydajność

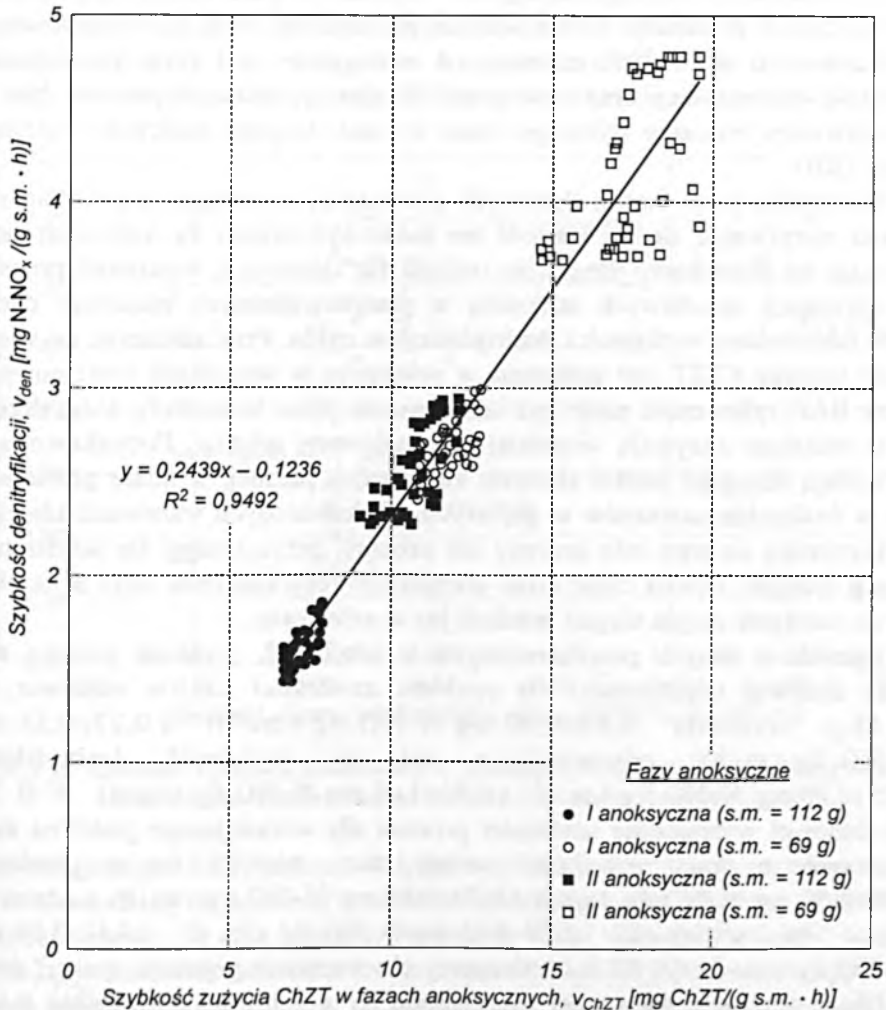


Rys. 5.17. Zależność szybkości denitryfikacji w fazach anoksydacyjnych z dawkowaniem ścieków od fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT, dla zawartości suchej masy 69 i 112 g

zaś stosownie dla niższego i wyższego poziomu zawartości biomasy w reaktorze: $8,44 \div 14,52 \text{ mg N-NO}_x/(\text{g s.m.} \cdot \text{d})$ i $5,20 \div 8,82 \text{ mg N-NO}_x/(\text{g s.m.} \cdot \text{d})$. Wbrew przypuszczeniom, szybkość denitryfikacji w analizowanym układzie technologicznym nie zależała od średniego fazowego obciążenia osadu ładunkiem związków organicznych (rys. 5.17). Należy sądzić, że czas przetrzymania i wysokość obciążenia osadu w selektorze były zawsze wystarczające do zakumulowania przez heterotrofy proporcjonalnego do części zredukowanego przez nie ładunku azotu utlenionego, bowiem jak wykazano na rys. 5.18, szybkość procesu była funkcją liniową szybkości zużycia ChZT. Wartość stosunku $\Delta \text{ChZT} : \Delta \text{N-NO}_x$, równoważna stosunkowi szybkości usuwania substratu organicznego do szybkości denitryfikacji, w fazach anoksycznych analizowanych cykli wynosiła $3,70 \div 5,06$. Współczynnik kierunkowy prostej na rys. 5.18 równy jest 0,2439, zatem dla całości przeprowadzonych badań można przyjąć, że wartość $\Delta \text{ChZT} : \Delta \text{N-NO}_x$ na poziomie średnio 4,1 w każdym z niedotlenionych podcykli była wystarczająca dla uzyskania blisko 100% redukcji ładunku azotu utlenionego.

W literaturze podawane są bardzo zróżnicowane wartości zapotrzebowania węgla dla procesu denitryfikacji w warunkach anoksycznych. Norkis i in. (1979) udokumentowali, że całkowita denitryfikacja jest możliwa, gdy stosunek związków organicznych do azotu amonowego wynosi $2,3 \text{ g BZT}_5/\text{g N-NO}_x$. Jank (1985), uznając za wartość stechiometryczną $3 \div 4 \text{ g ChZT/g N-NO}_x$, sugeruje dla ścieków miejskich poziom $9 \text{ g ChZT/g N-NO}_x$. Henze (1991) określa granice $5\text{--}10 \text{ g ChZT/g N-NO}_x$, Wanner (1994) zaś podaje $8 \text{ g ChZT/g N-NO}_x$. Według wytycznych ATV-A131P wymagana wartość (przy dość wysokim współczynniku bezpieczeństwa) powinna wynosić $7,1 \div 20 \text{ g ChZT/g N-NO}_3$. Do badań własnych zastosowano ścieki syntetyczne, które przy $\text{ChZT} : \text{BZT}_5$ w granicach $1,2 \div 1,35$ są stosunkowo łatwo przyswajalnym źródłem węgla organicznego (w nieco wyższym stopniu niż związki organiczne występujące w ściekach rzeczywistych, dla których $\text{ChZT} : \text{BZT}_5$ oscyluje wokół 1,5). Według Caponetta i Oleszkiewicza (1994), cytując za Oleszkiewiczem (1997a), jeden gram rozpuszczonego węgla organicznego jest wykorzystywany do denitryfikacji jednego grama azotu azotanowego. Także Grabińska-Łoniewska (1990), oceniając niezbędną ilość węgla do denitryfikacji, określiła wartość proporcji $\text{C} : \text{N-NO}_3$ bliską 1 przy założeniu zużycia węgla netto, a więc tylko na redukcję N-NO_3 . Uwzględniając niezbędną ilość substratu do przyrostu biomasy, autorka w swoich doświadczeniach uzyskiwała w zależności od źródła węgla (bez względu na jego stężenie w podłożu) następujące wartości stosunku $\text{C} : \text{N-NO}_3$: dla metanolu 1,17, glicerolu 1,02, kwasu octowego 1,26, kwasu mlekowego 1,67. W odniesieniu do relacjonowanych w pracy badań zasadne może być także przypuszczenie, że zużycie ChZT w anoksycznych fazach cyklu było w rzeczywistości większe od wykazanego. Przy takim założeniu, początkowo nierozpuszczalne (zatem niewykrywalne w próbach sączonych) produkty lizy komórek powstające w układzie przy niskim obciążeniu osadu po fazie tlenowej, z pewnym opóźnieniem

czasowym ulegały przekształceniu do substancji łatwo przyswajalnych i jako takie były wykorzystywane w fazach anoksycznych przez denitryfikatory.



Rys. 5.18. Szybkość denitryfikacji w fazach anoksycznych cyklu z dawkowaniem ścieków w funkcji szybkości zużycia ChZT, dla zawartości suchej masy 69 i 112 g

W fazach beztlenowych z dawkowaniem ścieków, szybkość i wydajność denitryfikacji były porównywalne z wartościami analogicznych parametrów dla przebiegającej w tych fazach nitrifikacji powierzchniowej. Zgodnie z danymi w tabeli 5.2, szybkość procesu w I fazie anaerobowej odpowiednio dla zawartości suchej masy w urządzeniu 69 g i 112 g wynosiła $0,51 \pm 0,69$ mg N-NO_x/(g.s.m.·h) i $0,31 \pm 0,42$ mg N-NO_x/(g.s.m.·h), a wydajność: $1,15 \pm 1,91$ mg N-NO_x/(g.s.m.·d) i $0,70 \pm 1,26$ mg N-NO_x/(g.s.m.·d). W II fazie beztlenowej denitryfikacja przebiegała z szybkością $0,34 \pm 0,45$ mg N-NO_x/(g.s.m.·h) dla mniejszych zawartości suchej masy w reaktorze i $0,21 \pm$

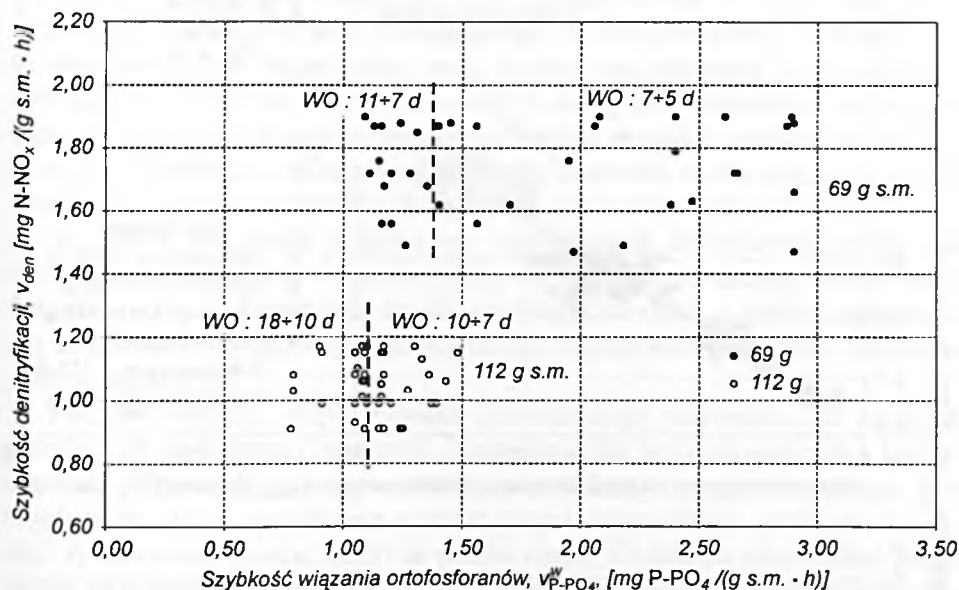
$\div 0,28$ mg N-NO_x/(g s.m.·h) dla suchej masy rzędu 112 g, co równoznaczne było z wydajnością dobową odpowiednio $0,51 \div 0,68$ mg N-NO_x/(g s.m.·d) i $0,31 \div 0,42$ mg N-NO_x/(g s.m.·d). Jak wynika z porównania uzyskanych w obu fazach poziomów analizowanych parametrów, w II fazie beztlenowej wyznaczono o około 30% mniejszą od analogicznej w I fazie anaerobowej szybkość denitryfikacji oraz średnio o 65% niższą wydajność procesu. Jest to konsekwencją znacznie krótszego czasu trwania drugiego podcyklu beztlenowego (IIB).

Denitryfikacja w fazach tlenowych przebiegała z mniejszą szybkością niż proces nityfikacji, ale jej wartość nie może być uznana za mało znaczącą. Z uwagi na stosunkowo długi czas trwania faz tlenowych, wydajność procesu w warunkach aerobowych stanowiła w przeprowadzonych badaniach około 30% sumarycznej wydajności denitryfikacji w cyklu. Przy założeniu, że większość ładunku ChZT jest pobierana w selektorze w warunkach beztlenowych przez BAP, tylko część może być adsorbowana przez heterotrofy, które dopiero w reaktorze zużywają wcześniej zakumulowany substrat. Początkowo wykorzystują tlen jako ostatni akceptor elektronów, później, w miarę powstawania w środowisku azotanów w głębszych, niedotlenionych warstwach kłaczka, wykorzystują do tego celu azotyny lub azotany, przyczyniając się do denitryfikacji ścieków. Pewna część azotu utlenionego recyrkulowana wraz ze ściekami do selektora mogła ulegać redukcji już w selektorze.

Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 5.2, szybkość procesu w I fazie tlenowej odpowiednio dla poziomu zawartości s.m. w reaktorze 69 i 112 g wynosiła $0,45 \div 0,90$ mg N-NO_x/(g s.m.·h) i $0,27 \div 0,55$ mg N-NO_x/(g s.m.·h), odpowiadająca zaś jej wydajność denitryfikacji $1,35 \div 3,38$ mg N-NO_x/(g s.m.·d) i $0,81 \div 1,65$ mg N-NO_x/(g s.m.·d). W II fazie tlenowej wyznaczone szybkości procesu dla wzrastającego poziomu analizowanej w pracy zawartości suchej masy mieściły się w granicach $1,30 \div 1,59$ mg N-NO_x/(g s.m.·h) i $0,77 \div 0,98$ mg N-NO_x/(g s.m.·h), a odpowiadające im wydajności $5,89 \div 8,35$ mg N-NO_x/(g s.m.·d) i $3,47 \div 5,88$ mg N-NO_x/(g s.m.·d). W III fazie tlenowej obserwowana szybkość reakcji denitryfikacji wynosiła dla suchej masy osadu 69 g i 112 g odpowiednio $0,19 \div 0,25$ mg N-NO_x/(g s.m.·h) i $0,12 \div 0,15$ mg N-NO_x/(g s.m.·h), natomiast wydajność z uwagi na krótki czas trwania tego ostatniego podcyklu z napowietrzaniem jedynie $0,29 \div 0,38$ mg N-NO_x/(g s.m.·d) i $0,09 \div 0,23$ mg N-NO_x/(g s.m.·d).

W początkowym okresie fazy sedimentacji (w obecności azotu utlenionego, przy braku dopływu ścieków i tlenu) w reaktorze obserwowano denitryfikację, mimo że mikroorganizmy nie wykorzystywały dostępnego ChZT ($v_{\text{ChZT}} = 0$). Sformułowano hipotezę, że obecność azotanów powodowała uaktywnienie bakterii akumulujących polifosforany z wykorzystaniem jonów NO₃⁻ jako akceptora elektronów, czemu towarzyszył oznaczany spadek stężenia azotu utlenionego. Oczekiwano istnienia proporcjonalnej zależności między szybkością denitryfikacji a szybkością obserwowanego wiązania ortofosforanów. Rozkład punktów przedstawiony na rys. 5.19 nie potwierdził bezpośrednio

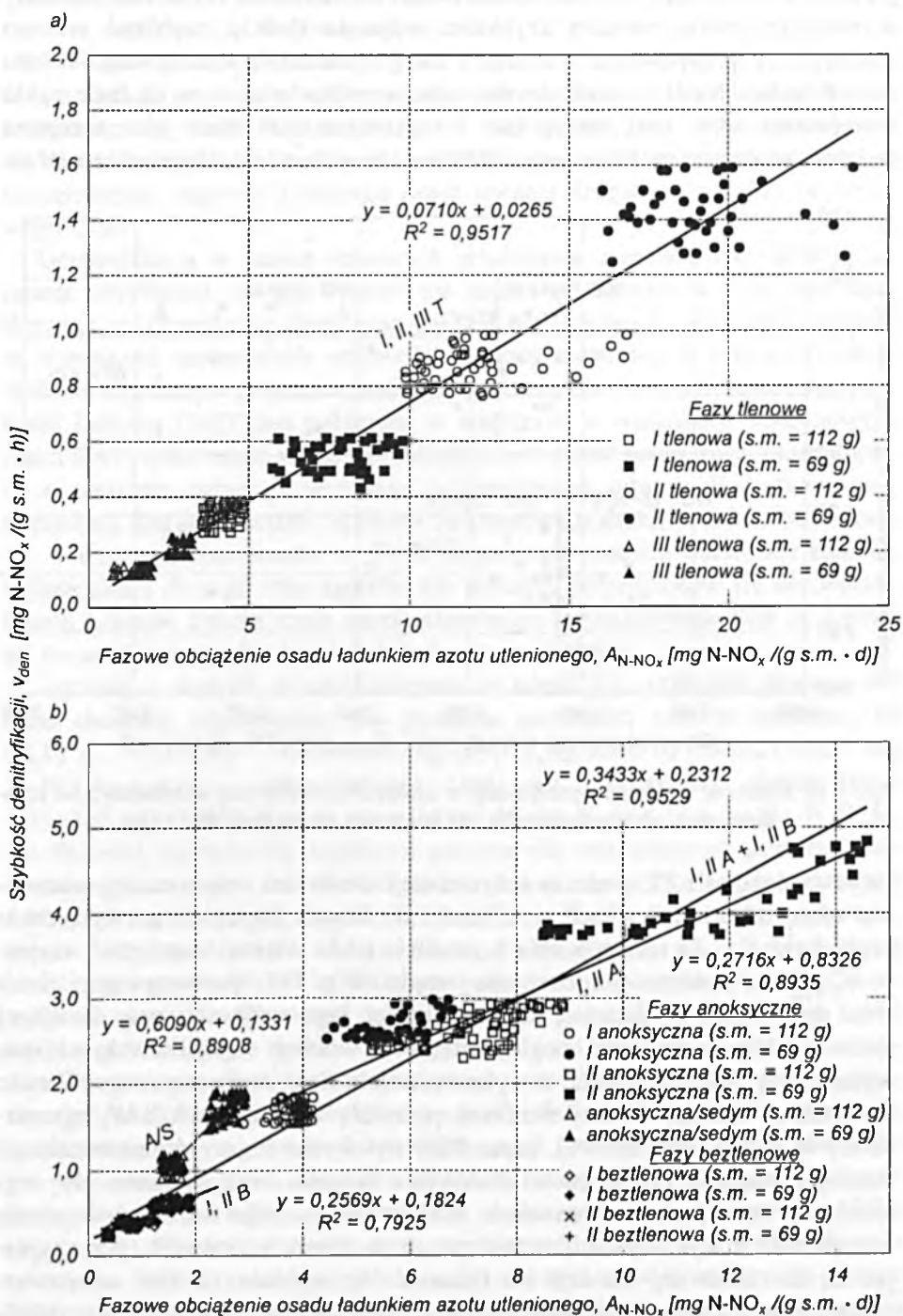
przyjętego założenia. Dla obu analizowanych poziomów zawartości biomasy w reaktorze, mimo rosnącej szybkości wiązania $P-PO_4$, szybkość procesu denitryfikacji przyjmowała wartości z całego przedziału oznaczonego w obu seriach badań. Należy sądzić, że akumulacja polifosforanów w tej fazie cyklu następowała także inną drogą, tzn. z wykorzystaniem tlenu jako akceptora elektronów, co jest możliwe przy założeniu, że wobec braku mieszania i łatwo



Rys. 5.19. Zależność szybkości denitryfikacji w anoksycznej części fazy sedimentacji od szybkości wiązania ortofosforanów, dla zawartości suchej masy 69 i 112 g

przyswajalnego ChZT, podczas sedimentacji osadu tlen rozpuszczony pozostawał nieco dłużej w ściekach w stosunku do innych faz cyklu po wyłączeniu napowietrzania. Za taką hipotezą przemawia także większa rozpiętość wartości $v_{P-PO_4}^w$ dla zawartości suchej masy rzędu 69 g. Przy porównywalnej ilości tlenu pozostałego po ostatniej fazie aerobowej, jego zużywanie przy mniejszej ilości biomasy w reaktorze mogło następować wolniej, co skutkowało większą wydajnością wiązania $P-PO_4$ z wykorzystaniem tlenu rozpuszczonego. Wobec stosunkowo krótkiej III fazy tlenowej, pozostały w komórkach BAP, zgromadzony w II fazie beztlenowej, zapas PHB był wystarczający do ewentualnego dalszego wiązania obecnego w środowisku ładunku ortofosforanów. Po wyczerpaniu tlenu podczas klarowania ścieków, akumulacja fosforu w biomase następowała z wykorzystaniem dostępnych w ściekach azotanów, przyczyniając się do całkowitej redukcji ich ładunku. Nie wyklucza to tym samym istnienia proporcjonalnej zależności między szybkością denitryfikacji a szybkością wiązania $P-PO_4$, które następowało dzięki zużyciu NO_3^- .

Uzyskane wartości szybkości procesu w anoksycznej części fazy sedimentacji (S/A) były mniejsze od analogicznych, oznaczonych w fazach niedotlenionych



Rys. 5.20. Szybkość denitryfikacji w funkcji fazowego obciążenia osadu czynnego ładunkiem azotu utlenionego: a) fazy tlenowe, b) fazy anoksydacyjne i beztlenowe

z dawkowaniem ścieków i wynosiły odpowiednio dla zawartości suchej masy w reaktorze 69 i 112g: $1,47 \div 1,94 \text{ mg N-NO}_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ i $0,91 \div 1,17 \text{ mg N-NO}_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$, odpowiadające zaś im wydajności denitryfikacji mieściły się w stosunkowo wąskim przedziale $2,21 \div 2,91 \text{ mg N-NO}_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{d})$ i $1,37 \div 1,76 \text{ mg N-NO}_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{d})$.

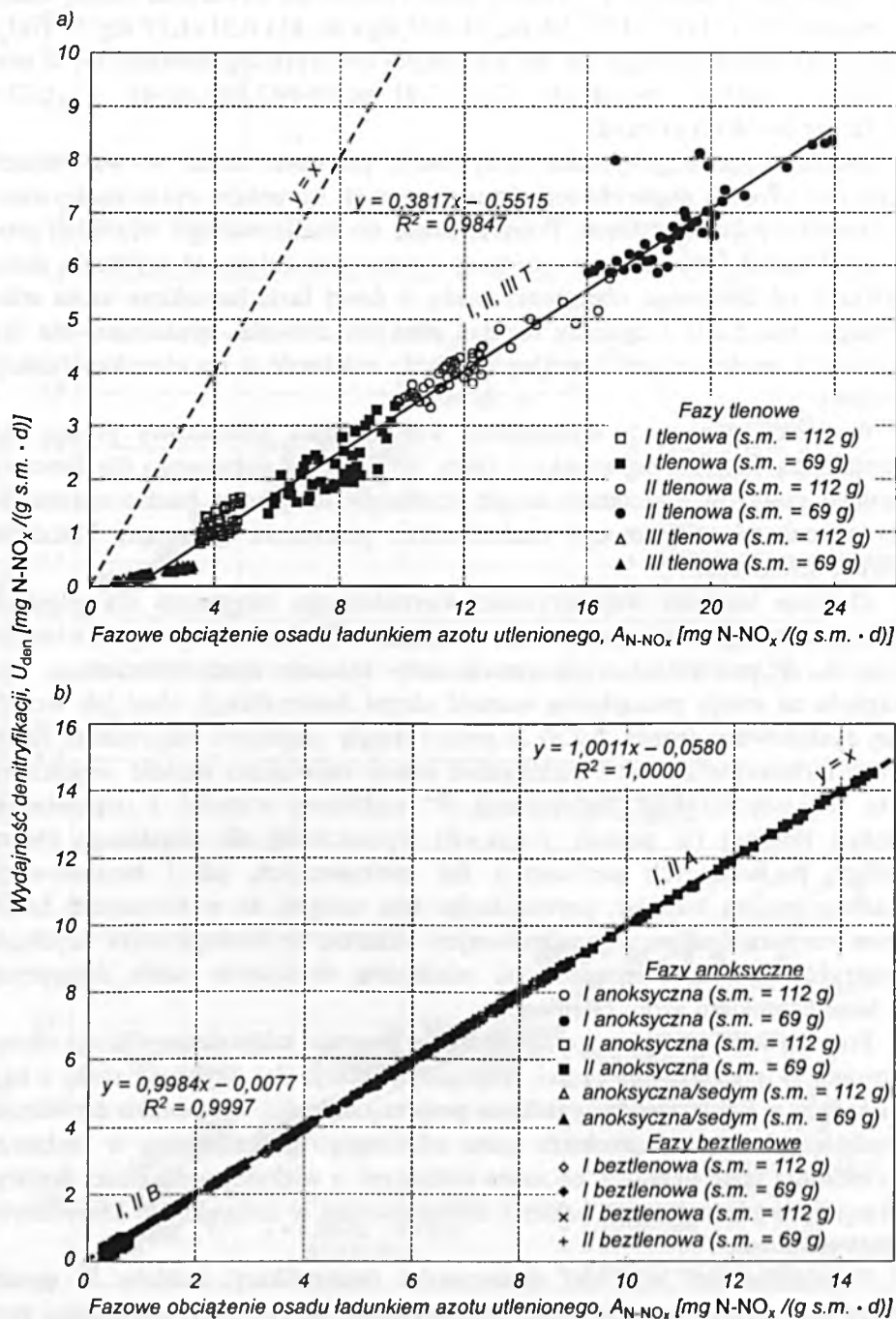
Podobnie jak w przypadku nitryfikacji, przyczyn różnic w wartościach szybkości procesu denitryfikacji dla tych samych warunków cyklu upatrywano w czynniku pozabiotycznym. Przez analogię do analizowanego wcześniej procesu utleniania jonu amonowego, tutaj wyznaczono zależność szybkości denitryfikacji od dobowego obciążenia osadu w danej fazie ładunkiem azotu utlenionego (rys. 5.20). Uzyskany rozkład punktów dowodzi, niezależnie dla faz tlenowych, anoksycznych i beztlenowych, że zależność ta ma charakter funkcji liniowej.

W fazach tlenowych wyznaczony współczynnik kierunkowy prostej ma najmniejszą wartość, co wynika z faktu, że redukcja dostępnego dla biomasy ładunku azotynów i azotanów mogła przebiegać tu tylko w bardzo ograniczonej warunkami miejscowego niedotlenienia przestrzeni (wewnątrz kłaczków lub/i w selektorze).

Zbliżone wartości współczynnika kierunkowego otrzymano dla prostych opisujących analizowaną zależność, niezależnie dla faz anoksycznych i beztlenowych. W podcyklach tych prawie cały ładunek azotu utlenionego bez względu na swoją początkową wartość ulegał denitryfikacji, choć jak wcześniej dyskutowano (rozdz. 5.2.3) za proces mogły częściowo odpowiadać różne grupy mikroorganizmów. Paradoksalnie jednak największa wartość współczynnika a i współczynnik determinacji R^2 najbliższy wartości 1 odpowiadają funkcji liniowej (w postaci $y = ax + b$) wyznaczonej dla wspólnego zbioru danych pochodzących zarówno z faz anoksycznych, jak i beztlenowych z dawkowaniem ścieków, potwierdzając tym samym, że w warunkach braku tlenu rozpuszczonego w analizowanym układzie technologicznym szybkość denitryfikacji była determinowana wielkością obciążenia osadu dostępnym w fazie ładunkiem azotu utlenionego.

Prawdziwości powyższego stwierdzenia dowodzi także denitryfikacja obserwowana w początkowej części fazy sedymentacji. Jej szybkość rosła z największym w cyklu współczynnikiem proporcjonalności w stosunku do wartości obciążenia osadu ładunkiem azotu utlenionego pozostającego w reaktorze po ostatniej fazie tlenowej, co może świadczyć o większej wydajności denitryfikacji prowadzonej przez bakterie defosfatacyjne w stosunku do klasycznych denitryfikatorów.

Potwierdzeniem wysokiej skuteczności denitryfikacji ścieków w fazach cyklu bez aeracji jest zależność przedstawiona na rys. 5.21, obrazująca proporcjonalnie rosnącą ($y = 1,0011x - 0,0580$) wydajność procesu w funkcji fazowego obciążenia osadu ładunkiem azotu utlenionego. Współczynnik kierunkowy prostej równy wartości bliskiej 1 uzyskano zarówno dla faz anoksycznych, jak i beztlenowych, mimo że proces w zależności od warunków tlenowych



Rys. 5.21. Wydajność denitryfikacji w funkcji fazowego obciążenia osadu ładunkiem azotu utlenionego: a) fazy tlenowe, b) fazy anoksydacyjne i beztlenowe z dawkowaniem ścieków

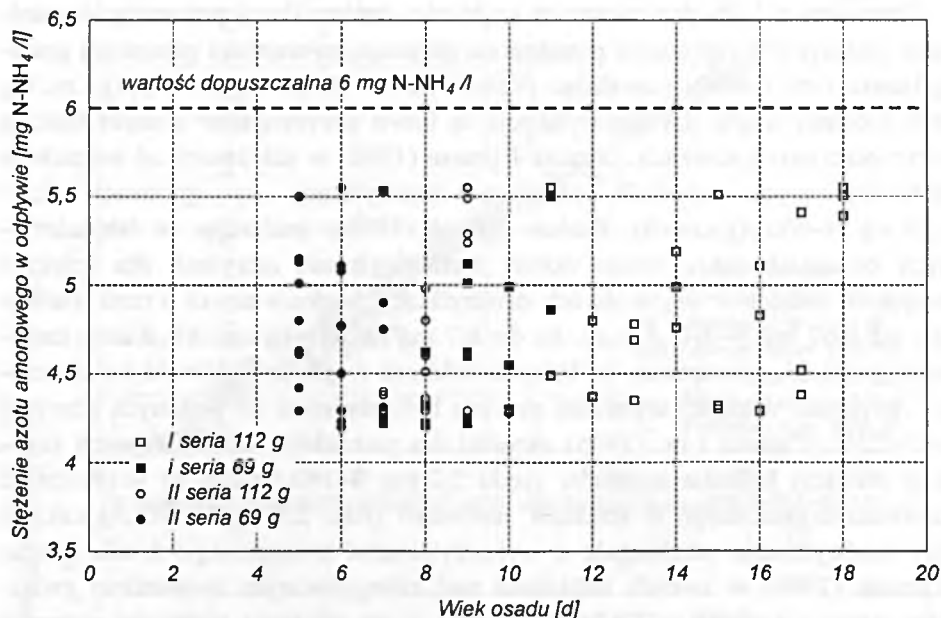
w wymienionych podcyklach miał inny zakres i prowadzony był, jak to wynika z dyskusji (rozdz. 5.2.3) przez inne grupy mikroorganizmów. W fazach tlenowych wydajność procesu stanowiła jedynie 38% fazowego obciążenia osadu ładunkiem $N-NO_x$, co jest zrozumiałe z uwagi na znaczące ograniczenie przebiegu denitryfikacji do wnętrza kłaczków lub/i selektora.

Uzyskane w badaniach wartości szybkości denitryfikacji pozostają w granicach podanych w literaturze przedmiotu. Największe wartości parametru podają Henze i in. (1994), określając poziom nawet $10 \div 20 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$, jeśli źródłem węgla dla denitryfikacji są łatwo przyswajalne związki obecne w oczyszczanych ściekach. Izaacks i Henze (1995) w zależności od warunków technologicznych uzyskali szybkość denitryfikacji w granicach $2,1 \div 2,8 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$. Barker i Dold (1996), analizując w laboratoryjnych badaniach także różne układy technologiczne, otrzymali dla ścieków miejskich różnice w szybkościach denitryfikacji większe nawet o rząd wielkości, od $0,62 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ do $6,7 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$. Kiedy zastosowano ścieki syntetyczne, w których źródłem węgla był głównie kwas octowy, uzyskane wartości szybkości procesu były mniejsze od podanych powyżej o $19 \div 25\%$. Carucci i in. (1996) określili dla warunków laboratoryjnych szybkość redukcji ładunku azotanów rzędu $5,2 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ w obecności substratu organicznego w ściekach, natomiast tylko $2,9 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$, gdy denitryfikacja przebiegała z wykorzystaniem endogenego źródła węgla. Klimiuk (1998) w swoich badaniach nad zintegrowanym usuwaniem związków azotu i fosforu w SBR wyznaczyła dużo mniejsze szybkości procesu, odpowiednio w przypadku obecności substancji nieprzesączalnych i w warunkach endogennych: $0,73 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ i $0,53 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$. Także w reaktorze periodycznym, Gerber (1986, 1987) uzyskał szybkość denitryfikacji w przedziale $0,61 \div 2,51 \text{ mg } N-NO_3 / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ w zależności od źródła związków organicznych. Wartości największe odpowiadały zastosowaniu jako substratu dla bakterii denitryfikacyjnych kwasu octowego, mniejsze gdy źródłem węgla była glukoza lub metanol.

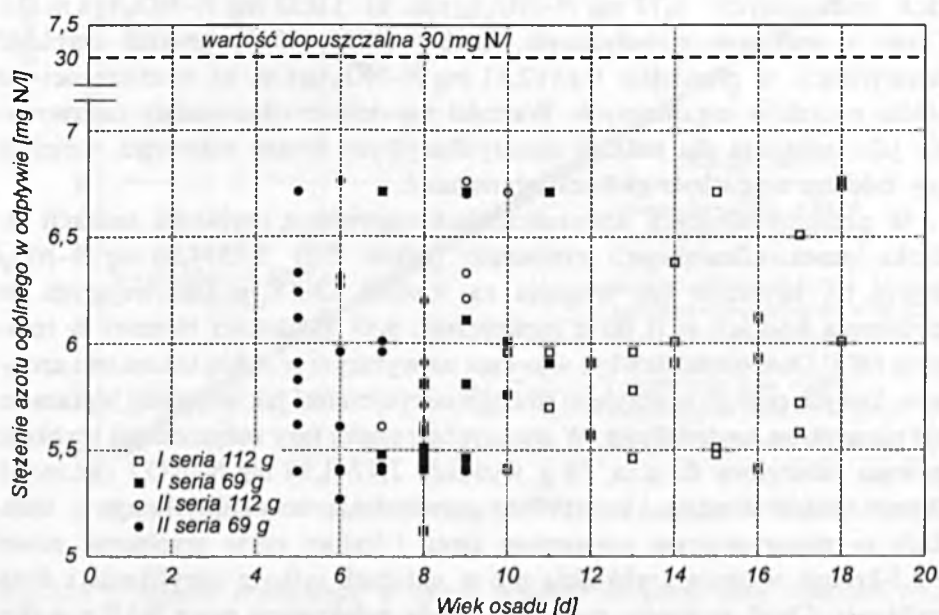
W przeprowadzonych doświadczeniach największe szybkości redukcji ładunku azotu utlenionego, wynoszące (tabela 5.2) $3,75 \div 4,84 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$, uzyskano bez względu na wartość ChZT w dopływających do urządzenia ściekach w II fazie anoksydacyjnej, przy zawartości biomasy w reaktorze 69 g. Osad obciążony był wówczas najwyższym w cyklu ładunkiem azotanów, których poziom w przyjętej strategii oczyszczania, jak wcześniej wykazano, był parametrem kryterialnym. W anoksydacyjnej części fazy sedimentacji szybkość procesu odniesiona do s.m. 69 g wynosiła $1,47 \div 1,94 \text{ mg } N-NO_x / (\text{g s.m.} \cdot \text{h})$. Wyniki badań Wentzla i in. (1991b) potwierdzają, że denitryfikacja w układach ze zintegrowanym usuwaniem azotu i fosforu może przebiegać nawet z 2,5-krotnie większą szybkością niż w układach tylko z nitrifikacją i denitryfikacją. Część azotanów może być wtedy redukowana przez BAP z wykorzystaniem kwasu poli- β -hydroksymasłowego (Kerm-Jespersen i Henze, 1993).

5.2.8. Stężenia związków azotu w ściekach oczyszczonych

Ostateczny efekt denitryfikacji ścieków oceniono na podstawie stężeń w odpływie azotu amonowego i azotu ogólnego, odnosząc je do wieku osadu czynnego (odpowiednio rys. 5.22 i 5.23). W analizie pominięto wartości stężenia

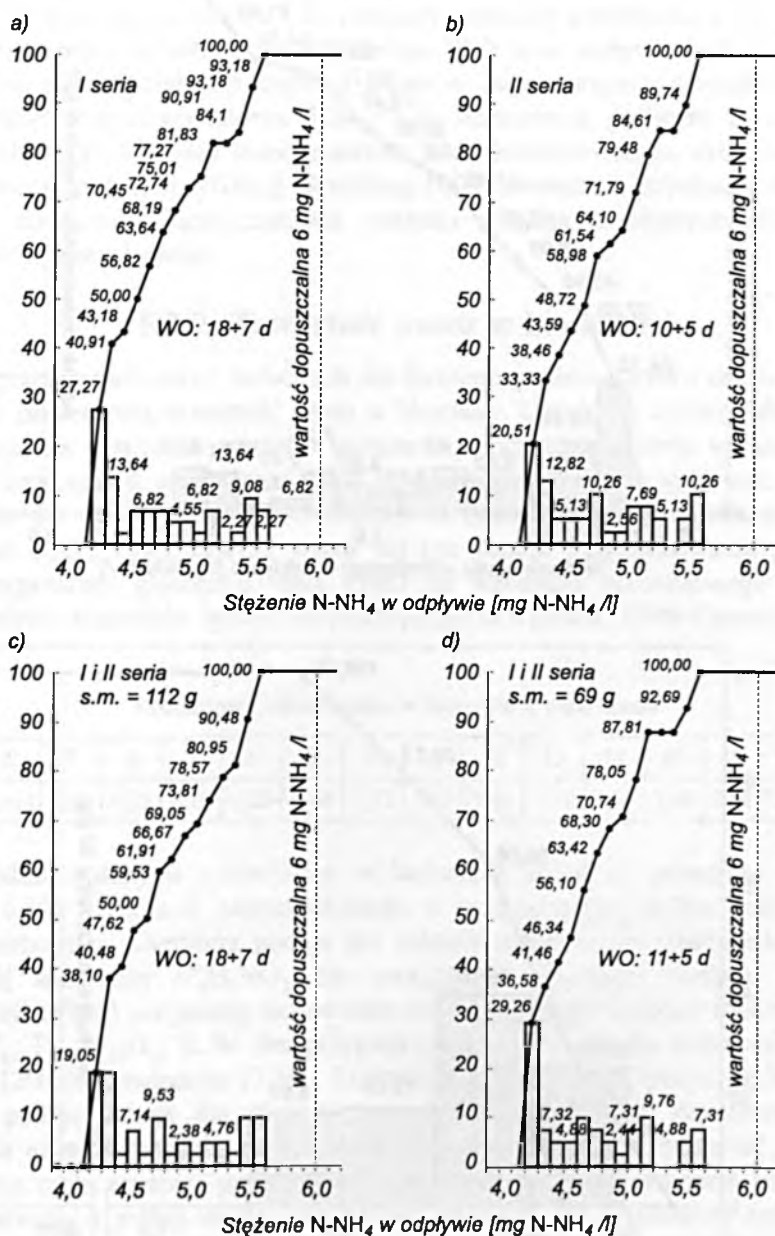


Rys. 5.22. Stężenie azotu amonowego w odpływie z reaktora w funkcji wieku osadu

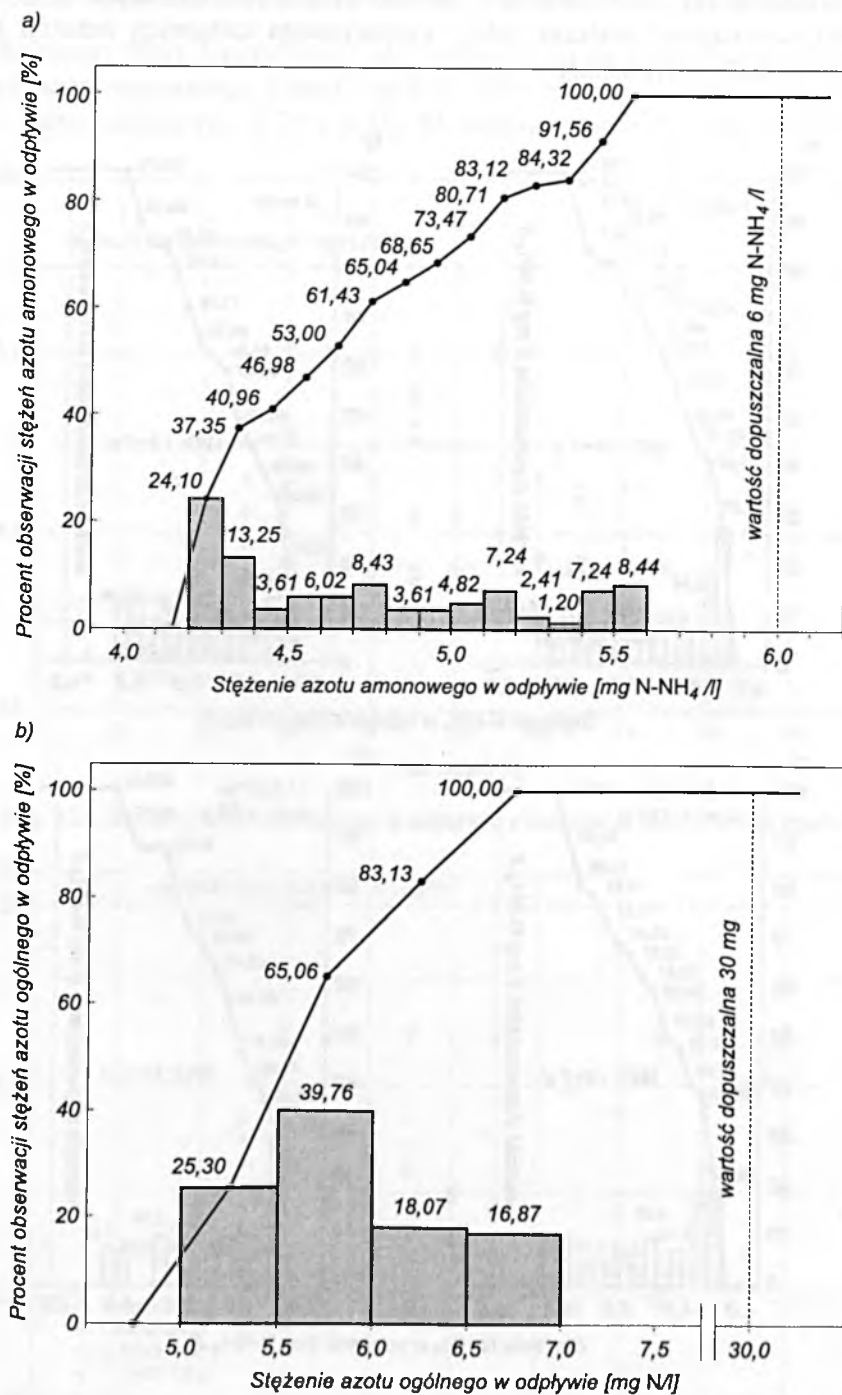


Rys. 5.23. Stężenie azotu ogólnego w odpływie z reaktora w funkcji wieku osadu

azotu azotanowego, także objętego obowiązującym Rozporządzeniem (1991), z uwagi na osiąganie podczas całego eksperymentu całkowitej redukcji jego ładunku w fazie sedimentacji.



Rys. 5.24. Histogram i dystrybuanta stężenia azotu amonowego w odpływie: a) I seria badań, b) II seria badań, c) zawartość s.m. w reaktorze 112 g (I i II seria), d) zawartość s.m. w reaktorze 69 g (I i II seria)



Rys. 5.25. Histogram i dystrybuanta stężeń: a) azotu amonowego, b) azotu ogólnego w odpływie dla całości badań monitoringowych

W badaniach, bez względu na wiek osadu w przedziale $18 \div 5$ d, uzyskano stosunkowo wąskie zakresy analizowanych stężeń w ściekach oczyszczonych wynoszące w przypadku azotu amonowego $4,20 \div 5,55$ mg N-NH₄/l, w przypadku zaś azotu ogólnego (tu równoważnego azotowi Kjeldahla) $5,12 \div 6,76$ mg N/l. Przedstawione na rys. 5.22 i 5.23 rozkłady punktów potwierdzają dla analizowanego w pracy układu technologicznego SBR brak wpływu wieku osadu na końcowy poziom redukcji stężenia azotu w oczyszczanych ściekach. Zaprezentowane dodatkowo na rys. 5.24 i 5.25 zestawienia graficzne (histogramy i dystrybuanty) dowodzą jednoznacznie, że w kontrolowanym układzie osiągnięto wydajność denitryfikacji określoną 100% pewnością uzyskania w odpływie z urządzenia dopuszczalnych wartości wszystkich objętych przepisami prawnymi postaci azotu.

5.2.9. Zawartość azotu w biomasie

W przeprowadzonych badaniach dla każdego poziomu wieku osadu kontrolowano procentową zawartość azotu w biomasie. Uzyskane wyniki (tabela 5.4) wskazują na obniżanie wartości parametru wraz ze spadkiem wieku osadu. Najwyższy spadek stężenia azotu w biomasie (wyrażonego w % s.m.) obserwowano dla wieku $11 \div 8$ d, co wskazuje na najszybszy podczas eksperymentu przyrost BAP, który zawsze wiąże się (na skutek magazynowania przez te mikroorganizmy glikogenu lub/i PHB) ze wzrostem procentowego udziału w komórce składników bezazotowych (cytując za Klimiuk, 1996: Cooney, 1981).

Tabela 5.4

Procentowy udział azotu w biomasie a wiek osadu

WO [d]	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
N [% s.m.]	6,18	6,21	6,19	6,28	6,66	7,12	7,38	7,43	7,51	7,56	7,58	7,58	7,57	7,56

Zgodnie z danymi z tabeli 5.4, w badaniach własnych oznaczona w przedziale $6,18 \div 7,58\%$ s.m. zawartość azotu w osadzie czynnym jest dużo niższa od teoretycznej. Literatura podaje dla bakterii różne wzory strukturalne. Najczęściej spotykany C₅H₇NO₂ nie uwzględnia obecności fosforu. Camara i Randall (1984) proponują stosowanie wzoru uwzględniającego fosfor, w postaci C₆₀H₈₇N₁₂O₂₅P. W obu przypadkach stężenie azotu w biomasie wynosi około 12% (odpowiednio 12,39 i 11,95%). Chudoba i in. (cytując za Klimiuk, 1996) podają jednak dla różnego typu hodowli z osadem czynnym zakres stężenia azotu w osadzie od 4,9 do 16,3% s.m. Należy przypuszczać, że stosunkowo małe wartości parametru w analizowanym eksperymencie mogą być następstwem: z jednej strony stosunkowo wysokiej już wyjściowej zawartości BAP w populacji osadu przywiezionego z oczyszczalni w Łomiankach i stopniowo wzrastającej wraz z dopływem do urządzenia ścieków o wyższym stężeniu związków organicznych, z drugiej strony składu ścieków, w których źródłem azotu był pepton i octan amonu ulegające łatwo biodegradacji, co nie sprzyjało ich kumulacji w osadzie.

Tabela 5.5

Stężenie ortofosforanów w ściekach surowych a wiek osadu

Seria	s.m. zawartość suchej masy w reaktorze [g]	Stężenie ortofosforanów [mg P-PO ₄ /l]																
		Wiek osadu [d]																
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
I	112						9,18 10,32	9,44 10,40	8,78 10,80	7,33 7,68 9,83	6,71 9,93 10,11	6,71 8,97 10,10	6,81 10,15 10,41	7,18 8,92 10,91	6,72 8,25 10,81			
							6,80 10,90	6,71 9,54										
	69			8,93 9,94 10,30	7,63 8,41 8,58	6,73 7,42 7,99												
					8,61 10,11 10,81	8,91 10,40 10,92												
					10,92													
II	112			8,98 10,11 10,65 10,90	9,73 9,91 9,94 10,04	8,91 9,75 9,80 9,85	8,30 10,18											
					10,72 12,10 13,90	10,18 11,44												
	69	11,36 11,40 12,11 12,81 13,04	8,32 9,30 9,90 10,01 10,27	8,32 11,53 12,78														
		13,11 13,52 13,61 13,91	12,61 13,50 13,61 13,91															

Tabela 5.6
 Stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych a wiek osadu (zachowano kolejność, przyporządkowując P_{og} odpowiedniej wartości $P-PO_4$ w tabeli 5.5)

Seria	s.m. zawartość suchej masy w reaktorze [g]	Stężenie fosforu ogólnego [mg P/l]																
		Wiek osadu [d]																
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
I	112								13,92 15,71	13,11 15,50	11,46 12,01 14,45	10,40 10,15 15,18 15,70	10,41 14,50 15,70	10,40 13,72 15,72	10,40 12,80 15,23			
	69			13,20 15,26 15,41	11,92 12,43 12,80	10,40 11,60 12,11	10,40 15,70	10,40 14,90										
II	112			17,06 17,71 16,48 17,30	15,21 15,90 15,51 15,92	13,52 15,01 14,93 14,71	12,41 15,82											
69		17,13 15,20 17,91 18,31 16,52 18,01 18,70 18,20 18,79	15,33 15,21 14,83 15,20 15,11 16,48 18,10 18,40 18,21	12,40 17,47 18,71														

5.3. USUWANIE FOSFORU

5.3.1. Stężenie fosforanów w ściekach surowych a wiek osadu

Stężenie fosforanów w ściekach doprowadzanych do reaktora wydaje się być jednym z istotnych parametrów technologicznych mających wpływ na efektywność procesu defosfatacji.

W przeprowadzonych badaniach zakresy stężenia ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach dopływających do urządzenia wynosiły odpowiednio w I serii $6,71 \div 10,9$ mg P- PO_4/l i $10,4 \div 15,7$ mg P/l, w serii II: $8,32 \div 13,9$ mg P- PO_4/l i $12,4 \div 18,8$ mg P/l. W tabelach 5.5 i 5.6 zestawiono wszystkie wartości stężeń obu tych wskaźników w funkcji wieku osadu i poziomu zawartości suchej masy w reaktorze. Zaciemnionymi polami oznaczono wartości pozostające we wspólnych granicach w obu seriach badań, tj. w przypadku ortofosforanów $8 \div 11$ mg P- PO_4/l i w przypadku fosforu ogólnego $12 \div 16$ mg P/l. Analiza przedstawionych danych pozwala zauważyć, że mimo pewnej rozpiętości przedziałów wartości omawianych parametrów w obu seriach, znacząca część wyników pozostaje jednak na porównywalnym poziomie. Należy zatem sądzić, że w większości przypadków to nie stężenie obu postaci fosforu w ściekach surowych będzie miało wpływ na ewentualne różnice w wyznaczonych efektywnościach procesu defosfatacji.

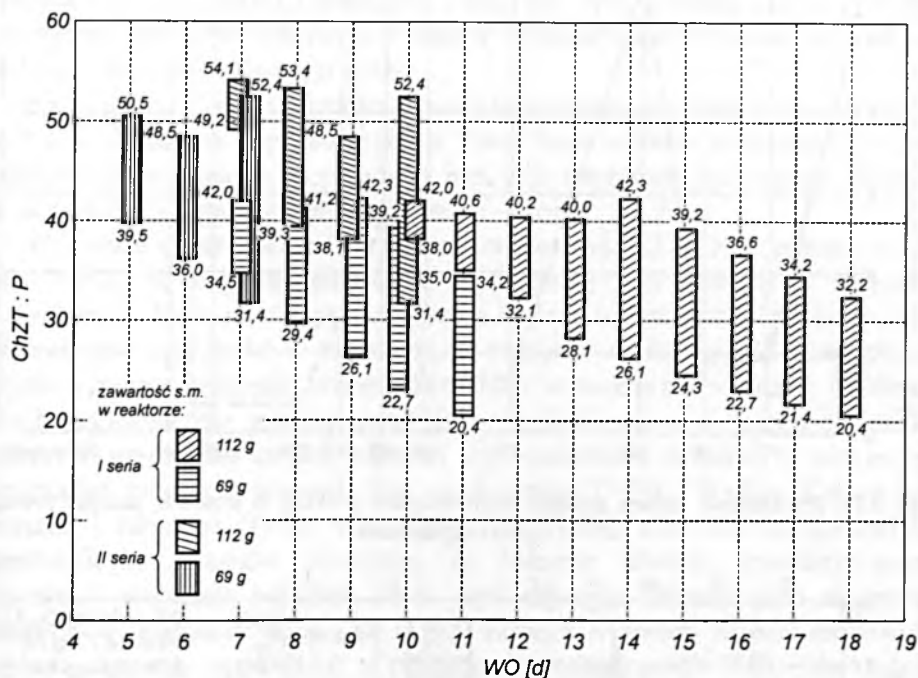
5.3.2. Iloraz zawartości związków węgla i fosforu w dopływie a wiek osadu w reaktorze

Do prawidłowego przebiegu sekwencji procesów uwalniania i poboru ortofosforanów niezbędna jest dostępność w fazie beztlenowej łatwo przyswajalnych związków węgla będących podstawowym substratem wykorzystywanym przez mikroorganizmy osadu czynnego. W prezentowanych dotychczas pracach proponowano różne kryteria pozwalające na określenie czy zawartość związków węgla organicznego w ściekach jest wystarczająca dla potrzeb biologicznej defosfatacji. Najczęściej przyjmuje się (choć nie wszyscy autorzy są tego zdania – patrz rozdz. 2), że wielkością kryterialną jest stosunek stężenia związków węgla (wyrażonych jako BZT₅ lub ChZT) do stężenia związków fosforu w ściekach dopływających do reaktora – zalecany jako minimalny 20 : 1 w odniesieniu do BZT₅.

W przeprowadzonych badaniach własnych wartość ilorazu ChZT : P mieściła się w przedziale $20,4 \div 54,1$, co przy relacji ChZT : BZT₅ = $1,2 \div 1,35$ oznacza, że nie zawsze spełnione były wymagania określone w literaturze za decydujące o podatności ścieków na defosfatację biologiczną. Dotyczy to, zgodnie z rys. 5.26, części badań monitoringowych I serii odpowiadających wiekowi osadu 18–10 d i ChZT : P poniżej 25.

W układach ze zintegrowanym usuwaniem związków biogenych wielkość ChZT w ściekach surowych musi gwarantować obecność łatwo przyswajalnego

substratu organicznego zarówno w procesie denitryfikacji, jak i defosfatacji na drodze biologicznej. W systemie konwencjonalnym, przy szybkim dawkowaniu ścieków, w warunkach beztlenowych najczęściej związki węgla są wykorzystywane przez BAP, co ogranicza istotnie ich dostępność w dalszej części cyklu dla denitryfikatorów i w konsekwencji znacząco obniża końcowy efekt



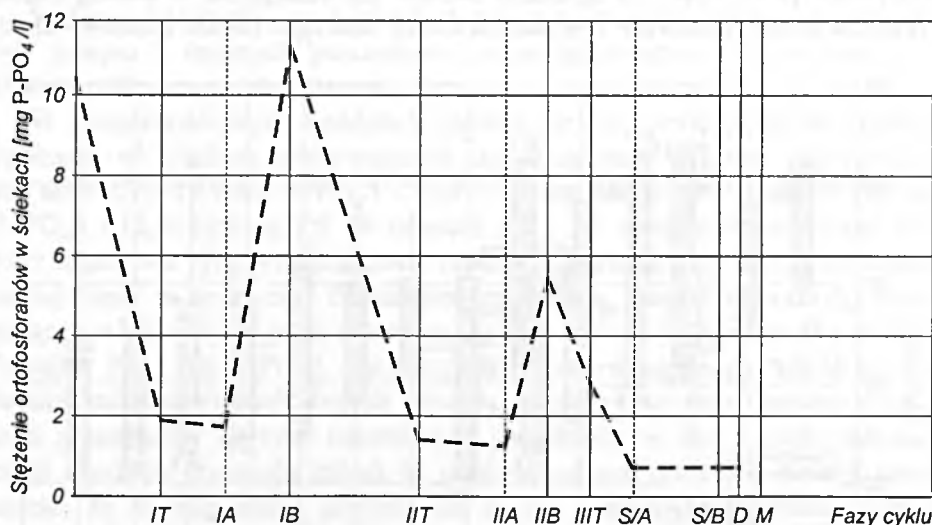
Rys. 5.26. Wartość ChZT : P w ściekach surowych a wiek osadu w reaktorze

denitryfikacji ścieków. W układzie badanym stały, aż do rozpoczęcia sedymentacji, dopływ ścieków do reaktora gwarantował dostępność substratu dla różnych grup mikroorganizmów w zależności od warunków tlenowych w urządzeniu. W fazach beztlenowych, w których z definicji nie występował azot utleniony, dawkowane ścieki dostarczały węgiel organiczny wykorzystywany głównie przez BAP. Te wyspecjalizowane w nadmiarowej akumulacji fosforu bakterie mogły mieć także swój udział w redukcji związków organicznych w fazach tlenowych i anoksycznych w selektorze, w którym, zwłaszcza w dolnej jego części, panowały warunki anaerobowe sprzyjające wewnątrzkomórkowemu magazynowaniu PHB.

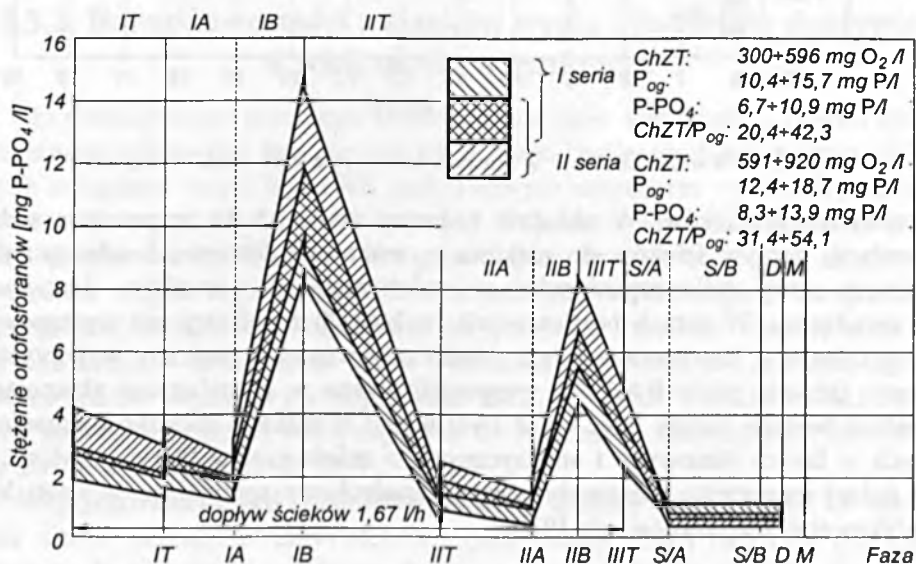
5.3.3. Zmienność stężenia ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu

Analogicznie do przedstawionych w rozdz. 5.2.2 przemian związków azotu, na rys. 5.27 pokazano przykładowe zmiany stężenia ortofosforanów oznaczanego na końcu każdej fazy podczas wybranego cyklu oczyszczania, a na

rys. 5.28 zakresy zmienności analizowanego parametru w kolejnych podcyklach określone dla wszystkich badań monitoringowych odpowiednio I i II serii eksperymentu.



Rys. 5.27. Przykładowe zmiany stężenia ortofosforanów (P-PO₄) w ściekach, podczas pełnego cyklu oczyszczania



Rys. 5.28. Zakresy zmienności stężenia ortofosforanów w ściekach w reaktorze (próby sączone) w kolejnych fazach cykli analizowanych w I i II serii badań

Wartość początkowa stężenia na wykresie na rys. 5.27 (tu 10,4 mg P-PO₄/l) odpowiada stężeniu ortofosforanów w ściekach dopływających do urządzenia. Uwagę zwraca znaczna redukcja stężenia w I fazie tlenowej, która w przeważa-

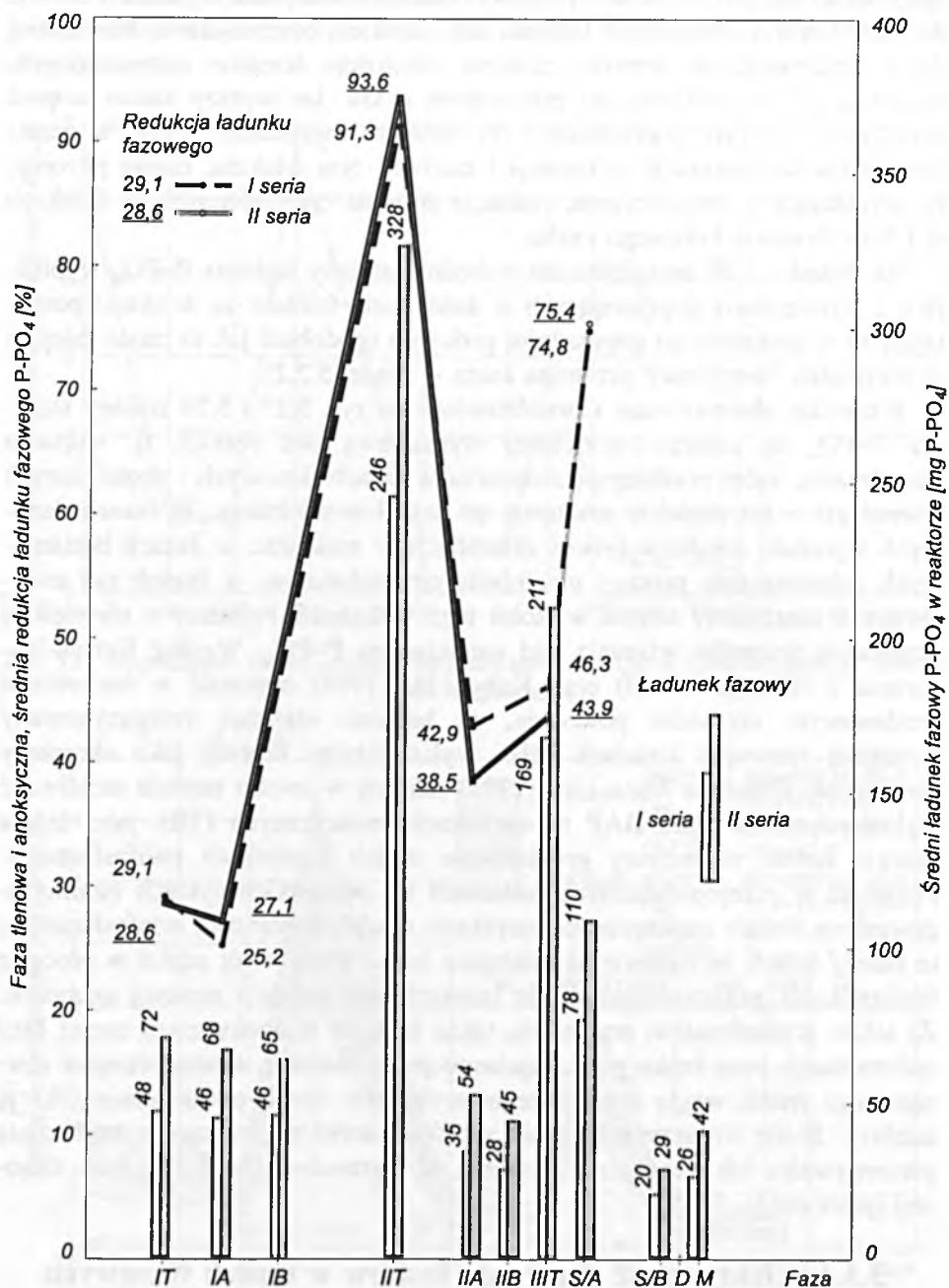
jącej części nie jest wynikiem poboru ortofosforanów przez organizmy zdolne do nadmiarowej akumulacji fosforu, ale skutkiem rozcieńczania niewielkiej ilości dopływających ścieków znaczną objętością ścieków oczyszczonych, pozostających w reaktorze po poprzednim cyklu. Im wyższy zatem stopień defosfatacji w cyklu poprzednim i im mniejsze uwalnianie $P-PO_4$ w czasie trwania faz sedymentacji, dekantacji i martwej, tym większa, często pozorna, bo wynikająca z rozcieńczania, redukcja stężenia ortofosforanów w ściekach w I fazie tlenowej kolejnego cyklu.

Na rysunku 5.28 uwzględniono pośrednie zmiany stężenia $P-PO_4$ wynikające z wymieszania dopływających w danej fazie ścieków ze ściekami pozostającymi w reaktorze po poprzednim podcyklu (podobnie jak to miało miejsce w przypadku interpretacji przemian azotu – rozdz. 5.2.2).

Wszystkie obserwowane i przedstawione na rys. 5.27 i 5.28 zmiany stężenia $P-PO_4$ są najprawdopodobniej wypadkową obu reakcji, tj. wiązania i uwalniania, które przebiegają zwłaszcza w fazach tlenowych i anoksycznych równolegle – po części w reaktorze, po części w selektorze. W fazach tlenowych wyraźnie dominuje proces akumulacji w reaktorze, w fazach beztlenowych jednoznacznie procesy uwalniania ortofosforanów, w fazach zaś anoksycznych nieznaczny ubytek wartości tego wskaźnika świadczy o niewielkiej przewadze procesów wiązania nad uwalnianiem $P-PO_4$. Według Kerma-Jespersena i Henzego (1993) oraz Kuby i in. (1994) obecność w środowisku beztlenowym azotanów powoduje, że bakterie utleniają zmagazynowany wcześniej wewnątrz komórek PHB, wykorzystując azotany jako akceptory elektronów. Podobnie Mino i in. (1995) założyli w swoim modelu możliwość wykorzystywania przez BAP w warunkach anoksycznych PHB, jako źródła energii, czemu towarzyszy gromadzenie w ich komórkach polifosforanów. Ponieważ w przeprowadzonych badaniach we wszystkich cyklach monitoringowych w fazach anoksycznych uzyskano spadek zawartości ortofosforanów, to należy uznać, że bakterie akumulujące fosfor miały swój udział w procesie denitryfikacji, przyczyniając się do intensyfikacji redukcji stężenia azotanów. Za takim stwierdzeniem przemawia także fakt, że w anoksycznej części fazy sedymentacji, przy braku przyswajalnego przez biomasę wewnętrznego i zewnętrznego źródła węgla organicznego w układzie obserwowano denitryfikację ścieków, której towarzyszył ubytek ortofosforanów zachodzący z szybkością porównywalną lub nieznacznie mniejszą od wyznaczonej w II i III fazie tlenowej (patrz rozdz. 5.3.5).

5.3.4. Efektywność usuwania fosforu w fazach tlenowych i anoksycznych

Redukcja zawartości fosforu w ściekach w kolejnych tlenowych i anoksycznych fazach cyklu jest wynikiem ubytku ortofosforanów głównie wskutek ich wiązania przez wyspecjalizowane bakterie (BAP). Można ją rozpatrywać w dwóch płaszczyznach: jako redukcję obecnego w danej fazie ładunku $P-PO_4$



Rys. 5.29. Średnie wartości ładunku P-PO₄ obecnego w ściekach w reaktorze w kolejnych fazach cyklu i średnie wartości jego redukcji w fazach tlenowych i anoksydacyjnych

lub jako redukcję stężenia ortofosforanów w stosunku do wartości w ściekach dopływających do urządzenia. W analizowanym układzie na zmiany stężenia tego wskaźnika składały się bowiem nie tylko procesy uwalniania i wiązania – jak to ma miejsce w technologii SBR z szybkim dawkowaniem ścieków – ale także stała zmiana objętości czynnej i dodatkowy, będący funkcją trwania fazy, przyrost ładunku, wynikający z ciągłego aż do początku sedimentacji dopływu ścieków do reaktora.

Najwyższą procentową redukcję ładunku ortofosforanów znajdującego się w reaktorze obserwowano w drugiej, najdłuższej w cyklu fazie tlenowej (IIT), przy równocześnie ich najwyższym dostępnym dla mikroorganizmów ładunku bezwzględny, będącym w znacznej mierze wynikiem wydajności reakcji uwalniania w poprzedniej fazie beztlenowej (rys. 5.29). Redukcja ta wynosiła średnio 91,3% i 93,6% odpowiednio w I i II serii badań. Taki rząd średniej wartości redukcji ładunku gwarantował w tej fazie cyklu, odniesioną do dopływu, redukcję stężenia ortofosforanów określoną dla całości badań $88,0 \div 91,7\%$ (tabela 5.7). Przy założeniu, że stężenie fosforu ogólnego – podobnie jak to ma miejsce w fazie sedimentacji – redukowane jest w fazach tlenowych i anoksycznych do poziomu oznaczonego stężenia ortofosforanów, nie w każdej z analizowanych prób zawartość fosforu ogólnego w ściekach po II fazie tlenowej była zgodna z wartością dopuszczalną (Rozporządzenie, 1991) dla ścieków odprowadzanych do wód płynących, tj. poniżej 1,5 mg P/l (rys. 5.28). Ubytek ładunku ortofosforanów następujący w kolejnych fazach (IIA, IIIT i S/A) skutkował stężeniem ortofosforanów i fosforu ogólnego w odpływie z reaktora poniżej 1 mg P/l w II serii badań zawsze, w I serii w 40 na 44 próby, mimo że procentowa redukcja stężenia ortofosforanów w anoksycznej części fazy sedimentacji nie zawsze była wyższa od tej po drugiej fazie tlenowej (IIT), a nawet drugiej anoksycznej (IIA) (tabela 5.7). Największe wartości redukcji stężenia $P-PO_4$ w stosunku do ścieków surowych po fazie sedimentacji wyznaczono dla najniższego poziomu ortofosforanów w dopływie rzędu $6,7 \div 7,3$ mg $P-PO_4$ /l, uzyskując jednak zawsze w ściekach oczyszczonych stężenie poniżej 1 mg $P-PO_4$ /l.

Przedstawione dane tłumaczą zasadność przedłużenia cyklu pracy reaktora po II fazie anoksycznej (w której uzyskano zadowalające efekty denitryfikacji) o kolejne fazy: beztlenową i tlenową przed sedimentacją.

Znacząca redukcja ładunku ortofosforanów w anoksycznej części fazy sedimentacji jest w pewnej części, jak wykazano w rozdz. 5.2.7, wynikiem aktywnego udziału BAP w procesie denitryfikacji w warunkach braku w reaktorze tlenu rozpuszczonego i łatwo przyswajalnego źródła węgla organicznego, w pozostałej części efektem wiązania $P-PO_4$ w obecności tlenu, który przez pewien czas pozostawał w urządzeniu po wyłączeniu napowietrzania i mieszania.

Zakresy procentowej redukcji stężenia ortofosforanów i fosforu ogólnego oraz wartości tych wskaźników w odpływie z reaktora, uzyskane w obu seriach przeprowadzonych badań i odniesione do charakterystyki ścieków surowych oraz obciążenia osadu doprowadzanym w ciągu doby ładunkiem ChZT przedstawiono w tabeli 5.8.

Tabela 5.7

Zakresy redukcji stężenia oraz szybkości i wydajności wiązania i uwalniania ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu dla zawartości suchej masy w reaktorze na poziomie 69 i 112 g (wiek osadu odpowiednio 11÷5 d i 18÷7 d)

Faza cyklu	s.m. zawartość suchej masy w reaktorze [g]	η_{P-PO_4} redukcja stężenia ortofosforanów w stosunku do dopływu [%]	$V_{P-PO_4}^w$ szybkość wiązania ortofosforanów [mg P-PO ₄ /(g s.m.·h)]	$U_{P-PO_4}^w$ wydajność wiązania ortofosforanów [mg P-PO ₄ /(g s.m.·d)]	$V_{P-PO_4}^u$ szybkość uwalniania ortofosforanów [mg P-PO ₄ /(g s.m.·h)]	$U_{P-PO_4}^u$ wydajność uwalniania ortofosforanów [mg P-PO ₄ /(g s.m.·d)]
IT	69	76,1÷82,0	0,14÷0,35	0,53÷1,05	—	—
	112	77,6÷81,3	0,07÷0,20	0,21÷0,60	—	—
IA	69	77,5÷82,5	0,16÷0,41	0,36÷0,72	—	—
	112	77,9÷81,8	0,13÷0,21	0,24÷0,36	—	—
IB	69	—	—	—	1,87÷4,74	4,21÷13,0
	112	—	—	—	1,78÷2,36	4,01÷7,08
IIT	69	88,5÷91,7	1,31÷3,38	5,90÷17,8	—	—
	112	88,0÷91,5	1,27÷1,70	5,71÷10,2	—	—
IIA	69	89,9÷92,5	0,16÷0,37	0,48÷0,85	—	—
	112	88,1÷91,9	0,13÷0,20	0,34÷0,48	—	—
IIB	69	—	—	—	1,89÷4,93	2,84÷7,40
	112	—	—	—	1,81÷2,50	2,71÷3,75
IIIT	69	65,7÷74,8	1,27÷3,56	1,91÷5,34	—	—
	112	61,3÷72,5	1,23÷1,79	1,85÷2,68	—	—
S/A	69	88,7÷95,7	1,17÷2,90	1,76÷4,35	—	—
	112	86,6÷94,1	0,79÷1,48	1,19÷2,22	—	—
S/B	69	—	—	—	0,13÷0,38	0,59÷1,71
	112	—	—	—	0,08÷0,23	0,36÷1,04

Charakterystyka ścieków surowych a efekt defosfatacji biologicznej (zestawienie zbiorcze dla I i II serii badań)

Nr serii	Stężenie związków organicznych w ściekach surowych [mg ChZT/l]	Stężenie ortofosforanów w ściekach surowych [mg P-PO ₄ /l]	Stężenie fosforu ogólnego w ściekach surowych [mg P/l]	ChZT : P w ściekach surowych	Obciążenie osadu dopływającym ładunkiem ChZT [g ChZT/(g s.m. · d)]	Wiek osadu [d]	Redukcja stężenia ortofosforanów w cyklu [%]	Redukcja stężenia fosforu ogólnego w cyklu [%]	Stężenie ortofosforanów w ściekach oczyszczonych [mg P-PO ₄ /l]	Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych [mg P/l]
I	320÷596	6,71÷10,92	10,40÷15,71	20,4÷42,0	0,08÷0,26	18÷7	80,6÷93,0	90,5÷95,5	0,70÷1,18	0,70÷1,20
II	582÷920	8,32÷13,91	12,41÷18,82	31,4÷54,1	0,16÷0,40	10÷5	90,5÷95,7	94,0÷97,1	0,55÷0,90	0,55÷0,90

W procesie biologicznego oczyszczania ścieków na redukcję ładunku fosforu ogólnego składają się: ubytek ortofosforanów, wynikający z ich wiązania przez bakterie defosfatacyjne i ewentualnego przyrostu biomasy (w pracy dla jednej fazy cyklu uznanego za pomijalny w stosunku do całkowitej zawartości suchej masy w reaktorze) oraz adsorpcja nierozpuszczalnej frakcji fosforu, zwykle pochodzenia organicznego. Wprawdzie Arvin (1982) podkreśla, że poza biologicznym wiązaniem fosforu może w warunkach beztlenowo-tlenowych następować także jego chemiczne wiązanie z wykorzystaniem obecnych w ściekach jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} , ale w analizowanych badaniach jony wapnia i magnezu były związane poprzez EDTA, zatem nawet przy stosunkowo wysokim pH ścieków w urządzeniu chemiczne strącanie fosforu jako drogę defosfatacji ścieków należy wykluczyć. W przeprowadzonym eksperymencie fosfor ogólny w odpływie w zasadzie był równoważny stężeniu pozostałych ortofosforanów, co przy zawsze większych wartościach redukcji stężenia P_{og} w stosunku do stężenia P-PO_4 pozwala przypuszczać, że jakaś część doprowadzanego ze ściekami ładunku fosforu ogólnego uległa zmniejszeniu w drodze sorpcji na kłaczkach osadu. Wielkość tak usuwanego ładunku fosforu zmieniała się podczas prowadzonego eksperymentu i w dużym stopniu zależała od efektywności hydrolizy polifosforanów stanowiących część frakcji fosforu ogólnego w ściekach ponad frakcję ortofosforanów. Produkty hydrolizy zwiększały bowiem dostępny ładunek P-PO_4 biorący udział w metabolizmie bakterii defosfatacyjnych (rozdz. 5.3.10). Zestawione w tabeli 5.8 dane pozwalają przypuszczać, że uznawany powszechnie za determinujący efektywność biologicznej defosfatacji iloraz $\text{ChZT} : \text{P}$ w ściekach surowych w badanym układzie technologicznym SBR może nie mieć istotnego wpływu na całkowitą w cyklu redukcję ładunku ortofosforanów i fosforu ogólnego oraz wartości stężeń tych wskaźników w odpływie.

Szukając odpowiedzi na pytanie, jakie czynniki mogą mieć decydujący wpływ na efektywność usuwania fosforu w przyjętej strategii oczyszczania, w dalszej części pracy poddano analizie przebieg zmian szybkości reakcji uwalniania i wiązania ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu, odnosząc je do innych parametrów technologicznych, takich jak: ChZT w ściekach surowych, fazowe obciążenie osadu ładunkiem ChZT , szybkość wykorzystywania związków organicznych w fazach beztlenowych czy wiek osadu.

5.3.5. Szybkość uwalniania i wiązania ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu

Wyznaczone wartości szybkości przemian ortofosforanów, będące wypadkową procesów uwalniania i wiązania przebiegających w danej fazie cyklu w selektorze oraz we wnętrzu reaktora, zestawiono w tabeli 5.7.

Uzyskane dane wskazują, że w przyjętym układzie technologicznym istotne reakcje, z punktu widzenia biologicznej defosfatacji, zachodziły dopiero od I fazy beztlenowej. Nieznaczna szybkość wiązania ortofosforanów w I fazie

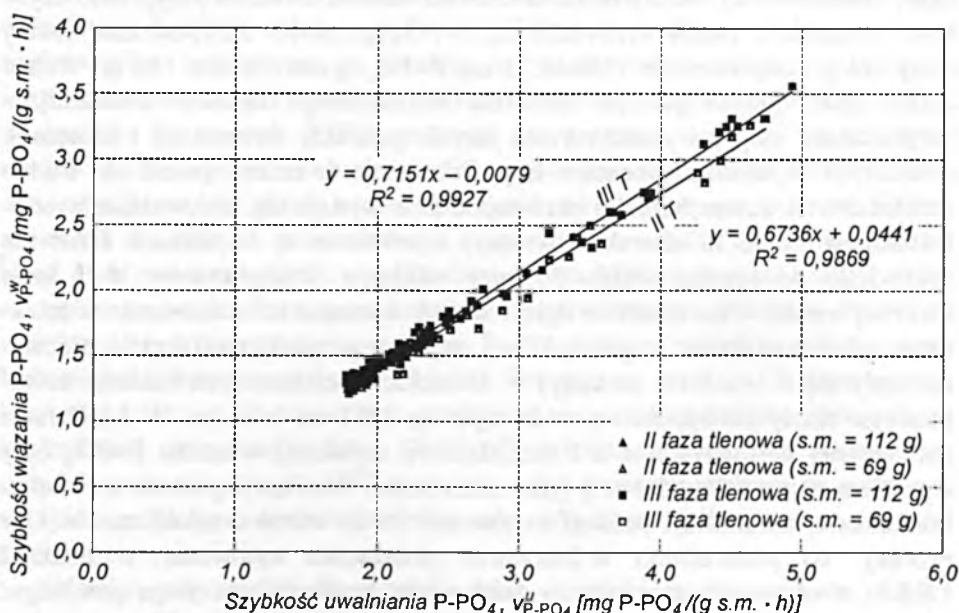
tlenowej, wynosząca tylko $0,07 \div 0,20$ mg P-PO₄/(g.s.m.·h) dla zawartości suchej masy w reaktorze na poziomie 112 g i $0,14 \div 0,35$ mg P-PO₄/(g.s.m.·h) dla zawartości suchej masy 69 g, jest konsekwencją bezpośredniego następstwa tej fazy po beztlenowo przebiegających sedymentacji, dekantacji i fazie martwej poprzedniego cyklu, podczas których brak było dopływu źródła węgla. W anoksydycznej części fazy sedymentacji BAP uczestniczyły w procesie denitryfikacji, magazynując polifosforany i wykorzystując do wytworzenia potrzebnej energii wcześniej zakumulowany PHB. W drugiej części fazy sedymentacji i następującym po niej beztlenowym okresie, aż do rozpoczęcia kolejnego cyklu w dolnej części reaktora, w której znajdował się zagęszczony osad, obserwowano wzrost stężenia ortofosforanów, któremu przypisano szybkość uwalniania rzędu $0,13 \div 0,38$ mg P-PO₄/(g.s.m.·h) dla poziomu suchej masy 69 g i odpowiednio $0,08 \div 0,23$ mg P-PO₄/(g.s.m.·h) dla 112 g. Wobec braku łatwo przyswajalnego substratu organicznego bakterie akumulujące polifosforany mogły wykorzystywać jedynie produkty fermentacji i substancji powstałych w wyniku procesów lizy. Substancje te należą jednak do trudno rozkładalnych, zatem bardziej prawdopodobne wydaje się, że uwalnianie ortofosforanów miało tu charakter wtórny, a wówczas w komórkach BAP nie dochodziło do syntezy PHB. Powolne wiązanie ortofosforanów w I fazie tlenowej byłoby więc możliwe dzięki wcześniejszemu ich uwalnianiu w selektorze, gdzie zwłaszcza w początkowej części tego podcyklu (dopóki nie wytworzyły się w reaktorze azotany) w warunkach beztlenowych bakterie defosfatacyjne miały pierwszeństwo w dostępie do LKT ze ścieków. W I i II fazie anoksydycznej porównywalne z I fazą tlenową szybkości wiązania P-PO₄ były wynikiem najprawdopodobniej tylko nieznacznej dominacji procesu wewnątrzkomórkowej akumulacji polifosforanów nad uwalnianiem ortofosforanów. Oba procesy, co podkreślono w literaturze przedmiotu cytowanej w rozdz. 2 i 5.3.3, w obecności azotanów w środowisku beztlenowym mogą przebiegać równolegle.

Fazy beztlenowe rozpoczynały się w chwili wyczerpania w środowisku azotanów. Dopływające wraz ze ściekami łatwo rozkładalne na drodze biologicznej związki organiczne były bezpośrednio, bądź po wstępnym przetworzeniu przez bakterie heterotroficzne do produktów fermentacji, wykorzystywane tylko przez BAP względnie „bakterie G”. W przypadku bakterii defosfatacyjnych niezbędna w tym celu energia pochodziła z hydrolizy wewnątrzkomórkowych polifosforanów, w wyniku czego następował wzrost stężenia rozpuszczalnych ortofosforanów w ściekach. Wyznaczone w obu fazach beztlenowych z dawkowaniem ścieków szybkości uwalniania ortofosforanów pozostają w bardzo podobnym zakresie wartości, odpowiednio $1,87 \div 4,93$ mg P-PO₄/(g s.m.·h) dla zawartości suchej masy w reaktorze na poziomie 69 g i $1,78 \div 2,5$ mg P-PO₄/(g s.m.·h) dla 112 g.

Największe porównywalne szybkości procesu wiązania ortofosforanów obserwowano w II i III fazie tlenowej, a także w anoksydycznej części fazy sedymentacji. Wyznaczone wartości parametru w fazach aerobowych były

zawsze mniejsze od wartości szybkości uwalniania w poprzedzających je fazach beztlenowych i wynosiły dla suchej masy w urządzeniu 69 g: $1,27 \div 3,56$ mg P-PO₄/(g s.m. · h) i odpowiednio dla poziomu suchej masy w reaktorze 112 g: $1,23 \div 1,79$ mg P-PO₄/(g s.m. · h).

Zgodnie z teorią biologicznej defosfatacji, ilość związanych w fazie tlenowej ortofosforanów przez bakterie akumulujące fosfor pozostaje w liniowej zależności od efektywności reakcji ich uwalniania w poprzedzającej fazie anaerobowej. W pracy określono relacje między szybkościami obu procesów, uzyskując dla II i III fazy tlenowej (poprzedzonych odpowiednio I i II fazą beztlenową) funkcje liniowe (rys. 5.30). Z uwagi na mniejszą dokładność oceny



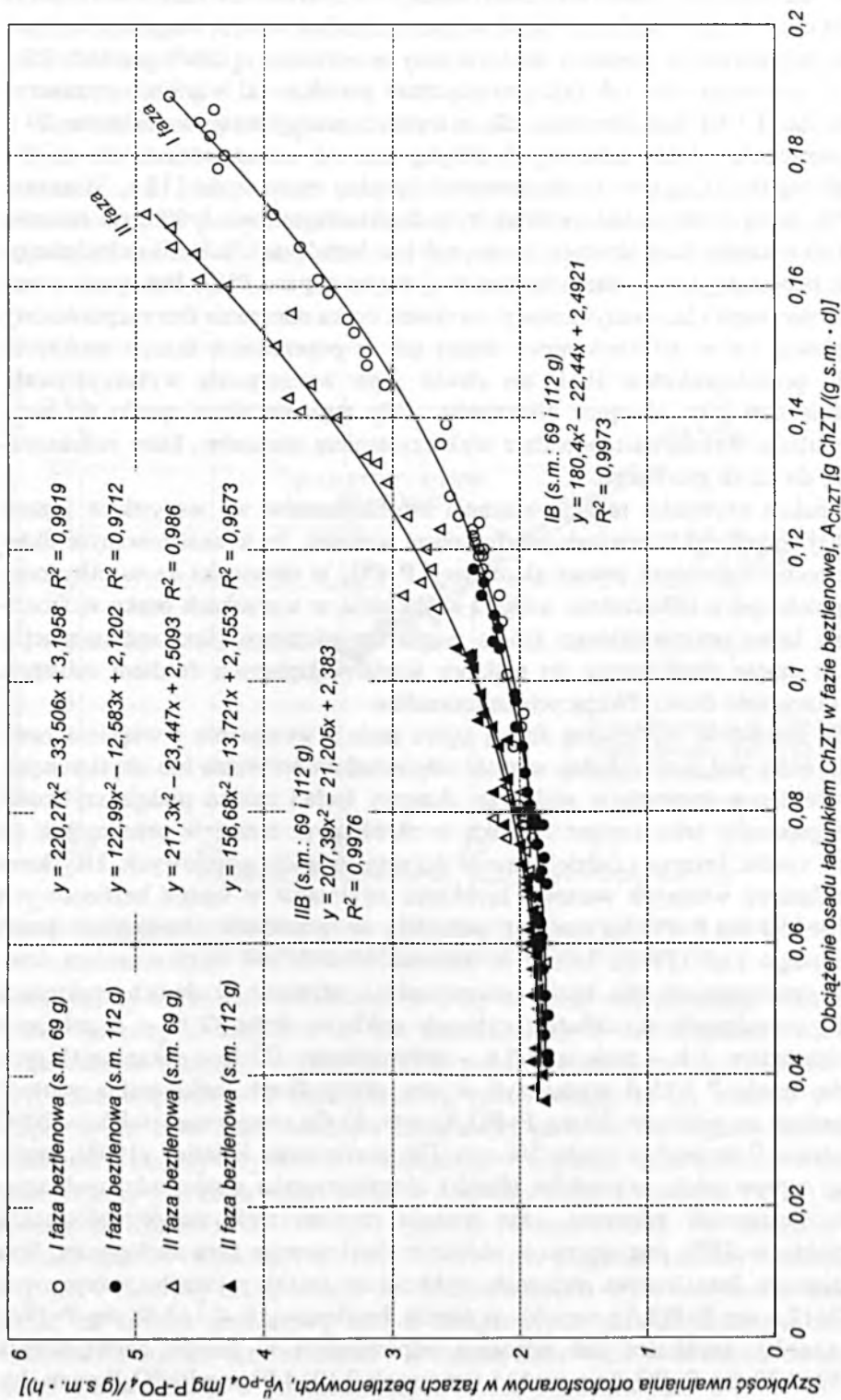
Rys. 5.30. Zależność szybkości wiązania ortofosforanów w fazach tlenowych w funkcji szybkości ich uwalniania w poprzedzających fazach beztlenowych

sumarycznej szybkości uwalniania P-PO₄ w fazie sedymentacji, dekantacji i fazy martwej w stosunku do faz beztlenowych z dawkowaniem ścieków i mieszaniem reaktora, w rozważaniach pominięto analizowaną zależność dla szybkości wiązania w I fazie tlenowej, tym bardziej, że jej wartość w tym etapie cyklu była mało znacząca dla całości procesu. Na liniowy charakter zależności między szybkością uwalniania i wiązania ortofosforanów przez osad czynny wskazują także badania Abu-Ghararaha i Randalla (1991) oraz, cytując za Klimiuk i in. (1996), Megancka i Faupa (1988). We własnych badaniach autorek (Klimiuk i in. 1996) zarówno w przypadku komory anoksydacyjnej, jak i tlenowej takiej relacji nie zaobserwowano. Tym samym nie można uznać za zawsze prawdziwą tezę o obligatoryjnej proporcjonalności zmian szybkości wiązania ortofosforanów w fazach tlenowych w stosunku do szybkości ich uwalniania w poprzedzających fazach beztlenowych.

W anoksyicznej części fazy sedimentacji, w warunkach braku łatwo przyswajalnego źródła węgla szybkość wiązania ortofosforanów osiągała znacząco większe wartości w stosunku do I i II fazy anoksyicznej z dawkowaniem ścieków i porównywalne lub tylko nieznacznie mniejsze od wartości wyznaczonych dla II i III fazy tlenowej: dla zawartości suchej masy w reaktorze 69 g w granicach $1,17 \div 2,90 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ i odpowiednio $0,79 \div 1,48 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ dla zawartości suchej masy rzędu 112 g. Wiązanie P-PO_4 w tej części cyklu możliwe było dzięki stosunkowo krótkiemu czasowi trwania ostatniej fazy tlenowej i obecności w komórkach bakterii defosfatacyjnych pozostałego po II fazie beztlenowej części zapasu PHB. Ponieważ w początkowej części fazy sedimentacji, na skutek braku mieszania tlen rozpuszczony znajdował się w ściekach nieco dłużej niż w poprzednich fazach anoksyicznych, prawdopodobnie BAP do chwili jego wyczerpania wykorzystywały właśnie tlen jako akceptor elektronów. Gdy stężenie tlenu spadło do zera, akumulacja fosforu następowała z wykorzystaniem azotanów, które redukowały się do azotu gazowego.

Analiza szybkości reakcji wiązania ortofosforanów we wszystkich fazach anoksyicznych cyklu pozwala sformułować wniosek, że w analizowanym układzie technologicznym proces akumulacji P-PO_4 w obecności azotu utlenionego przebiegał z kilkakrotnie większą szybkością w warunkach braku w środowisku łatwo przyswajalnego źródła węgla organicznego (faza sedimentacji), niż w czasie dawkowania do reaktora ścieków, będących źródłem substratu dla klasycznie denitryfikujących heterotrofów.

W literaturze najczęstszą formą opisu reakcji uwalniania i wiązania ortofosforanów jest bezwzględna wartość odpowiednio przyrostu lub ubytku stężenia P-PO_4 w ściekach w reaktorze. Autorzy badań rzadko podają szybkości tych procesów jako zmianę ładunku w określonym czasie w przeliczeniu na g.s.m. osadu. Jeszcze rzadziej dane te dotyczą układów porcjowych. Uzyskane w badaniach własnych wartości szybkości uwalniania w fazach beztlenowych ($1,78 \div 4,93 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$) pozostają w granicach określonych przez Furumaigo i in. (1999), którzy w doświadczeniach nad oczyszczaniem ścieków syntetycznych (na bazie octanu sodu i peptonu) w dwóch reaktorach SBR, pracujących w układzie czterech cykli na dobę (2 h – napełnianie z mieszaniem, 3 h – reakcja, 0,5 h – sedimentacja, 0,5 h – dekantacja), przy wieku osadu 7 i 15 d wyznaczyli w obu przypadkach maksymalną wartość parametru na poziomie $10 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ dla temperatury ścieków 20°C i stężenia P w osadzie rzędu 5% s.m. Dla porównania Klimiuk (1998), analizując wpływ wielu czynników (ilość i charakterystyka doprowadzanych ścieków, dostępność substratu, czas trwania faz) na efektywność defosfatacji w reaktorze SBR, pracującym w układzie: dawkowanie, faza anoksyiczna, faza beztlenowa, faza tlenowa, otrzymała szybkość uwalniania w fazach anoksyicznych $0,72 \div 12,4 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$, w fazach beztlenowych $0,1 \div 3,68 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$, szybkości zaś wiązania odpowiednio w fazach anoksyicznych $0,039 \div 4,30 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$ i tlenowych $0,12 \div 4,02 \text{ mg P-PO}_4/(\text{g s.m.} \cdot \text{h})$.

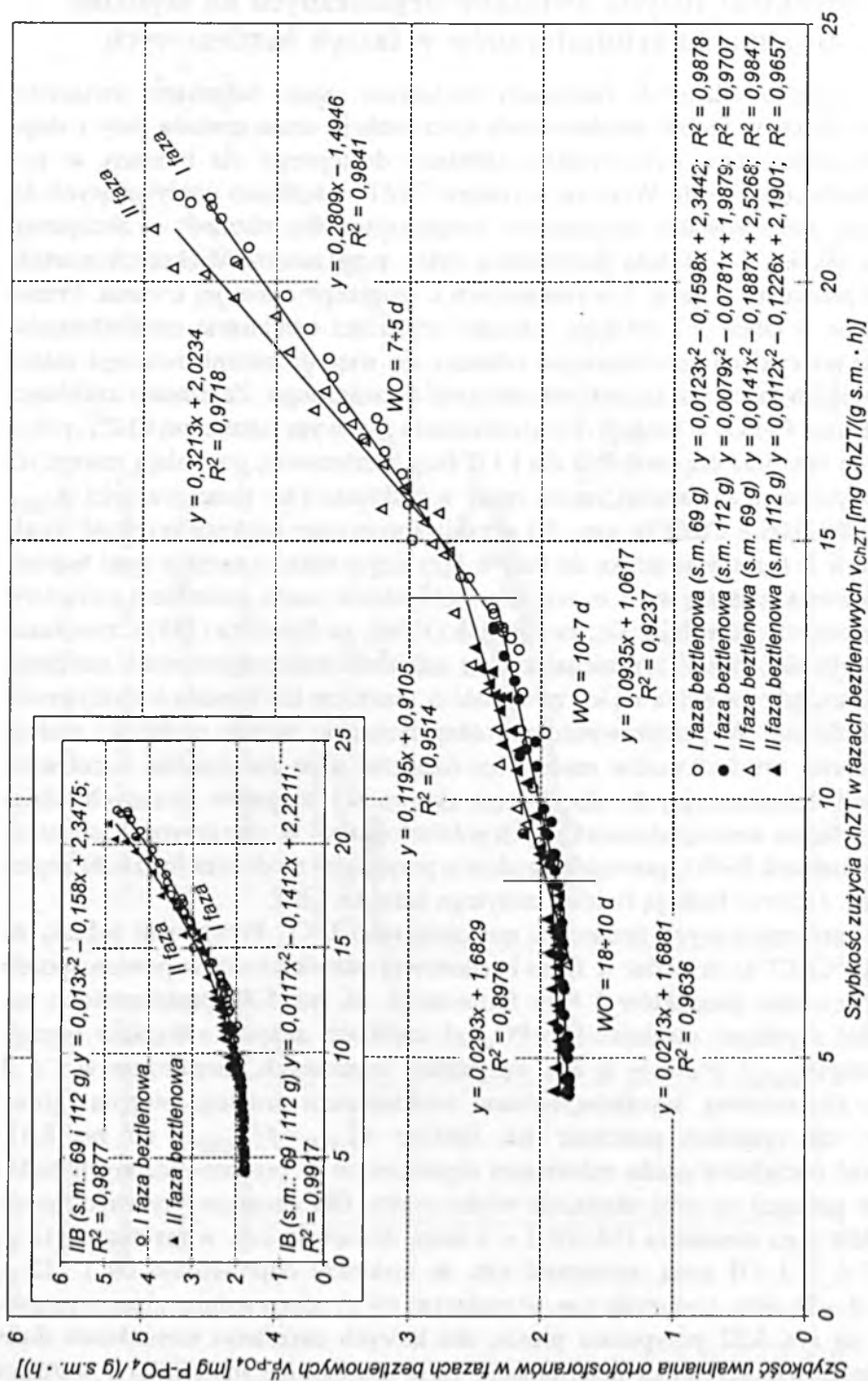


Rys. 5.31. Zależność szybkości uwalniania ortofosforanów w fazach beztlonowych od obciążenia osadu ładunkiem ChZT

5.3.6. Wpływ fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT i szybkości zużycia związków organicznych na szybkość uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych

W przeprowadzonych badaniach obciążenie osadu ładunkiem związków organicznych w fazach beztlenowych było funkcją czasu trwania fazy i stopnia wcześniejszego wykorzystania substratu dostępnego dla biomasy w poprzednich podcyklach. Wraz ze wzrostem ChZT w ściekach dopływających do reaktora obserwowano nieznacznie zwiększającą się różnicę w obciążeniu osadu między I i II fazą beztlenową cyklu przy zawsze większych wartościach parametru w fazie I, wynikających z dłuższego czasu jej trwania. Przedstawione w tabeli 5.7 zbliżone wartości szybkości uwalniania ortofosforanów w obu podcyklach anaerobowych odnoszą się więc do zróżnicowanego zakresu obciążeń fazowym ładunkiem substratu organicznego. Zależności szybkości uwalniania $P-PO_4$ w funkcji obciążenia osadu fazowym ładunkiem ChZT, pokazane na rys. 5.31 odpowiednio dla I i II fazy beztlenowej, pozwalają zauważyć, że dla poziomu zawartości suchej masy w reaktorze i tej samej wartości A_{ChZT} (powyżej 0,06 g ChZT/(g s.m.·d)) uzyskiwano zawsze większą szybkość uwalniania w II fazie w stosunku do fazy I, przy czym różnica między tymi wartościami zwiększała się wraz ze wzrostem obciążenia osadu ładunkiem związków organicznych. Powołując się, za Klimiuk (1996), na Sinclaira (1987), zwiększenie szybkości reakcji przebiegających z udziałem mikroorganizmów następuje wówczas, gdy zwiększa się ich zawartość w reaktorze lub wzrasta ich aktywność metaboliczna. W przeprowadzonym eksperymencie wzrost szybkości reakcji uwalniania ortofosforanów może więc oznaczać albo zwiększenie liczebności bakterii defosfatacyjnych, albo wzrost aktywności enzymów biorących udział w rozkładzie wewnątrzkomórkowych polifosforanów. W obu przypadkach uwolniony ładunek $P-PO_4$ powinien zgodnie z przyjętymi modelami metabolicznymi (rozdz. 1.2) być funkcją liniową zużytego ładunku LKT.

W prezentowanych badaniach nie oznaczano LKT. Przyjmując jednak, że ubytek ChZT ze ścieków w fazie beztlenowej odzwierciedla w pewien sposób wykorzystanie produktów I fazy fermentacji, na rys. 5.32 przedstawiono zależność szybkości uwalniania $P-PO_4$ od szybkości zużycia związków organicznych (v_{ChZT}). Funkcję tę dla wszystkich uzyskanych, niezależnie w I i II fazie anaerobowej, wyników opisano wielomianem drugiego stopnia (górny lewy róg rysunku) podobnie jak funkcję $v_{P-PO_4}'' = f(A_{ChZT})$ na rys. 5.31. Wzrost obciążenia osadu substratem organicznym w przeprowadzonych badaniach pociągał za sobą obniżanie wieku osadu. Dla charakterystycznych przedziałów tego parametru (18÷10 d – I seria, zawartość s.m. w reaktorze 112 g, 10÷7 d – I i II seria, zawartość s.m. w reaktorze odpowiednio 69 i 112 g, 7÷5 d – II seria, zawartość s.m. w reaktorze 69 g) odpowiednim zbiorom punktów na rys. 5.32 przypisano proste, dla których określono stosunkowo duże wartości współczynnika determinacji, choć nieznacznie mniejsze od wartości R^2 dla wyznaczonych dla całości badań funkcji kwadratowych. Wzrastające wraz



Rys. 5.32. Szybkość uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych w funkcji szybkości zużycia ChZT

z obniżaniem wieku osadu współczynniki kierunkowe funkcji liniowych, opisujących dla przeprowadzonych doświadczeń szybkość uwalniania ortofosforanów w zależności od szybkości wykorzystywania związków organicznych, wykazują zgodność z tendencją opisaną przez Rodriga i in. (1996). Autorzy (rozdz. 1.2) przedstawili dla szerokiego zakresu analizowanego wieku osadu liniowe zależności w postaci $P_{uw} = \alpha + \beta \Delta LKT$ (równanie 1.8), udawadniając, że współczynnik β odzwierciedla rosnącą wraz z obniżeniem wieku osadu i proporcjonalną do jego wartości liczebność komórek bakterii defosfatacyjnych w całej populacji osadu czynnego.

Uzyskane w badaniach własnych współczynniki kierunkowe prostych (rys. 5.32) przyjmują wartości znacząco mniejsze od analogicznych sugerowanych przez Rodriga. Na efekt ten wpływ może mieć nie tylko różnica w przyjętych technologiach oczyszczania, ale przede wszystkim różnica w rodzaju i dawce zastosowanego substratu organicznego. W przypadku cytowanego autora, był nim dostępny w dużych ilościach i łatwo przyswajalny przez BAP kwas octowy. W ściekach poddawanych oczyszczaniu w ramach analizowanego eksperymentu, poza występującymi w dużo niższych stężeniach składnikami, stosunkowo szybko ulegającymi przemianom do produktów I fazy fermentacji, obecne były także trudno rozkładalne produkty lizy komórek pozostające w reaktorze po poprzednim cyklu.

Najmniejsze wartości współczynnika kierunkowego – na poziomie $0,02 \div 0,03$ – wyznaczono dla prostych obrazujących szybkości uwalniania $P-PO_4$ w funkcji szybkości zużycia związków organicznych w cyklach odpowiadających najmniejszym wartościom ChZT w dopływie i najwyższemu wiekowi osadu. Sformułowano dwie hipotezy usprawiedliwiające tak małe wartości stosunku $\Delta P-PO_4 : \Delta ChZT$ w badaniach własnych. Pierwsza z nich zakłada, że wobec bardzo prawdopodobnego endogennego rozkładu biomasy, który przy niskim obciążeniu osadu ładunkiem związków organicznych zachodzi w fazach tlenowych, produkty lizy komórek stają się potencjalnym substratem dla bakterii fermentacyjnych w warunkach anaerobowych. Ilość wykorzystanego wówczas ładunku ChZT tylko w małej części może być udziałem bakterii defosfatacyjnych. Według Ghekiere i in. (1991) BAP, jako źródło węgla organicznego, wykorzystują głównie kwas octowy. Złożone związki organiczne muszą być wstępnie rozłożone przez bakterie fermentacyjne. Jeśli więc procesy beztlenowego rozkładu przebiegają intensywnie, to ilość usuniętych związków organicznych może być duża przy pozostającej na niskim poziomie ilości uwolnionych ortofosforanów. W konsekwencji oznaczony w ściekach przyrost $P-PO_4$ należałoby odnieść do znacząco mniejszej frakcji ChZT niż wykazana w bilansie ładunków jako usunięta w danej fazie beztlenowej. Tym samym wartość stosunku $\Delta P-PO_4 : \Delta ChZT$ powinna być odpowiednio większa, co równoznaczne jest ze zwiększeniem wartości współczynnika a w równaniu prostej w postaci $y = ax + b$, opisującej zależność szybkości uwalniania ortofosforanów i szybkości wykorzystania związków organicznych przez BAP znajdujące się w osadzie, o wieku w przedziale $18 \div 10$ d. Analogiczne

rozumowanie byłoby także zasadne w przypadku dominacji w biocenozie osadu o wysokim wieku „bakterii G” (zgodnie z teorią Rodriga i in., 1996, 1999 – rozdz. 1.2). W warunkach anaerobowych mikroorganizmy te, podobnie jak BAP, mają zdolność wykorzystywania produktów fermentacji do wewnątrzkomórkowego magazynowania PHB. W przeciwieństwie do bakterii defosfatacyjnych nie uwalniają wówczas ortofosforanów, ale dwutlenek węgla. W badaniach własnych, przy większych wartościach WO nie obserwowano jednak ani przyrostu CO_2 , ani zwiększonego w stosunku do osadów młodszych przyrostu zasadowości, które mogłyby świadczyć o obecności w układzie „bakterii G”. Druga hipoteza zakłada, że obserwowany przyrost ortofosforanów dla małych szybkości zużycia ChZT był prawie niezależny od obecnego w reaktorze substratu i w przeważającej części musiał być konsekwencją bądź rozkładu części fosforanów składających się na uznaną za nierozkładalną, a w rzeczywistości ulegającą częściowemu rozkładowi frakcję fosforu ogólnego, bądź skutkiem lizy polifosforanów z obumarłych komórek BAP. Ze stechiometrii procesów metabolizmu komórkowego BAP wynika, że w komórkach ilość magazynowanego w środowisku beztlenowym PHB pozostaje w ścisłym związku z szybkością uwalniania ortofosforanów, natomiast ilość magazynowanych polifosforanów zależy od stężenia PHB w komórce (Mino i in. 1987, Wentzel i in. 1991, Gujer i in. 1995). W żywych komórkach zatrzymanie procesów wzrostu i magazynowania polifosforanów następuje tylko na skutek wyczerpania PHB. Przy założeniu więc, że w komórkach BAP obecnych w analizowanym osadzie czynnym PHB był zmagazynowany wcześniej w pewnym nadmiarze, niedostateczna ilość substratu organicznego w fazie beztlenowej mogła nie wpływać na efekt wiązania ortofosforanów w fazie tlenowej. Wykazana w rozdz. 5.3.5 liniowa zależność szybkości wiązania od szybkości uwalniania dowodziłaby wówczas, że przy okresowym niedoborze łatwo przyswajalnych związków organicznych i odpowiedniej ilości wcześniej zmagazynowanego PHB w komórkach bakterii defosfatacyjnych możliwa jest akumulacja polifosforanów w fazach tlenowych i anoksycznych, przebiegająca z wydajnością proporcjonalną do wydajności przyrostu ortofosforanów w fazie anaerobowej bez względu na drogę ich transportu do ścieków.

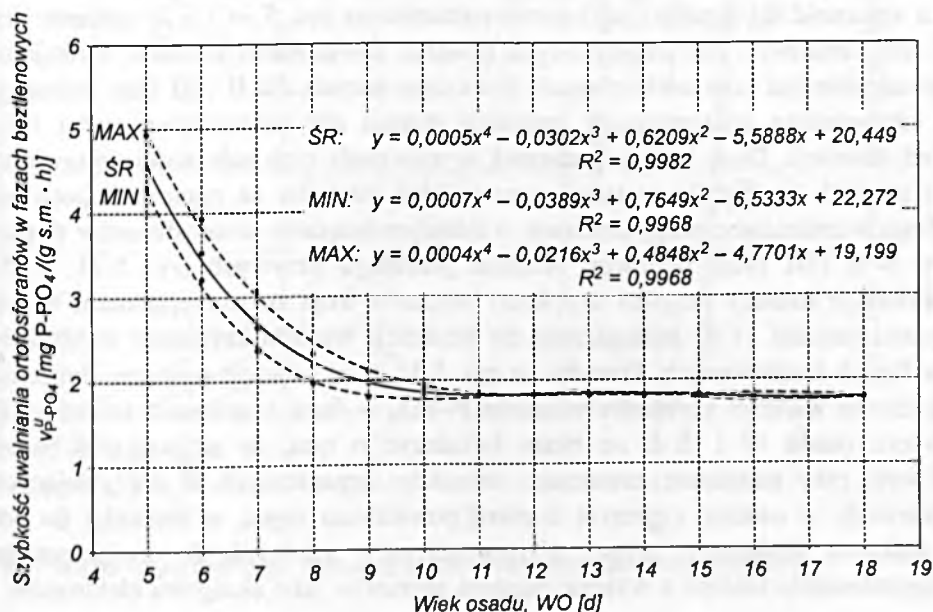
Uzyskane współczynniki kierunkowe równań regresji określonych dla przedziałów wieku osadu $10 \div 7$ d i $7 \div 5$ d (odpowiednio $0,09 \div 0,12$ i $0,28 \div 0,32$) są bardziej zbliżone do uzyskiwanych przez innych autorów. Z eksperymentów Aruna i in. (1988, 1989) wynika, że stosunek ilości uwolnionych ortofosforanów do ilości wykorzystanego kwasu octowego, mierzonego ubytkiem ChZT, może się znacząco różnić w zależności od substratu. Autorzy uzyskali rozpiętość wartości $\Delta \text{P-PO}_4 : \Delta \text{ChZT}$ od $0,17 \text{ g P-PO}_4/\text{g ChZT}$ dla kwasu propionowego do $0,49 \text{ g P-PO}_4/\text{g ChZT}$ dla kwasu mlekowego. Abu-Ghararah i Randall (1991) otrzymali zaś wartość analizowanego stosunku od $0,12 \text{ g P-PO}_4/\text{g ChZT}$ dla kwasu propionowego do $0,37 \text{ g P-PO}_4/\text{g ChZT}$ dla kwasu octowego. Klimiuk i in. (1996) uzyskały dla ścieków syntetycznych na

bazie peptonu, skrobi i glukozy stosunek $\Delta P-PO_4 : \Delta ChZT$ na poziomie 0,164 g $P-PO_4/g$ ChZT.

Mimo różnic w wartościach bezwzględnych współczynników kierunkowych prostych prezentowanych na rys. 5.32 i uzyskanych w eksperymencie Rodriga i in. (1996) można mówić o wspólnej tendencji wzrostu ilości uwalnianych w fazach beztlenowych ortofosforanów wraz z obniżaniem wieku osadu, co najprawdopodobniej, jeśli zgodzić się z teorią Rodriga (1996, 1999), jest wynikiem zwiększania się wówczas w biomasie liczby mikroorganizmów defosfatujących.

5.3.7. Szybkość uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych a wiek osadu

Wpływ wieku osadu (WO) na szybkość uwalniania ortofosforanów w anae-robowych fazach cyklu potwierdza rozkład punktów na rys. 5.33. Wartości ekstremalne i średnie, dla których wyznaczono podane na rysunku zależności matematyczne zestawiono w tabeli 5.9. Przy współczynniku determinacji R^2 bliskim wartości 1 przybliżenie zmienności wartości maksymalnych, minimalnych i średnich analizowanego parametru w funkcji WO wielomianem czwartego stopnia uznać można za bardzo dokładne. W przeprowadzonych badaniach szybkość uwalniania ortofosforanów, wyznaczona na porównywalnym poziomie dla wieku osadu 18÷11 d, zaczynała szybko zwiększać się wraz z dalszym obniżaniem wieku osadu. Wydaje się, że WO = 10 d można uznać za



Rys. 5.33. Zależność szybkości uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych od wieku osadu

wartość kryterialną, opisującą granicę, od której w analizowanym układzie technologicznym następuje znaczący wzrost szybkości uwalniania $P-PO_4$ wraz z obniżaniem wieku osadu.

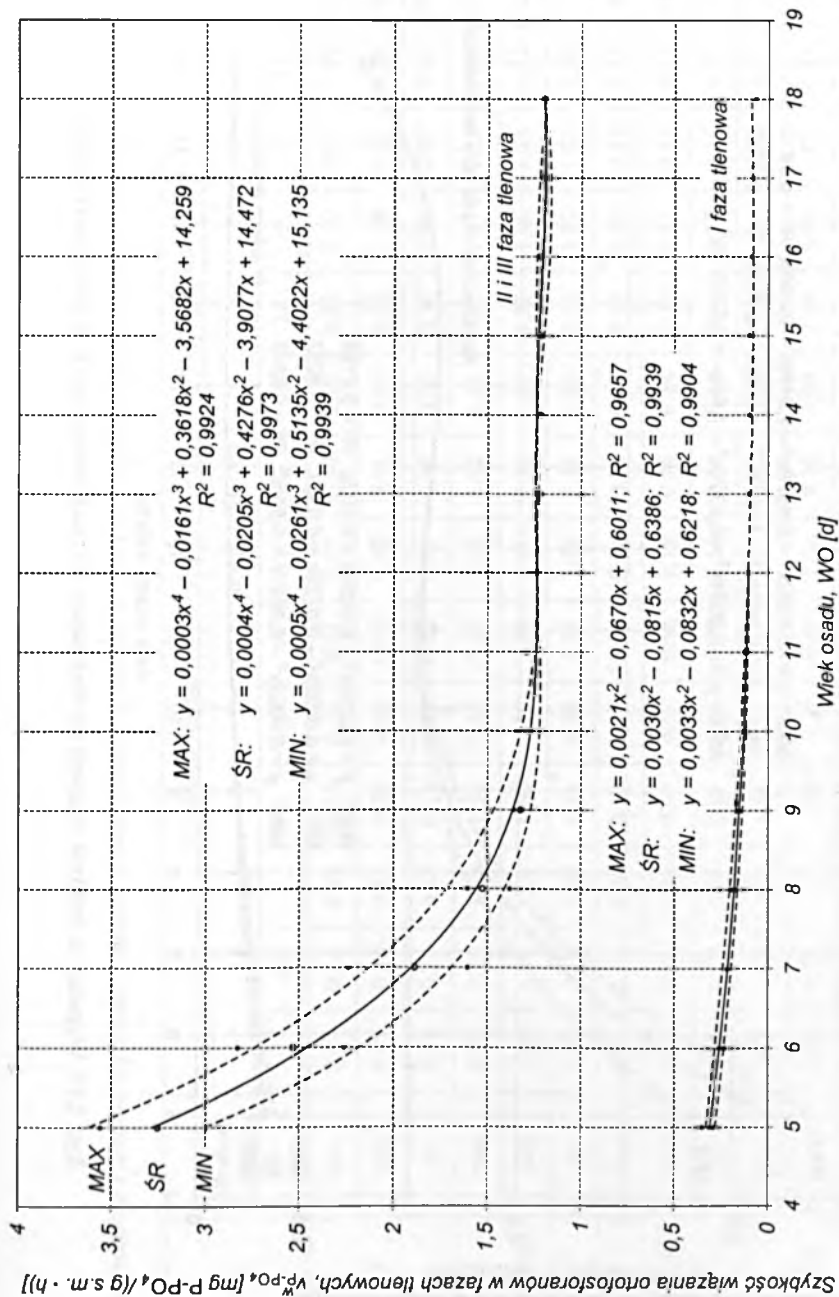
Tabela 5.9

Wartości ekstremalne i średnie szybkości uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych wyznaczone dla wieku osadu 5÷18 d

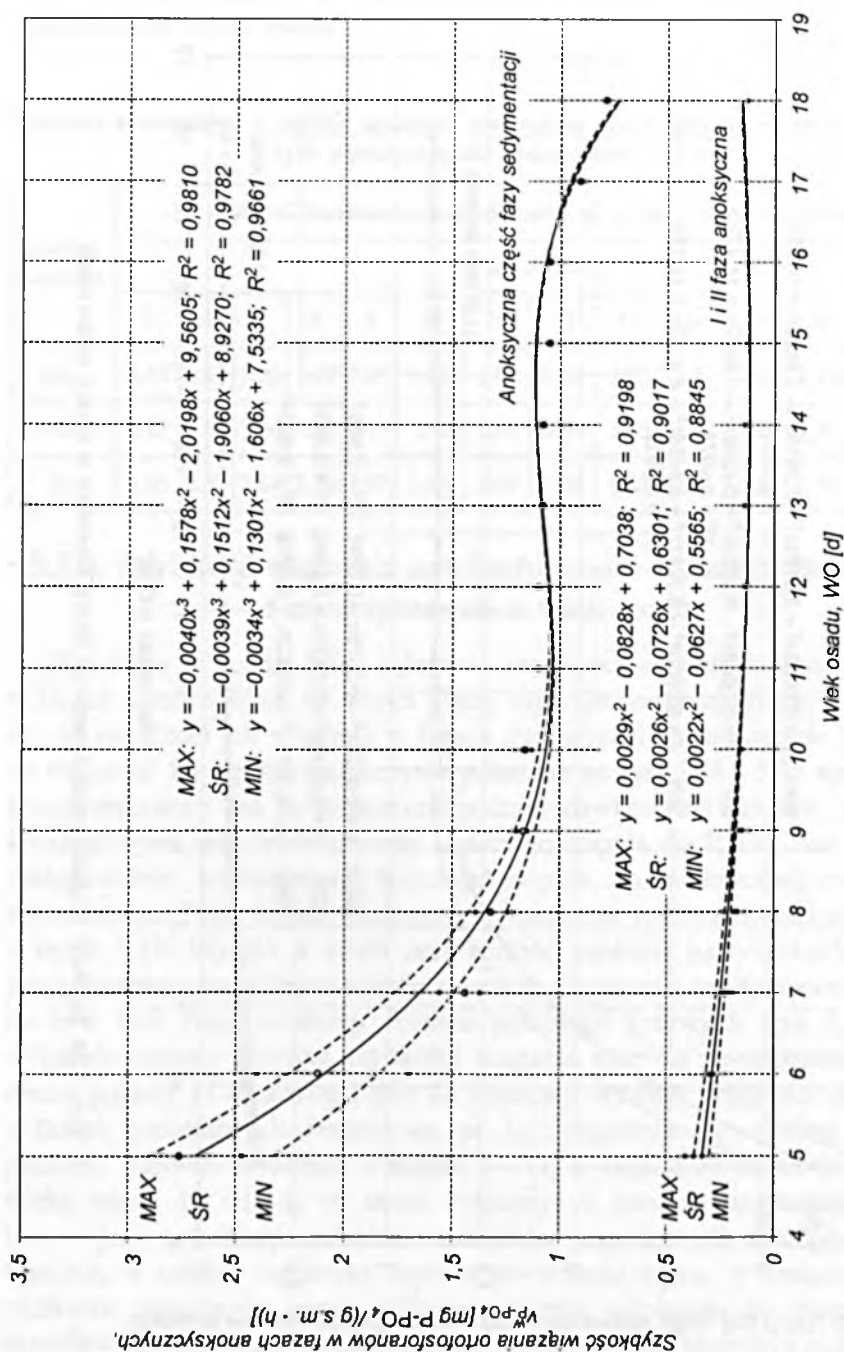
Rodzaj wartości	Szybkość uwalniania ortofosforanów $v_{P-PO_4}^{\#}$ [mg $P-PO_4$ /(g s.m.·h)]													
	Wiek osadu [d]													
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
min.	4,30	3,21	2,36	1,97	1,80	1,84	1,84	1,82	1,82	1,80	1,80	1,79	1,78	1,78
max	4,93	3,93	3,06	2,32	2,11	1,94	1,85	1,84	1,83	1,82	1,81	1,80	1,80	1,79
śr.	4,56	3,53	2,64	2,18	1,97	1,88	1,88	1,83	1,83	1,81	1,80	1,79	1,79	1,78

5.3.8. Szybkość wiązania ortofosforanów w fazach tlenowych i anoksycznych a wiek osadu

Wykazana w rozdz. 5.3.7 zależność szybkości uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych od wieku osadu sugeruje podobną relację w odniesieniu do szybkości ich wiązania w fazach tlenowych i anoksycznych. Dowodem na słuszność tej hipotezy są krzywe pokazane na rys. 5.34 i 5.35 opisane, dla I fazy tlenowej i faz anoksycznych podczas dawkowania ścieków, funkcjami kwadratowymi oraz wielomianami czwartego stopnia dla II i III fazy tlenowej, i odpowiednio wielomianami trzeciego stopnia dla anoksycznej części fazy sedimentacji. Dane będące podstawą wyznaczenia tych zależności zestawiono w tabeli 5.10. Wyniki w tabeli oraz rozkład punktów na rysunkach potwierdzają wcześniejsze przypuszczenie o istotnym wiązaniu ortofosforanów dopiero w II i III fazie tlenowej. Analiza przebiegu krzywych (rys. 5.34, 5.35) wykazuje rosnący przyrost szybkości wiązania wraz ze zmniejszaniem wieku osadu poniżej 11 d, analogicznie do tendencji wzrostu szybkości uwalniania w fazach beztlenowych. Ponadto na rys. 5.35 obserwuje się wyraźne obniżenie poziomu wartości szybkości wiązania $P-PO_4$ w fazie klarowania ścieków dla wieku osadu 17 i 18 d, co może świadczyć o tym, że na początku badań I serii, przy najniższej zawartości związków organicznych w dopływających ściekach, w osadzie czynnym dopiero powstawała nowa, w stosunku do początkowo istniejącej, grupa mikroorganizmów zdolnych do zwiększonego asymilowania fosforu z wykorzystaniem azotanów jako akceptora elektronów.



Rys. 5.34. Szybkość wiązania ortofosforanów w fazach tlenowych w funkcji wieku osadu



Rys. 5.35. Wypadkowa szybkość wiązania ortofosforanów w fazach anoksyjnych w funkcji wieku osadu

Tabela 5.10

Wartości ekstremalne i średnie szybkości wiązania ortofosforanów w fazach tlenowych i anoksylicznych wyznaczone dla wieku osadu 5÷18 d

Faza cyklu	Rodzaj wartości	Szybkość wiązania ortofosforanów $v_{P-PO_4}^w$ [mg P-PO ₄ /(g s.m.·h)]																
		Wiek osadu [d]																
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
I	min.	0,29	0,23	0,21	0,17	0,14	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,08	0,07			
	max	0,35	0,26	0,23	0,20	0,16	0,13	0,12	0,11	0,10	0,10	0,10	0,09	0,08	0,07			
	śr.	0,31	0,25	0,22	0,19	0,15	0,12	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,08	0,07			
II i III	min.	2,99	2,26	1,60	1,38	1,31	1,27	1,25	1,22	1,21	1,21	1,21	1,21	1,20	1,20			
	max	3,56	2,83	2,24	1,60	1,36	1,34	1,31	1,28	1,23	1,23	1,22	1,22	1,21	1,20			
	śr.	3,25	2,53	1,89	1,53	1,32	1,29	1,29	1,24	1,22	1,22	1,22	1,22	1,21	1,20			
I i II	min.	0,33	0,28	0,20	0,17	0,15	0,15	0,14	0,13	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13			
	max	0,41	0,31	0,24	0,19	0,17	0,16	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13			
	śr.	0,37	0,30	0,21	0,18	0,16	0,16	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13			
S/A	min.	2,47	1,70	1,37	1,24	1,15	1,13	1,09	1,09	1,08	1,08	1,05	1,05	0,90	0,78			
	max	2,90	2,40	1,56	1,39	1,20	1,17	1,11	1,10	1,09	1,09	1,06	1,05	0,91	0,79			
	śr.	2,76	2,12	1,44	1,31	1,17	1,16	1,10	1,10	1,09	1,09	1,06	1,05	0,91	0,79			

5.3.9. Wydajność uwalniania i wiązania ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu

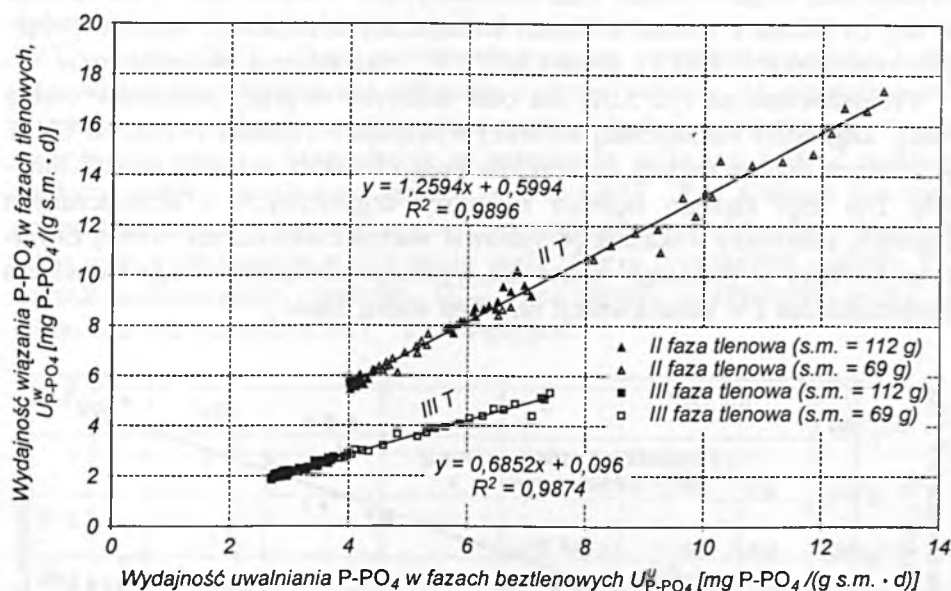
Wydajność uwalniania i wiązania ortofosforanów jest funkcją szybkości tych reakcji i czasu trwania określonych faz cyklu. Zgodnie z danymi w tabeli 5.7 najwyższa wydajność procesu uwalniania, w granicach $4,21 \div 13,0$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) i $4,01 \div 7,08$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) odpowiednio dla zawartości s.m. rzędu 69 i 112 g, uzyskano w I fazie beztlenowej, której czas trwania w zależności od charakterystyki dopływających ścieków i przebiegu potencjału redoks wynosił $45 \div 60$ min. Przy porównywalnych szybkościach procesu w stosunku do I fazy beztlenowej, w II podcyklu anaerobowym, trwającym zawsze 30 min, wydajność uwalniania ortofosforanów określono na poziomie $2,84 \div 7,40$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) – s.m. 69 g i $2,71 \div 3,75$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) – s.m. 112 g. W układzie obserwowano także uwalnianie w beztlenowym okresie fazy sedymentacji, dekantacji i fazy martwej, którego wydajność w całym eksperymencie wahała się w przedziale $0,36 \div 1,04$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) dla wyższego poziomu zawartości suchej masy w reaktorze i $0,59 \div 1,71$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) dla zawartości suchej masy rzędu 69 g. Z uwagi na fakt, że w omawianych badaniach osad odprowadzano nie w fazie martwej, ale na początku nowego cyklu (co pozwalało na dokładniejsze utrzymanie wieku osadu na założonym poziomie), uwolniony fosfor w większym stopniu wpływał na obciążenie osadu jego ładunkiem w kolejnym cyklu niż w przypadku wcześniejszego (zaraz po dekantacji) usuwania nadmiernej biomasy.

Zmniejszenie ładunku ortofosforanów w ściekach związane z wewnątrzkomórkową akumulacją polifosforanów z największą efektywnością zachodziło w II fazie tlenowej. W zależności od czasu jej trwania ($90 \div 120$ min) wydajność procesu wynosiła $5,90 \div 17,8$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) – zawartość s.m. 69 g i $5,71 \div 10,20$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) – zawartość s.m. 112 g. Proporcjonalnie do krótszego czasu trwania, w III fazie tlenowej (30 min) wydajność ubytku P-PO₄ ze ścieków wyznaczono odpowiednio do wzrostu zawartości osadu w reaktorze w przedziale $1,91 \div 5,34$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d) i $1,85 \div 2,68$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d).

W anoksyicznej części fazy sedymentacji, która zgodnie z przebiegiem krzywej potencjału redoks trwała zawsze około 30 min, osiągnano wydajność wiązania ortofosforanów porównywalną z zakresem wartości podanym powyżej dla III fazy aerobowej: dla poziomu zawartości osadu 69 g s.m. – $1,76 \div 4,35$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d), a dla zawartości osadu 112 g s.m. – $1,19 \div 2,22$ mg P-PO₄/ (g s.m.·d).

W literaturze przedmiotu przyjęto, że między ilością ortofosforanów uwolnionych z biomasy w fazie beztlenowej oraz związanych w fazie tlenowej zachodzi zależność liniowa. Relacje takie określono dla II i III fazy tlenowej w przyjętym układzie technologicznym SBR (rys. 5.36). Współczynnik kierunkowy prostej, wyznaczonej w postaci $y = ax + b$, dla II fazy tlenowej (trwającej zawsze dwukrotnie dłużej niż poprzedzająca ją I faza beztlenowa) dowodzi, że

odpowiednio dobrany czas fazy zapewniał w przyjętej strategii oczyszczania średnio o 25% większą akumulację $P-PO_4$ w stosunku do uwolnionego w warunkach anaerobowych ładunku fosforu z ortofosforanów. Dodatnia wartość współczynnika b może być uznana za parametr korygujący odzwierciedlający zużycie ortofosforanów w procesach biosyntezy. W III fazie tlenowej określonej 30-minutowym czasem napowietrzania ścieków wydajność wiązania ortofosforanów wynosiła, zgodnie z rys. 5.36, tylko około 69% uwolnionego ładunku w II podcyklu anaerobowym. Znacząca część ładunku $P-PO_4$ pozostałego po ostatniej fazie tlenowej w reaktorze była akumulowana przez BAP w fazie klarowania ścieków (tabela 5.7). Sumaryczny ładunek ortofosforanów usuwany w III fazie tlenowej i w następującej po niej anoksycznej części fazy sedimentacji przewyższał średnio także o około 25% ładunek uwolniony w II fazie beztlenowej.



Rys. 5.36. Zależność dobowej wydajności wiązania ortofosforanów w fazach tlenowych w funkcji wydajności ich uwalniania w poprzedzających fazach beztlenowych

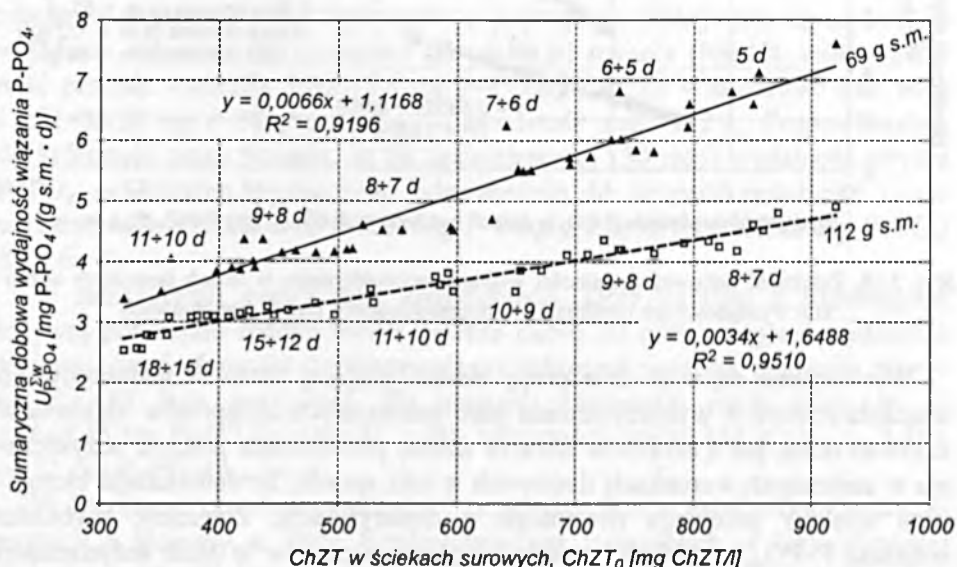
Wytworzenie się w osadzie grupy bakterii mającej zdolność nadmiarowego wiązania fosforu z wykorzystaniem jako ostatecznych akceptorów elektronów zarówno tlenu, jak i azotanów stwarza szansę prowadzenia procesu oczyszczania w zmiennych warunkach tlenowych w taki sposób, że defosfatacja biologiczna ścieków przebiega równolegle z denitryfikacją. Zależność szybkości wiązania $P-PO_4$ i szybkości redukcji stężenia azotanów w fazie sedimentacji (rys. 5.19) równoważna relacji wydajności tych procesów pozwalają przypuszczać, że w całej serii I oraz serii II, przy zawartości s.m. w reaktorze na poziomie 112 g wiązanie ortofosforanów w tej części cyklu następowało tylko z równoczesną redukcją ładunku azotu utlenionego (szybkie wykorzystanie

tleny po III fazie tlenowej i jego deficyt od początku fazy klarowania). Znacząco większa szybkość wiązania dla s.m. rzędu 69 g ($WO = 7 \div 5$ d) oznacza możliwość przebiegu tej reakcji na początku fazy sedymentacji z wykorzystaniem tlenu pozostającego w urządzeniu po ostatniej fazie z napowietrzaniem.

5.3.10. Sumaryczna dobową wydajność wiązania ortofosforanów

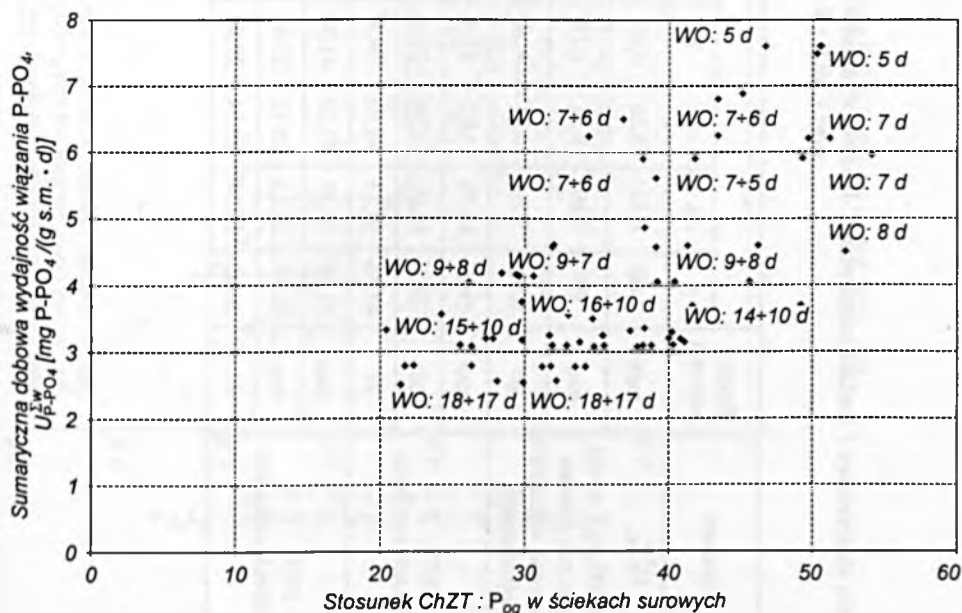
Dla każdej z przeprowadzonych w pracy prób monitoringowych wyznaczono sumaryczną dobową wydajność wiązania ortofosforanów ($U_{P-PO_4}^{\Sigma w}$), zdefiniowaną jako suma wydajności procesów jednostkowych w kolejnych fazach cyklu: wiązania ze znakiem „+” i uwalniania ze znakiem „-”. Uzyskane wartości parametru przyporządkowano poziomowi zawartości suchej masy w reaktorze, wiekowi osadu oraz charakterystyce ścieków surowych, uznając w niej za istotne z punktu widzenia biologicznej defosfatacji: stężenie związków organicznych (ChZT), iloraz ChZT : P_{og} oraz stężenie ortofosforanów.

Przedstawione na rys. 5.37, dla obu badanych w pracy poziomów suchej masy, zależności sumarycznej dobowej wydajności wiązania $P-PO_4$ od ChZT w ściekach dopływających do reaktora mają charakter rosnącej funkcji liniowej. Dla tego samego stężenia związków organicznych w oczyszczanych ściekach, omawiany wskaźnik przyjmował wartości większe dla niższej zawartości biomasy w reaktorze, zatem dla wyższego obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń i w konsekwencji niższego wieku osadu.



Rys. 5.37. Zależność sumarycznej dobowej wydajności wiązania $P-PO_4$ w funkcji ChZT ścieków dopływających do reaktora, dla zawartości s.m. w reaktorze 69 i 112 g (zakres stężeń $P-PO_4$ w ściekach dopływających do reaktora: 6,7÷13,9 mg $P-PO_4/l$)

W tabeli 5.11 zestawiono ekstremalne i średnie wartości $U_{P-PO_4}^{\Sigma w}$ odpowiadające określonej wiekowi osadu i zakresowi proporcji ChZT : P i BZT₅ : P w ściekach surowych. Z analizy stabelaryzowanych danych wynika, że w większości przypadków stosunek BZT₅ : P w ściekach dopływających do reaktora spełniał cytowany w literaturze warunek minimalnej wartości 20, gwarantującej przebieg biologicznej defosfatacji. Ponieważ skład ścieków syntetycznych, na których prowadzono badania, pozwalał na uzyskanie ChZT : BZT₅ w granicach 1,2÷1,35, a nie na poziomie 1,5÷2,0 jak to ma miejsce w rzeczywistych ściekach miejskich, uznano tu stosunek BZT₅ do stężenia fosforu ogólnego za bardziej miarodajny niż wymagany ChZT : P powyżej 40. Proporcja BZT₅ : P przyjmowała wartości mniejsze od sugerowanej za minimalną podczas kilku cykli pracy reaktora, w których osad czynny osiągał wiek 10, 11, 15, 16, 17, 18 d. Mimo to, także wtedy w układzie obserwowano proces redukcji ładunku fosforu na drodze biologicznej, przebiegający z efektywnością gwarantującą dopuszczalne stężenia fosforu w ściekach oczyszczonych. Z tego powodu iloraz BZT₅ : P (czy ChZT : P) nie powinien być uznany za jedyne abiotyczne kryterium warunkujące biologiczne usuwanie fosforu, podobnie jak nie można jednoznacznie powiedzieć, że jego duża wartość będzie gwarantować wysoką efektywność procesu. Stwierdzenie to potwierdza także rys. 5.38. Z rozkładu punktów wynika, że dla tego samego zakresu ChZT : P w ściekach surowych przyrost sumarycznej dobowej wydajności wiązania ortofosforanów następował tylko wraz z obniżaniem wieku osadu oraz, że przy tym samym zakresie WO wartość analizowanego parametru $U_{P-PO_4}^{\Sigma w}$ pozostawała na zbliżonym poziomie, mimo wzrostu stosunku ChZT : P w dopływie.

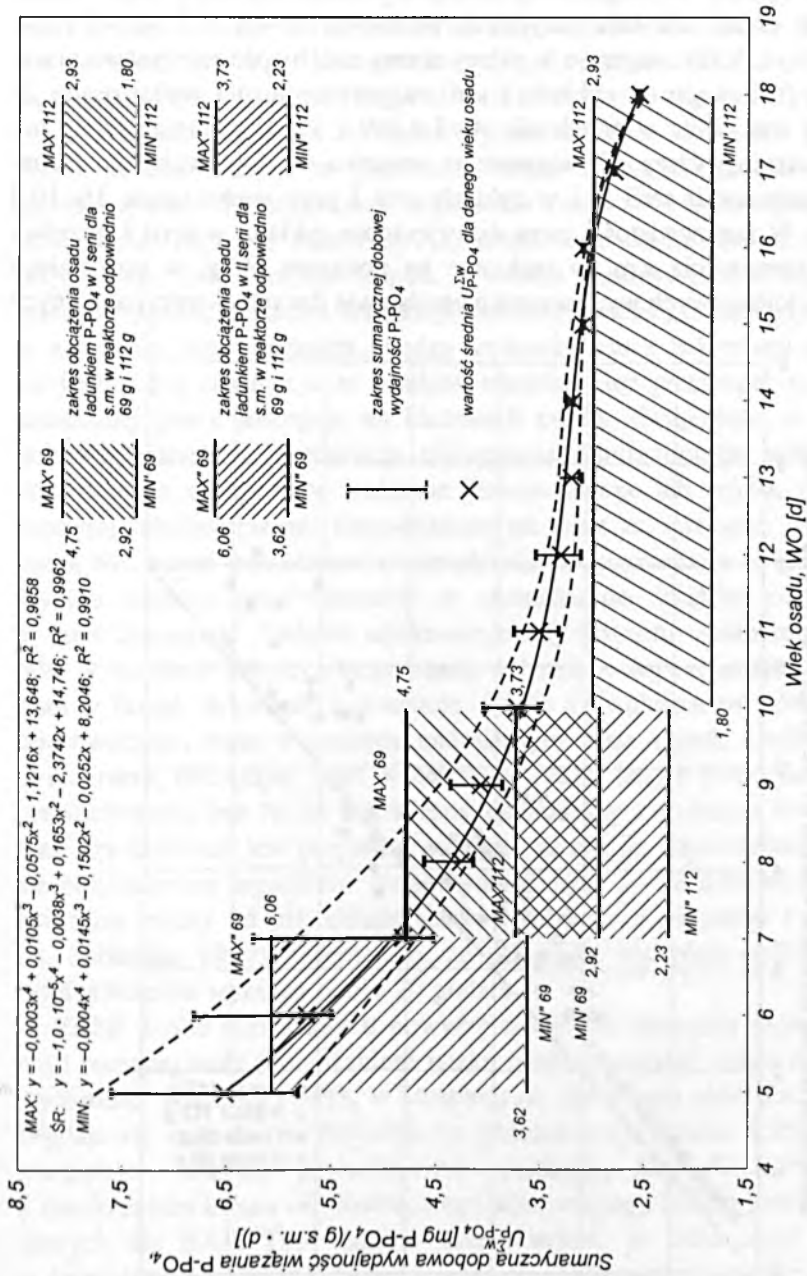


Rys. 5.38. Zmiany sumarycznej dobowej wydajności wiązania P-PO₄ w funkcji stosunku ChZT : P_{og} w ściekach dopływających do reaktora

Tabela 5.11

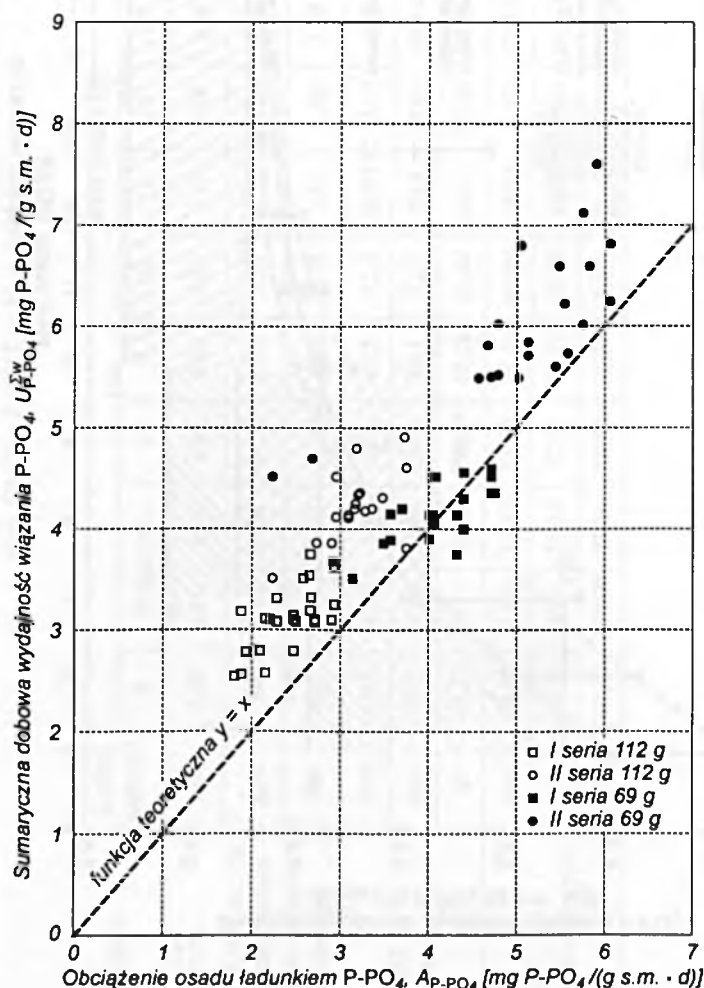
Wartości ekstremalne i średnie sumarycznej dobowej wydajności wiązania ortofosforanów odpowiadające określönemu wiekowi osadu i zakresowi ChZT : P (BZT₅ : P) w ściekach surowych

Parametr	Rodzaj wartości	Wiek osadu [d]													
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$U_{P-PO_4}^{2w}$ [mg P-PO ₄ /(g s.m.· d)] sumaryczna dobowa wydajność wiązania ortofosforanów	max	7,60	6,81	6,24	4,61	4,36	4,05	3,75	3,54	3,31	3,25	3,10	3,10	2,79	2,57
	min.	5,8	5,49	4,52	4,14	4,06	3,51	3,32	3,11	3,10	3,18	3,08	3,08	2,78	2,54
	śr.	6,51	5,73	4,81	4,26	4,07	3,72	3,51	3,30	3,20	3,19	3,09	3,09	2,79	2,55
ChZT : P w ściekach surowych	max	50,5	48,50	54,1	53,4	48,5	52,4	40,63	40,22	40,0	42,3	39,20	36,60	34,20	32,20
	min.	39,5	36,00	31,40	29,4	26,1	22,7	20,4	32,07	28,10	26,1	24,30	22,70	21,4	20,40
	śr.	47,35	39,73	41,93	38,8	40,38	35,44	30,18	36,50	32,20	31,50	29,30	26,50	27,10	24,40
BZT ₅ : P w ściekach surowych	max	38,85	37,89	43,28	41,08	38,49	40,94	33,86	31,92	33,33	35,25	30,15	27,11	26,51	24,77
	min.	30,38	28,13	25,12	22,62	20,71	16,69	17,00	25,45	21,62	21,75	19,29	18,02	16,46	15,69
	śr.	36,42	31,04	33,54	29,85	32,05	28,35	25,15	28,97	25,56	25,61	23,25	21,54	21,01	19,06



Rys. 5.39. Zależność sumarycznej dobowej wydajności wiązania ortofosforanów od wieku osadu

Interpretacja graficzna bezpośredniej zależności sumarycznej dobowej wydajności wiązania $P-PO_4$ od wieku osadu, odniesiona do zakresów obciążenia osadu dopływającym w ciągu doby ładunkiem ortofosforanów odpowiednio w I i II serii badań dla obu przyjętych poziomów zawartości suchej masy w reaktorze (rys. 5.39), sugeruje z jednej strony możliwość niewystarczającego usuwania fosforanów w cyklach I serii eksperymentu dla wieku osadu 17 i 18 d (112 g s.m.) oraz w przedziale 10÷7 d (69 g s.m.), z drugiej strony potencjalne znacznie wyższe ich wiązanie w stosunku do dopływającego ładunku w większości cykli serii II i w cyklach serii I przy wieku osadu 16÷10 d (112 g s.m.). W rzeczywistości poza dziewięcioma cyklami w serii I, przebiegającymi z zawartością s.m. w reaktorze na poziomie 69 g, w pozostałych próbach monitoringowych wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych



Rys. 5.40. Sumaryczna dobową wydajność wiązania ortofosforanów w funkcji obciążenia osadu ich ładunkiem

sumaryczna wydajność wiązania $P-PO_4$ przekraczała wartość dobowego obciążenia osadu dopływającym wraz ze ściekami ładunkiem ortofosforanów (rys. 5.40). Mimo to, zgodnie z danymi w tabeli 5.8, analiza niesączonej próbki ścieków odpływających z reaktora wykazywała zawsze pozostałe stężenie fosforu ogólnego, równoważne stężeniu rozpuszczalnych ortofosforanów na poziomie $0,7 \pm 1,2$ mg $P-PO_4/l$ w serii I i $0,55 \pm 0,9$ mg $P-PO_4/l$ w serii II.

W ściekach surowych na fosfor ogólny składały się w 65–75% rozpuszczalne ortofosforany i w pozostałej części nieorganiczne nierozpuszczalne skondensowane fosforany oraz organiczne fosfo-di- i fosfo-tripeptydy będące składnikiem peptonu. Fosforany skondensowane stanowiące kompleksy jonu wapniowego z fosforanem wapnia o wzorze sumarycznym $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, jako nierozpuszczalne bez wstępnej hydrolizy kwaśnej, nie mogły brać udziału w wymianie ortofosforanów między środowiskiem a bakteriami akumulującymi fosfor. Ich eliminacja ze ścieków musiała więc przebiegać na drodze mechanicznej przez adsorpcję na kłaczkach osadu. Zwiększona w stosunku do dobowego dopływu akumulacja biologiczna ortofosforanów wskazuje jednak pośrednio na obecność w reaktorze jeszcze innego ich źródła, poza rozpuszczonymi ortofosforanami doprowadzanymi wraz ze ściekami. Jednym z nich mogą być ścieki pozostające w urządzeniu po poprzednim cyklu, zawierające wyższe stężenie ortofosforanów w stosunku do ścieków odprowadzanych w fazie dekantacji. Badania udokumentowały bowiem uwalnianie ortofosforanów w warstwie zagęszczonego osadu w beztlenowej części fazy sedimentacji oraz w fazach dekantacji i przestoju. Część z uwolnionego wówczas ładunku odprowadzano wraz z osadem nadmiernym poza układ, część pozostawała w reaktorze, obciążając osad w kolejnym cyklu. Innym potencjalnym źródłem ortofosforanów jest fosfor organiczny pochodzący z rozkładu biomasy. Ponieważ liza komórek jest procesem ciągłym, zatem po odpowiednio długim czasie polifosforany organiczne mogą hydrolizować do ortofosforanów. Szybkość hydrolizy zależy od pH, składu ścieków, obecności enzymów i czasu (Wyroba, Sobiecka, 1999). Ocenia się, że całkowita hydroliza polifosforanów do ortofosforanów wymaga około 20 godzin.

Żadne z obu rozważanych powyżej źródeł nie tłumaczy jednak tak znacznej i rosnącej wraz z obniżaniem wieku osadu nadwyżki dobowej sumarycznej wydajności wiązania $P-PO_4$ w stosunku do dobowego nimi obciążenia osadu. Wydaje się uzasadniona hipoteza, że podczas oczyszczania ścieków zewnątrzkomórkowe enzymy proteolityczne rozkładają fosfo-di- i fosfo-tripeptydy z uwolnieniem kwasu ortofosforowego stanowiącego źródło jonów ortofosforanowych dla BAP. Tym samym należy uznać, że duża część ładunku P_{og} w ściekach ponad $P-PO_4$ była usuwana w analizowanym układzie technologicznym w drodze biologicznej akumulacji polifosforanów w komórkach bakterii defosfatacyjnych, a tylko pozostała część w drodze sorpcji na kłaczkach osadu.

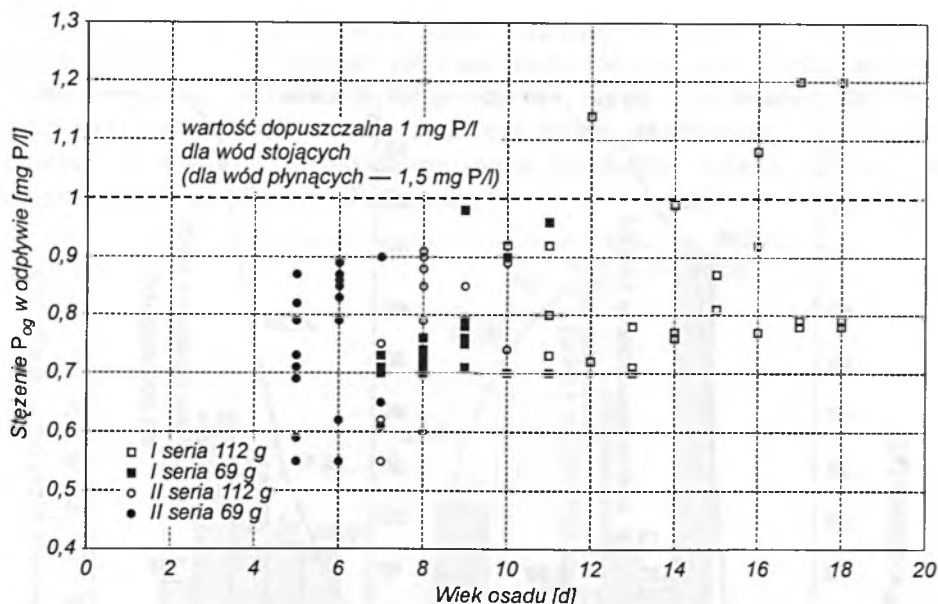
Przy porównywalnych w dużej części prób zawartościach ortofosforanów i fosforu ogólnego w dopływających do urządzenia ściekach (tab. 5.5 i 5.6),

zbliżony poziom fosforu w odpływie powinien sugerować, że bez względu na różnice w wieku osadu układ wiąże porównywalny ładunek tego pierwiastka. Ponieważ jednak, jak stwierdzono powyżej, fosfor w reaktorze biologicznym w warunkach beztlenowo-tlenowych może być usuwany na drodze biologicznej i przez sorpcję na kłaczkach, należy przypuszczać, że w zależności od wieku osadu różna część ładunku fosforu ogólnego jest akumulowana przez BAP. Przy wysokim WO, niskim obciążeniu łatwo przyswajalnym ładunkiem ChZT i równoległym prawdopodobnym rozkładzie biomasy w reaktorze (przebiegającym w wyższym stopniu niż ma to miejsce przy osadach młodszych) wyspecjalizowana biomasa akumuluje dopływający ze ściekami ładunek rozpuszczonych ortofosforanów, pozostała zaś frakcja fosforu (trudno rozkładalna) w znaczącym stopniu jest usuwana w drodze adsorpcji, bo tylko jej nieznaczna część jest wówczas rozłożona przez zewnątrzkomórkowe enzymy do rozpuszczalnych ortofosforanów. W przypadku osadu o niskim wieku, mikroorganizmy prawdopodobnie mają większą zdolność rozkładu trudno rozpuszczalnych fosfopeptydów. Uwalniane wówczas jony ortofosforanowe, przy wyższym obciążeniu osadu związkami węgla organicznego biorą udział w nadmiarowej akumulacji fosforu przez bakterie defosfatacyjne, co zostało zaobserwowane w przeprowadzonych badaniach jako rosnąca wraz ze spadkiem WO sumaryczna wydajność wiązania ortofosforanów, której wartość przekraczała, w większości analizowanych cykli, doprowadzany w ciągu doby do reaktora ze ściekami surowymi ładunek $P-PO_4$.

5.3.11. Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych

Ostateczny efekt procesu defosfatacji przebiegającego w przyjętej strategii oczyszczania ścieków w reaktorze SBR oceniono przez porównanie uzyskanych wartości stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych z obowiązującymi wartościami wynikającymi z Rozporządzenia (1991).

Bez względu na udokumentowany wcześniej w pracy wzrost sumarycznej wydajności wiązania ortofosforanów wraz z obniżaniem wieku osadu, w odpływie z reaktora stężenie fosforu ogólnego pozostawało zawsze w przedziale $0,55 \div 1,2$ mg P/l, przy czym zgodnie z danymi przedstawionymi na rys. 5.41, najmniejsze wartości oznaczono dla $WO = 5 \div 8$ d. Największa liczba wartości stężenia P_{og} w ściekach oczyszczonych mieściła się w granicach $0,7 \div 0,9$ mg P/l, co potwierdzają także histogramy przedstawione na rys. 5.42 i 5.43. Dystrybuenta wyznaczona z podziałem na serie i zawartość suchej masy w reaktorze dowodzi, że w każdej z analizowanych serii wyniki w odpływie w 100% analizowanych przypadków były mniejsze od 1,5 mg P/l (wartość dopuszczalna dla wód płynących) i tylko w I serii w czterech cyklach dla zawartości s.m. w reaktorze na poziomie 112 g (rys. 5.41) nie uzyskano poziomu dopuszczalnego dla wód stojących (1 mg P/l).



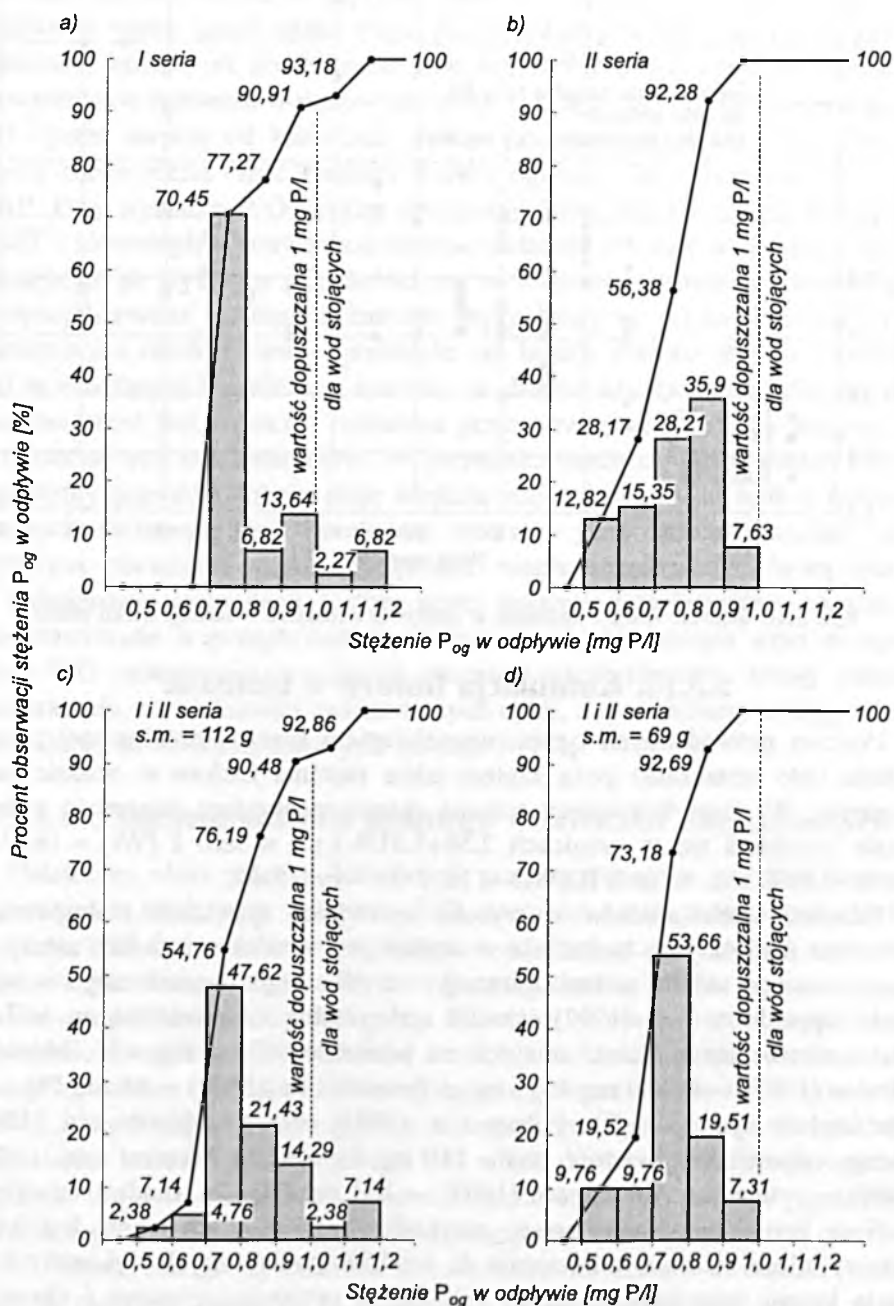
Rys. 5.41. Stężenie fosforu ogólnego w odpływie z reaktora w funkcji wieku osadu

5.3.12. Kumulacja fosforu w biomase

Podczas prowadzonych badań, uzupełnieniem kontroli analitycznej całego układu było oznaczanie poza azotem także stężenia fosforu w osadzie nadmiernym. W ciągu 9 miesięcy trwania eksperymentu jego zawartość w biomase zmieniała się w granicach 2,58÷3,61% s.m. w serii I ($WO = 18 \div 7$ d) i 3,28÷4,96% s.m. w serii II ($WO = 10 \div 5$ d) — rys. 5.44.

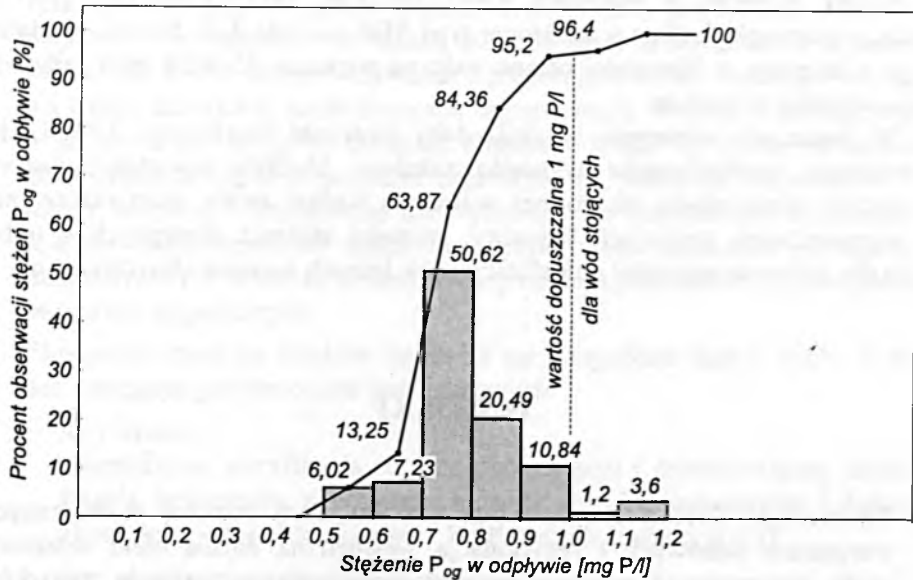
Zdaniem wielu autorów w wysoko sprawnych systemach biologicznego usuwania fosforu, jego kumulacja w osadzie jest stosunkowo duża i zależy od zastosowanego układu technologicznego i źródła węgla organicznego w ściekach. Appeldoorn i in. (1992) określili maksymalną zawartość fosforu w osadzie oczyszczającym ścieki miejskie na poziomie 35 mg P/g s.m., Manning i Irvine (1985) — 40÷60 mg P/g s.m., a Rensink i in. (1979) — 68 mg P/g s.m. Dla ścieków syntetycznych, Fukase i in. (1985) oraz Appeldoorn i in. (1992) podają odpowiednią wartość rzędu 110 mg P/g s.m., a Wentzel i in. (1988, 1989) — cytując za Appeldoorn (1992) — 180 mg P/g s.m. osadu. Najwyższy poziom kumulacji oznaczono w przypadku, gdy źródłem węgla był kwas octowy, nieco niższą w odniesieniu do ścieków syntetycznych wykonanych na bazie kwasu octowego i glukozy lub kwasu octowego, peptonu i ekstraktu drożdżowego. Najmniejsze wartości koncentracji fosforu w osadzie obserwowano dla ścieków miejskich.

W kontekście zacytowanych powyżej danych literaturowych, w badaniach własnych zawartość fosforu w biomase osadu czynnego była na poziomie bardzo niskim i porównywalnym raczej z wartościami uzyskiwanymi dla ścieków

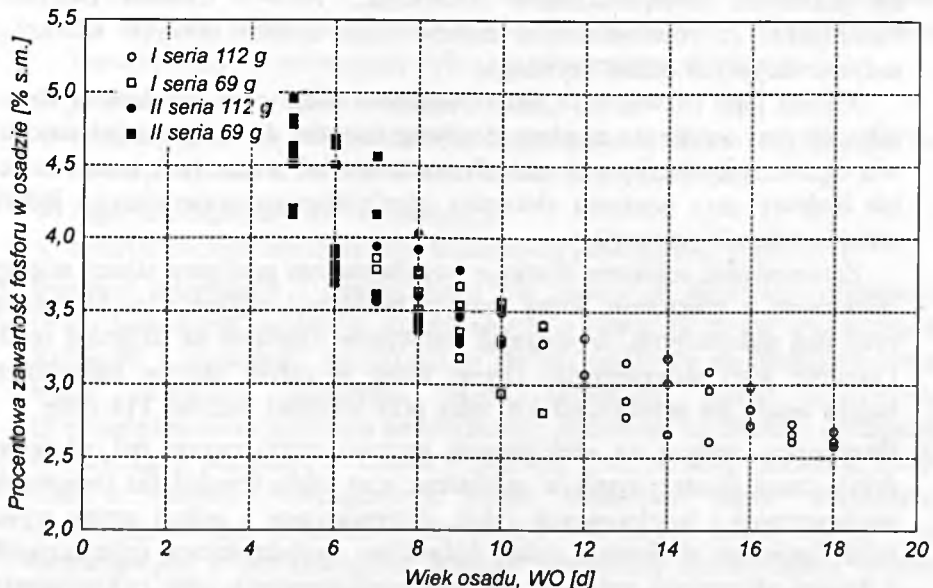


Rys. 5.42. Histogramy i dystrybuanty stężenia fosforu ogólnego w odpływie: a) I seria badań, b) II seria badań, c) zawartość s.m. w reaktorze 112 g (I i II seria), d) zawartość s.m. w reaktorze 69 g (I i II seria)

miejskich; mimo to analizowany układ pracujący na ściekach syntetycznych gwarantował w całym okresie prowadzonych doświadczeń wysoką efektywność biologicznej defosfatacji. Obserwowany wzrost omawianego parametru wraz z obniżaniem wieku osadu może być kolejnym pośrednim dowodem na zwiększanie wówczas w biocenozie osadu liczebności bakterii zdolnych do nadmiarowej akumulacji polifosforanów.



Rys. 5.43. Histogramy i dystrybuanty stężeń P_{og} w odpływie dla całości badań monitoringowych



Rys. 5.44. Wpływ wieku osadu na procentową zawartość fosforu w osadzie nadmiernym dla wartości suchej masy w reaktorze 69 i 112 g

Appeldoorn i in. (1992) przeanalizowali osady o zawartości fosforu od 2,9 do 11,6% s.m. pod kątem poziomu jego uwalniania. Po jednej godzinie przebywania osadu w warunkach beztlenowych i w obecności kwasu octowego w stężeniu 1 g ChZT/l, autorzy uzyskali uwalnianie fosforu od 6,7% do 85% jego całkowitego stężenia w biomase. Wartości większe 41÷85% odpowiadały układowi periodycznemu, dla którego maksymalny poziom fosforu w osadzie oceniono w granicach 4,4÷11,6% s.m. Także Kuba i in. (1993), badając usuwanie fosforu w reaktorze typu SBR, ocenili ilość fosforu uwalnianego z biomasy w obecności octanu sodu na poziomie 45÷63% jego całkowitego stężenia w osadzie.

W badaniach własnych, w skali doby (warunki beztlenowe 3,75÷4,5 h) uwalnianie ortofosforanów wynosiło zaledwie 15÷20% zawartości fosforu w suchej masie osadu, na co bez wątpienia wpływ miały dużo niższe, niż w wymienionych pozycjach literatury, wartości stężenia dostępnych w układzie dla mikroorganizmów defosfatacyjnych lotnych kwasów tłuszczowych.

WNIOSKI

1. Technologia SBR z długotrwałym dawkowaniem ścieków w zmiennych warunkach tlenowych i recyrkulacją wewnętrzną dającą efekt selektora, może gwarantować wysoko sprawne zintegrowane usuwanie związków węgla, azotu i fosforu do poziomu dyktowanego obowiązującymi przepisami prawnymi (Rozporządzenie MOŚŻNiL, 1991 i Council Directive 91/271/EEC) z równoczesnym zachowaniem bardzo dobrych własności sedymentacyjnych osadu czynnego.

Atutem tego rozwiązania jest stosunkowo długi czas napełniania zbiornika, co przy założeniu ciągłego dopływu ścieków do oczyszczalni umożliwia ograniczenie liczby pozostałych reaktorów lub wręcz brak konieczności ich budowy przy istnieniu zbiornika uśredniającego, stanowiącego jednocześnie zbiornik retencyjny.

Zastosowanie selektora skutkuje powstawaniem gradientu stężeń między selektorem a reaktorem, który sprzyja dominacji organizmów kłaczkujących nad nitkowatymi, wywierając pozytywne działanie na strukturę osadu i łatwość jego sedymentacji. Dzięki temu w całym okresie badawczym indeks osadu nie przekraczał 130 ml/g przy wartości średniej 114 ml/g.

2. Decydujący wpływ na efektywność procesu oczyszczania ma właściwy dobór czasu przetrzymania w selektorze oraz czasu trwania faz tlenowych, anoksycznych i beztlenowych cyklu, determinujący z jednej strony wysokość fazowego obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych, z drugiej aktywność metaboliczną wyspecjalizowanych grup mikroorganizmów uczestniczących w przebiegu określonych procesów jednostkowych.

Przeprowadzone badania wykazały, że recyrkulacja wewnętrzna na poziomie 100% dopływu, czas przetrzymania w warunkach anaerobowych (lub anoksycznych) w selektorze rzędu 10÷15 minut oraz długości podcykli, określane zmianami potencjału redoks zapewniają równie korzystne warunki dla procesów mineralizacji węgla organicznego, nityfikacji, denityfikacji i defosfatacji biologicznej w szerokim zakresie wieku osadu 18÷5 dni.

3. Przebieg usuwania związków organicznych (ChZT) jest funkcją warunków tlenowych w reaktorze. W fazach aerobowych i anaerobowych szybkości zużywania ChZT są porównywalne i proporcjonalne do fazowego obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. W fazach anoksycznych z dawkowaniem ścieków, szybkość eliminacji ChZT nie zależy od fazowego obciążenia osadu substratami organicznymi, pozostaje natomiast w korelacji liniowej z szybkością denityfikacji. Po zakończeniu dawkowania ścieków mikroorganizmy osadu nie wykorzystują substratów zewnątrzkomórkowych, co świadczy o braku w tej części cyklu łatwo przyswajalnych związków organicznych.
4. Eliminacja azotu ze ścieków zachodzi we wszystkich fazach cyklu w drodze następujących procesów jednostkowych:
 - *fazy tlenowe*
autotroficzna nityfikacja (proces dominujący) i heterotroficzna denityfikacja beztlenowa z udziałem klasycznych denityfikatorów i bakterii akumulujących polifosforany – BAP (proces towarzyszący),
 - *fazy anoksyczne z dawkowaniem ścieków*
heterotroficzna denityfikacja beztlenowa z udziałem klasycznych denityfikatorów oraz BAP (proces dominujący) i heterotroficzna nityfikacja tlenowa połączona z heterotroficzną denityfikacją tlenową (proces towarzyszący, przebiegający tylko na powierzchni ścieków),
 - *fazy beztlenowe z dawkowaniem ścieków*
przebiegająca na powierzchni ścieków heterotroficzna nityfikacja tlenowa połączona z heterotroficzną denityfikacją tlenową,
 - *część anoksyczna fazy sedymentacji*
heterotroficzna denityfikacja beztlenowa prowadzona przez BAP.
5. Przebieg nityfikacji i denityfikacji nie zależy od fazowego obciążenia osadu ładunkiem związków organicznych, a zatem także od wieku osadu. Szybkość i wydajność nityfikacji w danym podcyklu są funkcjami liniowymi fazowego obciążenia osadu ładunkiem azotu amonowego (z uwzględnieniem produktu amonifikacji), natomiast szybkość i wydajność denityfikacji pozostają w korelacji liniowej z szybkością eliminacji ChZT oraz z fazowym obciążeniem osadu ładunkiem azotu utlenionego (z uwzględnieniem produktów nityfikacji). W fazach anoksycznych oraz beztlenowych z dawkowaniem ścieków wydajność denityfikacji wynosi 100% równoważąc fazowe obciążenie osadu ładunkiem azotanów (w układzie nie obserwowano kumulacji azotynów).

6. Na wysoki efekt nityfikacji (powyżej 90%) bez względu na wiek osadu mają wpływ następujące warunki prowadzenia procesu:
 - zawsze niskie fazowe obciążenie osadu ładunkiem ChZT w reaktorze dzięki zastosowaniu selektora,
 - stosunkowo stały ładunek azotu amonowego równomiernie doprowadzanego w cyklu,
 - w fazach tlenowych stężenie tlenu utrzymujące się na stałym poziomie $2 \text{ mg O}_2/\text{l}$,
 - w fazach anoksycznych i beztlenowych niskie stężenie tlenu na powierzchni ścieków (dzięki stałemu mieszaniu zawartości reaktora) umożliwiające przebieg heterotroficznej nityfikacji tlenowej,
 - wpracowanie układu przy wyższym wieku osadu i jego stopniowe obniżanie w trakcie trwania badań.
7. Wydajność denityfikacji w fazach anoksycznych i beztlenowych, równoważna fazowemu obciążeniu osadu ładunkiem azotu utlenionego, jest możliwa dzięki zastosowaniu selektora i wielokrotnej zmiany warunków tlenowych w reaktorze. Połączenie inicjowanego w selektorze, w warunkach wysokiego stężenia łatwo przyswajalnego ChZT, mechanizmu gromadzenia substratu z wykształceniem w osadzie populacji bakterii zdolnych do nadmiarowego przyswajania fosforu z wykorzystaniem azotanów prowadzi do powstania w analizowanym układzie synergizmu procesów denityfikacji i defosfatacji biologicznej. Recyrkulacja mieszaniny ścieków z osadem z reaktora do selektora sprzyja dodatkowej denityfikacji w selektorze podczas trwania faz tlenowych i anoksycznych.
8. Usuwanie fosforu ze ścieków przebiega w znaczącym stopniu na drodze biologicznej i tylko niewielka nierozkładalna jego frakcja jest eliminowana mechanicznie przez sorpcję na kłaczkach osadu. Reakcje uwalniania i wiązania ortofosforanów przebiegają prawdopodobnie równolegle we wszystkich fazach cyklu z dawkowaniem ścieków (w selektorze lub/i reaktorze), jednak ze zdecydowaną przewagą wiązania w fazach tlenowych, z nieznaczną przewagą tego procesu w fazach anoksycznych (udział BAP w denityfikacji) i z wyraźną dominacją uwalniania w fazach beztlenowych. W fazie sedimentacji wiązanie ortofosforanów w znaczącym stopniu zachodzi z wykorzystaniem azotanów jako akceptorów elektronów, co prowadzi do wysoko efektywnej denityfikacji i całkowitego braku azotanów w odpływie.
9. Wartości szybkości i wydajności reakcji uwalniania ortofosforanów zwiększają się wraz z obniżaniem wieku osadu, pozostając przy tym w korelacji liniowej z szybkością usuwania związków organicznych. Spadek wieku osadu pociąga za sobą zwiększenie wartości współczynnika proporcjonalności $\Delta \text{P-PO}_4 : \Delta \text{ChZT}$, co w świetle danych literaturowych może być dowodem na zwiększanie wówczas w biocenozie osadu liczebności bakterii defosfatacyjnych. W badaniach wykazano liniową zależność szybkości i wydajności wiązania w fazach tlenowych od, odpowiednio, szybkości

i wydajności uwalniania w poprzedzających fazach beztlenowych, co jest pośrednim dowodem właściwego doboru czasów trwania tych faz.

10. Badania dowiodły, że większy wpływ na efektywność biologicznej defosfatacji ma wiek osadu oraz wytworzona populacja BAP i odpowiedni potencjał energii w wewnątrzkomórkowych łańcuchach polifosforanowych niż wyższy od 20 stosunek ChZT : P w oczyszczanych ściekach. Jeśli nawet literaturowe kryterium biologicznej defosfatacji $BZT_5 : P = 20 \div 1$ nie było spełnione, to w analizowanym układzie obserwowano proces nadmiarowego wiązania fosforanów, którego wydajność rosła wraz ze spadkiem wieku osadu.
11. Zawartość suchej masy w reaktorze w analizowanym w pracy przedziale nie wpływa na efektywność usuwania związków węgla organicznego i azotu. Jej poziom ma natomiast znaczenie w procesie biologicznej defosfatacji przez wpływ na wartość obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Dla tej samej zawartości ChZT w dopływających ściekach efektywność usuwania fosforanów wzrasta wraz z obniżeniem zawartości biomasy w reaktorze, co jest bezpośrednim następstwem obniżenia wieku osadu w układzie.
12. Badania nie potwierdziły, sugerowanego w literaturze przedmiotu, ograniczonego procesu defosfatacji biologicznej w ściekach zawierających w swoim składzie dużą ilość węglowodanów. W analizowanym eksperymencie wraz ze wzrostem zawartości w oczyszczanych ściekach glukozy i skrobi obniżał się wiek osadu, a wraz z jego spadkiem obserwowano rosnącą efektywność wiązania $P-PO_4$. Tym samym potwierdza się znacząca rola niskiego wieku osadu w utrzymaniu wysokiej skuteczności redukcji fosforanów ze ścieków na drodze biologicznej.
13. Wskazane jest przeprowadzenie badań w skali pilotowej lub technicznej nad oczyszczaniem ścieków miejskich w analogicznym, jak przyjęty w niniejszej pracy, układzie technologicznym reaktora SBR. Ich wyniki, uzupełniając lub/i potwierdzając rezultaty badań laboratoryjnych, umożliwią rozwiązanie następujących problemów:
 - rozpoznanie procesów jednostkowych zachodzących w selektorze, ze szczególnym uwzględnieniem wielkości usuwanego ładunku związków organicznych i uwalnianego ładunku ortofosforanów,
 - wpływ zmienności składu ścieków na efektywność procesów jednostkowych (układ z i bez zbiornika wyrównawczego),
 - zmiany w biocenozie osadu czynnego w funkcji wieku osadu, ukierunkowane na dominację określonych grup mikroorganizmów w czasie długotrwałych badań.

* * *

Autorka składa serdeczne podziękowania Panu mgr inż. Andrzejowi Witkowskiemu za wykonanie laboratoryjnego stanowiska badawczego reaktora SBR oraz nadzór nad prawidłowym funkcjonowaniem jego oprzyrządowania przez cały wieloletni okres prowadzenia doświadczeń.

BIBLIOGRAFIA

- Abufayed A.A., Schroeder E.D. 1986a. Performance of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 58:387–397.
- Abufayed A.A., Schroeder E.D. 1986b. Kinetics and stoichiometry of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 58:398–405.
- Abu-Ghararah Z.H., Randall C.W. 1991. The effect of organic compounds on biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Technol.*, 23:585–594.
- Alleman J.E., Irvine R.L. 1980a. Nitrification in the sequencing batch biological reactor. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 11:2747–2754.
- Alleman J.E., Irvine R.L. 1980b. Storage induced denitrification using sequencing batch reactor operation. *Wat. Res.*, 14:1483–1488.
- Anderson K.K., Hooper A.B. 1983. O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2^- produced from NH_3 by *Nitrosomonas*. *FEBS Lett.*, 164:236–240.
- Appeldoorn K.J., Kortstee G.J.J., Zehnder A.J.B. 1992. Biological phosphate removal by activated sludge under defined conditions. *Wat. Res.* 4:453–460.
- Argaman Y. 1981. Design and performance charts for single-sludge nitrogen removal systems. *Wat. Res.*, 15:841–847.
- Artan N., Tasli R., Özgür N., Orhon D. 1997. The fate of phosphorus under anoxic conditions in biological nutrient removal activated sludge systems. Proceedings second international conference on microorganisms in activated sludge and biofilm processes (Berkeley, California): 319–376.
- Arts P.A.M., Robertson L.A., Kuenen J.G. 1995. Nitrification and denitrification by *Thiophthora pantotropha* in aerobic chemostat cultures. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 18:305–315.
- Arun V., Mino T., Matsuo T. 1988. Biological mechanism of acetate uptake mediated by carbohydrate consumption in excess phosphorus removal systems. *Wat. Res.*, 22:565–570.
- Arun V., Mino T., Matsuo T. 1989. Metabolism of carboxylic acid located in and around glycolytic pathway and the TCA cycle in the biological phosphorus removal process. *Wat. Sci. Technol.*, 21:363–374.
- Arvin E. 1982. Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation – a review. *Wat. Sci. Technol.*, 15:43–43. (Phosphate removal in biological treatment processes. Proceedings of a seminar held ed. H.N.S. Wiechers, 1982).
- Arvin E. 1985. Biological removal of phosphorus from waste water. *CRC Critical Rev. Environmental Control.*, 15:24–32.
- ATV-A131P. 1991. Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym o wielkości ponad 5000 RML (Wytyczne ATV: Ścieki–Odpady).
- ATV-M210. 1997. Porejowe urządzenia osadu czynnego (Wytyczne ATV: Ścieki–Odpady).
- Barker P.S., Dold P.L. 1996. Denitrification behaviour in biological excess phosphorus removal activated sludge systems. *Wat. Res.*, 30:769–780.
- Barnard J.L. 1997. Biologiczne usuwanie fosforu. Materiały międzynarodowej Konferencji u-tp: Usuwanie związków biogennych ze ścieków (Kraków): 4.1–4.18.

- Barnard J.L. 2000a. Projektowanie oczyszczalni z osadem czynnym usuwających związki biogenne. Materiały seminarium szkoleniowego pt: Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków (Kraków): 21–59.
- Barnard J.L. 2000b. Projektowanie procesów fermentacji wstępnej. Materiały seminarium szkoleniowego pt: Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków (Kraków): 61–76.
- Beacham A.M., Seviour R.J., Lindrea K.C. 1992. Polyphosphate accumulating abilities of *Acinetobacter* isolates from a biological nutrient removal pilot plant. *Wat. Res.*, 26:121–121.
- Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L. 1992. Usuwanie związków biogenych ze ścieków miejskich. *Inst. Ochr. Środ. Warszawa*.
- Błaszczak M., Galka E., Sakowicz E., Mycielski R. 1985. Denitrification of high concentration nitrites and nitrates in synthetic medium with different sources of organic carbon. III. Methanol. *Acta Microbiol. Pol.*, 34:195–206.
- Bock E., Koops H.P., Ahlers B., Harms H. 1992. Oxidation of inorganic nitrogen compounds as energy source. In: Balows A., Trueper H.G., Dworkin M., Harder W., Schleiffer K.H. (Eds) *The Prokaryotes*: 414–430 (Springer Verlag, Berlin).
- Bock E., Schmidt I., Stueven R., Zart D. 1995. Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor. *Arch. Microbiol.*, 163:16–20.
- Boettcher B., Koops H.P. 1994. Growth of lithotrophic ammonia oxidizing bacteria on hydroxylamine. *FEMS Microbiol. Lett.*, 122:263–266.
- Brodisch K.E.U., Joyner I.S.J. 1983. The role of microorganisms other than *Acinetobacter* in biological phosphate removal in activated sludge process. *Wat. Sci. Technol.*, 15:87–103.
- Brodisch K.E.U. 1985. Interaction of different groups of microorganisms in biological phosphate removal. *Wat. Sci. Technol.*, 17:89–97.
- Camara A.S., Randall C.W. 1984. Communication. Theoretical estimation of kinetic parameters in the design of activated processes. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 56:388–388.
- Carter J.P., Hsiao Y.H., Spiro S., Richardson D.J. 1995. Soil and sediment bacteria capable of aerobic nitrate respiration. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61:2852–2858.
- Carucci A., Ramadori R., Rosetti S., Tomei M.C. 1996. Kinetic of denitrification reaction in single sludge systems. *Wat. Res.*, 30:51–56.
- Carucci A., Majone M., Ramadori R., Rosetti S. 1997. Biological phosphorus removal with different organic substrates in an anaerobic/aerobic sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Technol.*, 35:161–168.
- Čech J.S., Hartman P. 1990. Glucose induced breakdown of enhanced biological phosphate removal. *Environ. Technol.*, 11:651–656.
- Čech J.S., Hartman P. 1993. Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal system. *Wat. Res.*, 27:1219–1225.
- Chaciński R. 1998. Małe oczyszczalnie ścieków z biologicznym usuwaniem fosforu: mikroreaktor SBR-CEWOK, Biokon SBR-CEWOK. Informacja INSTAL. 11.
- Charpentier J., Godart H., Martin G., Mogno Y. 1989. Oxidation-reduction potential regulation as a way to optimize aeration and C, N and P removal. Experimental basis and various full-scale examples. *Wat. Sci. Technol.*, 21:1209–1223.

- Chmiel A. 1998. *Biotechnologia. Podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*. PWN. Warszawa.
- Chudoba J., Grau P., Ottova V. 1973. Control of activated sludge filamentous bulking. II. Selection of microorganisms by means of a selector. *Wat. Res.*, 7:1389–1406.
- Cloete T.E., Steyn P.L., Buchan L. 1985. An aut-ecological study of *Acinetobacter* in activated sludge. *Wat. Sci.*, 17:139–146.
- Cloete T.E., Steyn P.L. 1988. The role of *Acinetobacter* as phosphorus removing agent in activated sludge. *Wat. Res.*, 8:971–976.
- Comeau Y., Hall H., Hancock R.E.W., Oldham W.K. 1986. Biochemical model for enhanced biological phosphate removal. *Wat. Res.*, 20:1511–1522.
- Colmenarejo M.F., Bustos A., Garcia M.G., Borja R., Banks C.J. 1988. An analysis of the factors that influence biological phosphorus removal (BPR) in a sequencing batch anaerobic/aerobic reactor. *Bioprocess Engineering*, 19:171–174.
- Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment. *O.J.L.* 135, 30.5 1991:40.
- Czerska B., Miksch K., Pelczar J., Płonka L., Surmacz-Górska J. 1996. Biologiczna defosfatacja ścieków metodą osadu czynnego w systemie naprzemiennego napowietrzania. *G.W. i T.S.*, 6:230–234.
- Daigger G.T., Waltrip G.D., Romm E.D., Morales L.M. 1988. Enhanced secondary treatment incorporating biological nutrient removal. *J. Wat. Polutt. Control Fed.*, 60:1833–1841.
- De Bruijn P., van de Graaf A.A., Jetten M.S.M., Robertson L.A., Kuenen J.G. 1995. Growth of *Nitrosomonas europaea* on hydroksylamine. *FEMS Microbiol. Lett.*, 125:179–184.
- Deinema M.H., van Loosdrecht M., Scholten A. 1985. Some physiological characteristic of *Acinetobacter spp.* accumulating large amounts of phosphate. *Wat. Sci. Technol.*, 17:119–125.
- Dennis R.W., Irvine R.L. 1979. Effect of fill: react ratio on sequencing batch biological reactors. *J. Wat. Polutt. Control Fed.*, 2:255–263.
- Ferguson S.J. 1994. Denitrification and its control. *A. van Leeuwenhoek*, 66:89–110.
- Fuhs G.W., Chen M. 1975. Phosphate removal in the activated sludge process. *Microbiol. Ecology*, 2:119–119.
- Fukase T., Shibata M., Miyaji Y. 1982. Studies on the mechanism of biological phosphorus removal. *Jpn J. Water Pollut. Res.*, 5:309–317.
- Fukase T., Shibata M., Miyaji Y. 1985. The role of an anaerobic stage on biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Technol.*, 17:69–80.
- Furumai H., Kazmi A.A., Furuya Y., Sasaki K. 1999. Effect of sludge retention time (SRT) on nutrient removal in sequencing batch reactor. *J. Environ. Sci. Health A.*, 34:317–328.
- Gerber A., Mostert E.S., Winter C.T., de Villiers R.H. 1986. The effect of acetate and other short-chain carbon compounds on the kinetic of biological nutrient removal. *Water S.A.*, 12:7–12.
- Gerber A., Mostert E.S., Winter C.T., de Villiers R.H. 1987a. Interaction between phosphate, nitrate and organic substrate in biological nutrient removal processes. *Wat. Sci. Technol.*, 19:183–189.

- Gerber A., de Villiers R.H Mostert E.S., van Riet C.J.J. 1987b. The phenomenon of simultaneous phosphate uptake and release and its importance in biological nutrient removal. In: Biological phosphate removal from wastewater. R. Ramadori, ed. Oxford. U.K.: Pergamon Press: 123–134.
- Gersberg R.M., Allen D.W. 1985. Phosphorus uptake by *Klebsiella pneumoniae* and *Acinetobacter calcoaceticus*. Wat. Sci. Technol., 17:113–118.
- Ghekiere S., Bruynooghe H., van Steenberghe K., Vriens L., van Haute A., Verachttert H. 1991. The effect of nitrates and carbon compounds on enhanced biological phosphorus removal from wastewater. Eur. Wat. Pollut. Control, 1:15–24.
- Grabińska-Łoniewska A. 1990. Wpływ wybranych związków węgla na kształtowanie się bioce-nozy w procesie usuwania azotu metodą denitryfikacji. Prace naukowe PW, Inżynieria Sanitarna i Wodna, z. 10.
- Grabińska-Łoniewska A. 1991. Denitrification unit biocenosis. Wat. Res., 25:1565–1573.
- Hall E.R., Murphy K.L. 1985. Sludge age and substrate effects on nitrification kinetics. J. Wat. Pollut. Control Fed., 57:413–418.
- Hamamoto Y., Tabata S., Okubo Y. 1997. Development of the intermittent cyclic process for simultaneous nitrogen and phosphorus removal. Wat. Sci. Technol., 35:145–152.
- Hao O.J., Chang C.G. 1987. Kinetics of growth and phosphate uptake in pure culture studies of *Acinetobacter* species. Biotechnol. Bioeng., 29:819–831.
- Hascoet M.C., Florentz M., Granger P. 1985. Biochemical aspects of enhanced phosphorus removal from wastewater. Wat. Sci. Technol., 17:23–41.
- Head H., Oleszkiewicz J.A., Sears K. 2000. Poprawa nitryfikacji poprzez gospodarowanie wo-dami osadowymi. Materiały seminarium szkoleniowego pt: Filozofia projektowania a eks-ploatacja oczyszczalni ścieków (Kraków): 97–115.
- Henze M. 1991. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. Wat. Sci. Technol., 23:667–679.
- Henze M., Mladenovski C. 1991. Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions. Wat. Res., 25:61–64.
- Henze M. 1992. Characterization of wastewater for modeling of activated sludge process. Wat. Sci. Technol., 25:1–15.
- Henze M., Kristensen G.H., Strube R. 1994. Rate-capacity characterization of wastewater for nutrient removal processes. Wat. Sci. Technol., 29:101–107.
- Hul M. 1986. Biologiczne kryteria oceny osadu czynnego. Człowiek i Środowisko 10 (2):227–250.
- Hetzler J.T., Spielman J. 1995. ORP: a key to nutrient removal. Water Environment Federation. Operations Forum., 2:10–13.
- Irvine R.L., Busch A.W. 1979. Sequencing batch biological reactors-an overview. J. Wat. Pol-lut. Control Fed., 51:235–243.
- Irvine R.L., Miller G., Bhamrah A.S. 1979. Sequencing batch treatment of wastewater in rural areas. J. Wat. Pollut. Fed., 2:244–254.
- Irvine R.L. 1983. Technology assessment of sequencing batch reactors. Environmental Protec-tion Agency (Cincinnati, Ohio, USA).

- Irvine R.L., Ketchum L.H., Breyfogle R., Barth E.F. 1983. Municipal application of sequencing batch treatment. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 5:484–488.
- Irvine R.L., Ketchum L.H., Arora M.L., Barth E.F. 1985. An organic loading study of full-scale sequencing batch reactors. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 8:847–853.
- Iwema A., Meunier A. 1985. Influence of nitrate on acetic acid induced biological phosphorus removal. *Wat. Pollut. Control Fed.*, 17:289–294.
- Izaacs S.H., Henze M. 1995. Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. *Wat. Res.*, 29:77–89.
- Janczukowicz W., Trybe K., Szewczyk M. 1997. Efektywność działania komór typu SBR przy nagłych zmianach stężenia dopływających ścieków. *Materiały IX Międzynarodowej Konferencji n-t pt: Problemy Gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych (Rajgród): 78–84.*
- Jank B.E. 1985. Denitrification in activated sludge processes. In: *Comprehensive Biotechnology 4. The Practice of Biotechnology. Speciality products and service activities* ed. Mao-Young M. Pergamon Press: 899–911.
- Jetten M.S.M., Robertson L.A., Kuenen J.G. 1995. Recent advances in the removal of nitrogen from wastewater. In: *Proceedings of the International Symposium on Microbiol Ecology (Sao Paolo): 112–131.*
- Jetten M.S.M., Logeman S., Muyzer G., Robertson L.A., de Vries S., van Loosdrecht M.C.M., Kuenen J.G. 1997. Novel principles in the microbial conversion of nitrogen compounds. *A. Van Leeuwenhoek* 71:75–93.
- Jodłowski A. 1996. Badania laboratoryjne nad usuwaniem związków węgla, azotu i fosforu ze ścieków w sekwencyjnym reaktorze biologicznym. *GWITS*, 9:311–316.
- Jodłowski A. 1999. Fermentacja kwaśna osadu wstępnego w układach biologicznego usuwania fosforu ze ścieków. *Materiały konferencji pt: Osady ściekowe-przepisy i rozporządzenia (Częstochowa): 81–88.*
- Jones P.H., Tadwalker A.D., Hsu C.L. 1987. Enhanced uptake of phosphorus by activated sludge-effect of substrate addition. *Wat. Res.*, 21:301–308.
- Kabaciński M. 1988. Opis technologii i ocena eksploatacji oczyszczalni ścieków w Nowym Targu. *Materiały forum współpracy polsko-szwedzkiej w ochronie wód pt: Eksploatacja i badania oczyszczalni ścieków SBR (Nowy Targ): 29–37.*
- Kern-Jespersen J.P., Henze M. 1993. Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. *Wat. Res.*, 27:617–626.
- Klimiuk E. 1996. Wpływ warunków środowiskowych na mechanizmy usuwania związków biogenych metodą osadu czynnego. *Zeszyty naukowe AR-T w Olsztynie-Protectio Aquarium et Piscatoria*, 21:5–19.
- Klimiuk E., Wojnowska-Baryła I., Kuczajowska-Zadrozna M. 1996. Wpływ czasu zatrzymania na efektywność usuwania związków fosforu w układzie Phoredox. *Zeszyty naukowe AR-T w Olsztynie – Protectio Aquarium et Piscatoria*, 21:55–70.
- Klimiuk E. 1998. Kinetyka przemian związków azotu i fosforu w osadzie czynnym w warunkach beztlenowo-tlenowych. *Rozprawy i monografie 3, AR-T, Olsztyn.*
- Koch F.A., Oldham W.K. 1985. Oxidation-reduction potential – a tool for monitoring, control and optimization for biological nutrient removal systems. *Wat. Sci. Technol.*, 17:259–281.

- Kosarewicz O., Firlus I., Uniejewska G. 1995. Ocena porównania usuwania fosforu ze ścieków miejskich. Materiały XXIX Konferencji pt: Postęp techniczny w dziedzinie oczyszczania ścieków (Katowice): 141–155.
- Kristensen G.H., Jorgensen P.E., Henze H. 1991. Characterization of functional microorganism groups and substrate in activated sludge and wastewater by AUR, NUR and OUR. *Wat. Sci. Technol.*, 25:43–57.
- Kuai L., Verstraete W. 1998. Ammonium removal by the oxygen limited autotrophic nitrification – denitrification system. *Applied and Environmental Microbiology*. 64(11):4500–4506.
- Kuba T., Smolders G., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. 1993. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Technol.*, 27:241–252.
- Kuba T., Wachtmaister A., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. 1994. Effect of nitrate on phosphorus release in biological phosphorus removal systems. *Wat. Sci. Technol.*, 30:263–269.
- Kuenen J.G., Robertson L.A. 1994. Combined nitrification and denitrification processes. *FEMS Microbiol. Rev.*, 15:109–117.
- Kurbiel J., Bernacka J. 1993. Podstawy projektowania systemów oczyszczania ścieków integrujących usuwanie C, N i P. Materiały na sympozjum IAWQ pt: Ochrona zasobów wodnych przed zanieczyszczeniem (Kraków).
- Kurbiel J., Rybicki S.M. 1995. Analiza zintegrowanych układów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów z chemicznym i biologicznym usuwaniem fosforu. *Budownictwo*, z. 3 (Politechnika Krakowska): 243–252.
- Kurbiel J., Żeglin K. 1995. Zastosowanie wstępnej fermentacji dla zintensyfikowania biologicznego usuwania związków biogenych. Materiały XXIX Konferencji pt: Postęp techniczny w dziedzinie oczyszczania ścieków (Katowice): 109–124.
- Liu Y-H. 1997. Low sludge carbohydrate content: a prerequisite in enhanced biological phosphate removal. *Water Environ. Res.*, 69:1290–1295.
- Lötter L.H. 1985. The role of bacterial phosphate metabolism in enhanced phosphorus removal from the activated sludge process. *Wat. Sci. Technol.*, 17:127–138.
- Manning J.F., Irvine R.L. 1985. The biological removal of phosphorus in a sequencing batch reactor. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 1:87–94.
- Marais G. v R., Loewenthal R.C., Siebritz J.P. 1983. Review: Observations supporting phosphate removal by biological excess uptake. *Wat. Sci. Technol.*, 15:15–41. (Phosphate removal in biological treatment processes. Proceedings of a seminar ed. H.N.S. Wiechers, 1982).
- Mąkinia J. 1996. Wybrane aspekty usuwania azotu w miejskich oczyszczalniach ścieków. *GWiTŚ*, 8:285–289.
- Meganck M., Malinou D., le Flohic P., Faup G.M., Rovel J.M. 1985. The importance of the acidogenic microflora in biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Technol.*, 17:199–212.
- Mino T., Kawakami T., Matsuo T. 1985. Behaviour of intercellular polyphosphate in the biological phosphate removal process. *Wat. Sci. Technol.*, 17:11–21.

- Mino T., Satoh H., Matsuo T. 1944. Metabolism of different bacterial populations in enhanced biological phosphate removal processes. *Wat. Sci. Technol.*, 20:67–70.
- Mino T., Liu W.-T., Kurisu F., Matsuo T. 1995. Modeling glycogen storage and denitrification capability of microorganisms in enhanced biological phosphate removal processes. *Wat. Sci. Technol.*, 31:25–34.
- Morling S. 1998. Doświadczenia z oczyszczalni ścieków SBR w Szwecji. Materiały forum współpracy polsko-szwedzkiej w ochronie wód pt: Eksploatacja i badanie oczyszczalni ścieków SBR (Nowy Targ): 55–64.
- Mostert E.S., Gerber A., van Riet C.J.J. 1988. Fatty acid utilization by sludge from full-scale nutrient removal plants, with special references to the role of nitrate. *Water SA.*, 179–184.
- Mulder A., van de Graaf A.A., Robertson L.A., Kuenen J.G. 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 177–184.
- Muller E.B., Stouthamer A.H., Verseveld H.W. 1995. Simultaneous NH_3 oxidation and N_2 production at reduced O_2 concentrations by sewage sludge subcultured with chemolithotrophic medium. *Biodegradation*, 6:339–349.
- Münch E.V., Lant P., Keller J. 1996. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Wat. Res.*, 30:277–284.
- Narkis N., Rebhun M., Sheindorf Ch. 1979. Denitrification at various carbon to nitrogen ratio. *Wat. Res.*, 13:93–98.
- Okada M., Sudo R. 1986. Performance of sequencing batch reactor activated sludge processes for simultaneous removal of nitrogen, phosphorus and BOD as applied to small community sewage treatment. *Wat. Sci. Technol.*, 18:363–370.
- Oleszkiewicz J.A. 1997. Biologiczne usuwanie związków biogenych w cyklicznych systemach SBR. Materiały międzynarodowej konferencji n-t pt: Usuwanie związków biogenych ze ścieków (Kraków): 6.1–6.21.
- Otte S., Grobbs N.G., Robertson L.A., Jetten M.S.M., Kuenen J.G. 1996. N_2O production by *Alcaligenes faecalis* during transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62:3211–3223.
- Palis J.C., Irvine R.L. 1985. Nitrogen removal in a low loaded single tank SBR. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 1:82–96.
- Pittman A.R. 1991. Design consideration for nutrient removal activated sludge plants. *Wat. Science Technology*, 23:781–792.
- Podedworna J. 1997. Biologiczne oczyszczanie ścieków w sekwencyjnym reaktorze porcjowym – badania własne. Materiały II ogólnopolskiego sympozjum pt: Biotechnologia w Uczelniach Technicznych (Warszawa): 221–233.
- Podedworna J., Witkowski A., Ziółkowska T., Kwapisz W. 1997. Badania nad przebiegiem oczyszczania ścieków i stabilizacją tlenową osadów w sekwencyjnym reaktorze porcjowym (SBR). Sprawozdanie z pracy nr 501/080/903/1. Program priorytetowy Bioinżynieria 1996/97. Materiały archiwalne Inst. Zaop. w Wodę i Bud. Wodnego PW.
- Podedworna J. 1998. Badania nad przebiegiem oczyszczania ścieków w sekwencyjnym reaktorze porcjowym (SBR). Komunikat – Materiały V Seminarium Inst. Zop. w Wodę i Bud. Wodnego PW. Warszawa, 201–202.

- Podedworna J., Furmańska M., Kubera A., Tomczak T., Witkowski A., Ziółkowska T. 1998. Badania nad defosfatacją biologiczną ścieków w założonym układzie technologicznym sekwencyjnego reaktora porcjowego SBR. Sprawozdanie z pracy nr 503/083/144/1. Grant Dziekański 1997/98. Materiały archiwalne Inst. Zaop. w Wodę i Bud. Wodnego PW.
- Podedworna J. 1999. Potencjał redoks a ocena przebiegu oczyszczania ścieków w reaktorze SBR w świetle badań własnych. GWiTS, 2:52–57.
- Randall C.W., Barnard J.L., Stensel H.D. 1992. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. Water Quality Management Library, 5 (Technomic Publishing Company Inc., Lancaster).
- Randall C.W., Benefield L.D., Hill W.E., Nicol J.P., Boman G.K., Jing S.R. 1997. The effect volatile fatty acids on enhanced biological phosphorus removal and populations structure in anaerobic/aerobic sequencing batch reactor. Wat. Sci. Technol., 35:153–160.
- Rensink J.H., Donker H., Anink D.M. 1989. Weitgehende P und N-Elimination aus Kommunalen Abwasser mit Verbesserung der P Rücklösung. Gwf-Wass/Abwass., 130:76–79.
- Richardson D.J., Ferguson S.J. 1992. The influence of carbon substrate on the activity of the periplasmic nitrate reductase in aerobically grown *Thiosphaera pantotropha*. Arch. Microbiol., 157:535–537.
- Robertson L.A., Kuenen J.G. 1988. Heterotrophic nitrification in *Thiosphaera pantotropha*: Oxygen uptake and enzyme studies. J. Gen. Microbiol., 134:857–863.
- Robertson L.A., Kuenen J.G. 1992. Nitrogen removal from water and waste. In: Microbial control of pollution. Fry J.C., Gadd G.M., Herbert R.A., Jones C.W., Watson-Craig I.A. (Eds.): 227–267 (Society for General Microbiology, Reading U.K.).
- Robertson L.A., Dalsgaard T., Revsbech N.P., Kuenen J.G. 1995. Confirmation of aerobic denitrification in batch cultures, using gas chromatography and ^{15}N mass spectrometry. FEMS Microbiol. Ecol., 18:113–120.
- Rodrigo M.A., Seco A., Penya-Roja J.M., Ferver J. 1996. Influence of sludge age on enhanced phosphorus removal in biological systems. Wat. Sci. Technol., 34:41–48.
- Rodrigo M.A., Seco A., Ferver J., Penya-Roja J.M. 1999. The effect of sludge age on the deterioration of the enhanced biological phosphorus removal process. Environmental Technology 20:1055–1063 (Selper Ltd.).
- Rothman M. 2000. Doświadczenia eksploatacyjne z oczyszczalni Bromma w Sztokholmie: nityfikacja przy krótkim wieku osadu i zwalczanie puchnięcia osadu. Materiały seminarium szkoleniowego pt: Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków (Kraków): 77–83.
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 w sprawie klasyfikacji wód i warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. Dz.U. Nr 116, poz. 503.
- Rusten B., Eliassen H. 1993. Sequencing batch reactor for nutrient removal at small wastewater treatment plants. Wat. Sci. Technol., 28:233–242.
- Sarfert F., Eikelboom D., Klein B., Kowalsky H., Lemmer H., Mntsche N., Mudruck K., Popp W., Reinhardt G., Wagner F. 1988. Verhinderung und Bekämpfung von Blähschlamm und Schwimmschlamm, Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 26.1: Blähschlamm-Bildung und -bekämpfung, Korr Abw., 35:152–164.

- Satoh H., Mino R., Matsuo T. 1992. Uptake of organic substrates and accumulation of polyhydroxyalkanoates linked with glycolysis of intercellular carbohydrates under anaerobic conditions in the biological excess phosphate removal processes. *Wat. Sci. Technol.*, 26:993–942.
- Satoh H., Mino R., Matsuo T. 1994. Deterioration of enhanced biological phosphorus removal by the domination of microorganisms without polyphosphate accumulation. *Wat. Sci. Technol.*, 30:203–211.
- Schlegel H.G. 1996. *Mikrobiologia ogólna*. PWN, Warszawa.
- Schön G., Geywitz S., Mertens F. 1993. Influence of dissolved oxygen and oxidation-reduction potential on phosphate release and uptake by activated sludge from sewage plants with enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Res. Technol.*, 27:349–354.
- Shapiro J. 1967. Induced rapid release and uptake of phosphate by microorganisms. *Science*, 155:1269–1278.
- Sheker R.E., Aris R.M., Shieh W.K. 1994. The effect of fill strategies on SBR performance under nitrogen deficiency and rich conditions. *Wat. Sci. Technol.*, 28:259–266.
- Sherard J.H., Shroeder E.D. 1972a. Relationship between the observed cell yield coefficient and mean cell residence time in the completely mixed activated sludge process. *Wat. Res.*, 6:1039–1049.
- Sherard J.H., Shroeder E.D. 1972b. Importance of cell growth rate and stoichiometry to the removal of phosphorus from the activated sludge process. *Wat. Res.*, 6:1051–1057.
- Silverstein J., Shroeder E.D. 1983. Performance of SBR activated sludge processes with nitrification/denitrification. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 4:377–384.
- Smolders G.J.F., van der Meij J., van Loosdrecht M.N.M., Heijnen J.J. 1994. Model of anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence. *Biotechnol. Bioengineer.*, 43:461–470.
- Smolders G.J.F., Klop J.M., van Loosdrecht M.N.M., Heijnen J.J. 1995a. A metabolic model of the biological phosphorus removal process: I. Effect of the sludge retention time. *Biotechnol. Bioengineer.*, 48:222–233.
- Smolders G.J.F., Bulstra D.J., Jacobs R., van Loosdrecht M.N.M., Heijnen J.J. 1995b. A metabolic model of the biological phosphorus removal process: II. Validation during start-up conditions. *Biotechnol. Bioengineer.*, 48:234–245.
- Sorm R., Bortone G., Saltarelli R., Jenicek P., Wanner J., Tilche A. 1996. Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in nutrient removal activated sludge systems. *Wat. Res.*, 30:1573–1584.
- Stryer L. 1997. *Biochemia. Przekład zbiorowy pod redakcją J. Augustyniaka i J. Michejdy z. IV wydania amerykańskiego*. PWN, Warszawa.
- Styka W., Plaza E., Kabaciński M. 1998. Przebieg przemian biochemicznych w reaktorach SBR oraz efektywność oczyszczalni ścieków w Nowym Targu. *Materiały forum współpracy polsko-szwedzkiej w ochronie wód pt: Eksploatacja i badania oczyszczalni ścieków SBR (Nowy Targ):* 39–53.
- Szetela R. 1996. Usuwanie azotu i fosforu w procesach biochemicznych. W: *rozdz. 7, Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów – pod red. A.L. Kowala*. Wyd. II., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Tam N.F.Y., Leung G.L.W., Wong Y.S. 1994. The effects of external carbon loading on nitrogen removal in sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Technol.*, 30:73–81.

- Trela J. 1988. Intensyfikacja procesu denitryfikacji przez dodawanie zewnętrznego źródła węgla. Materiały forum współpracy polsko-szwedzkiej w ochronie wód pt: Eksploatacja i badania oczyszczalni ścieków SBR (Nowy Targ): 107–122.
- van de Graaf A.A., Mulder A., Slijkhuis H., Robertson L.A., Kuenen J.G. 1990. Anoxic ammonium oxidation. In: Proc. 5th European Congress on Biotechnology (Christiansen C., Munck L., Villadsen J., Eds), 1:388–391 (Munkgaard International Publishers, Copenhagen).
- van de Graaf A.A., Mulder A., de Bruijn P., Jetten M.S.M., Robertson L.A., Kuenen J.G. 1995. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. Appl. Environ. Microbiol., 61:1246–1251.
- van de Graaf A.A., de Bruijn P., Robertson L.A., Jetten M.S.M., Kuenen J.G. 1996. Autotrophic growth of anaerobic, ammonium oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor. Microbiology, 62:3321–3330.
- van Haandel A.C., Ekama G.A., Marais G.v.R. 1981. The activated sludge process-3. Single sludge denitrification. Wat. Res., 15:1135–1152.
- van Niel E.W.J., Braber K.J., Robertson L.J., Kuenen J.G. 1992. Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification in *Alcaligenes faecalis* strain TUD. A van Leeuwenhoek, 62:231–237.
- van Niel E.W.J., Arts P.A.M., Wesselink B.J., Robertson L.J., Kuenen J.G. 1993. Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat cultures. FEMS Microbiol. Ecol., 102:109–118.
- Wachtmeister A., Kuba T., van Loosdrecht M.N.M., Heijnen J.J. 1997. A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge. Wat. Res., 31:471–478.
- Wanner J. 1992. Comparison of biocenosis from continuous and sequencing batch reactor. Wat. Sci. Technol., 25:239–249.
- Wanner J., Čech J.S., Kos M. 1992. New process design for biological nutrient removal. Wat. Sci. Technol., 25:445–448.
- Wanner J. 1994. Activated sludge bulking and foaming control. A Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster (Pennsylvania).
- Wanner J. 2000. Kontrola puchnięcia osadu czynnego powodowanego przez bakterie nitkowate. Materiały seminarium szkoleniowego pt: Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków (Kraków): 143–169.
- Wentzel M.C., Lötter L.H., Ekama G.A., Loewenthal R.E., Marais G.v.R. 1991a. Evaluation of biological excess phosphorus removal. Wat. Sci. Technol., 23:567–576.
- Wentzel M.C., Ekama G.A., Marais G.v.R. 1991b. Review: Kinetics of nitrification-denitrification of biological excess phosphorus removal systems. Wat. Sci. Technol., 23:555–565.
- Wentzel M.C., Ekama G.A., Marais G.v.R. 1992. Review: Processes and modeling of nitrification-denitrification biological excess phosphorus removal systems. Wat. Sci. Technol., 25:59–82.
- Wojnowska-Baryła J., Stachowiak D. 1997. Systemy oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. AR-T, Olsztyn.
- Wyroba A., Stobiecka E. 1999. Oznaczanie fosforu w wodach powierzchniowych i ściekowych. W: Chemia środowiska cz. 1, pod red. E. Szczepaniec-Cięciak i P. Kościelniak rozdz. 3.14. Wyd. UJ (Kraków).
- Żeglin K., Kurbiel J. 1995. Rozwój wysokoelektywnych systemów oczyszczania ścieków. Budownictwo z. 3 (Polit. Krakowska): 293–303.

AN INTEGRATED NITROGEN AND PHOSPHORUS REMOVAL IN SBR (REACTOR) OF LONG FILL CONTINUANCE OF SEWAGE VIA A SELECTOR

Summary

The work presents the results of research on integrated nitrogen and phosphorus removal from sewage under defined technological conditions. The parameters determining the value of unit processes rate and the relationship between these processes are given. The impact of the selector for a good sludge settling feature was confirmed and its impact was proved on highly effective nitrification without reference to SRT (sludge retention time) in 18+5 days interval. Other agents significant for a high degree of nutrient elimination in a technological system under analysis are: sludge simultaneous nitrification/denitrification during all the phases of the cycle and the synergism of the denitrification and biological phosphorus removal processes (a consequence of the bacteria population generated in the sludge biomass that are able to the enhanced polyphosphatate accumulation using NO_3^- as the electron acceptor).

SPIS TREŚCI

WSTĘP	3
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	5
1. AKTUALNY STAN WIEDZY W ZAKRESIE BIOCHEMICZNYCH PRZEMIAN ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH	5
1.1. Przemiany azotu	5
Nitryfikacja autotroficzna	5
Autotroficzna denitryfikacja tlenowa	6
Autotroficzna denitryfikacja beztlenowa (proces „Anammox”)	8
Heterotroficzna nitryfikacja i heterotroficzna denitryfikacja tlenowa	10
1.2. Defosfatacja biologiczna	13
2. PRZEGLĄD I OCENA STANU BADAŃ NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW W SEKWENCYJNYCH REAKTORACH PORCJOWYCH	22
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	37
3. CEL I ZAKRES BADAŃ	37
4. METODYKA BADAŃ	38
4.1. Stanowisko badawcze	38
4.2. Skład ścieków	39
4.3. Metodyka technologiczna z uzasadnieniem	41
4.4. Metodyka analityczna	45
4.5. Metoda wyznaczania fazowego obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń oraz średnich szybkości i wydajności procesów jednostkowych	45
5. ANALIZA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ	50
5.1. Usuwanie związków organicznych	50
5.1.1. Obciążenie osadu ładunkiem związków organicznych	50
5.1.2. Efektywność, szybkość i wydajność usuwania związków organicznych w funkcji warunków tlenowych w reaktorze	52
5.1.3. Szybkość usuwania związków organicznych w funkcji fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT	55
5.1.4. Szybkość usuwania związków organicznych w funkcji wieku osadu	55
5.1.5. Wpływ obciążenia ładunkiem ChZT oraz wieku osadu na sumaryczną dobową wydajność usuwania związków organicznych	58
5.1.6. Współczynnik przyrostu biomasy	59
5.2. Usuwanie azotu	61
5.2.1. Iloraz zawartości związków węgla i azotu w dopływie a wiek osadu w reaktorze ..	61
5.2.2. Zmienność stężeń związków azotu w kolejnych fazach cyklu	62
5.2.3. Dyskusja przemian azotu w funkcji warunków tlenowych w reaktorze	64
5.2.4. Efektywność usuwania związków azotu w kolejnych fazach cyklu	67
5.2.5. Szybkość i wydajność nitryfikacji w funkcji warunków tlenowych w reaktorze. Wpływ fazowego obciążenia osadu ładunkiem azotu amonowego	69
5.2.6. Wpływ temperatury i wieku osadu na efektywność nitryfikacji	75

5.2.7.	Szybkość i wydajność denitryfikacji w funkcji warunków tlenowych w reaktorze. Wpływ fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT i ładunkiem azotu utlenionego	78
5.2.8.	Stężenia związków azotu w ściekach oczyszczonych	88
5.2.9.	Zawartość azotu w biomase	91
5.3.	Usuwanie fosforu	94
5.3.1.	Stężenie fosforanów w ściekach surowych a wiek osadu	94
5.3.2.	Iloraz zawartości związków węgla i fosforu w dopływie a wiek osadu w reaktorze	94
5.3.3.	Zmienność stężenia ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu	95
5.3.4.	Efektywność usuwania fosforu w fazach tlenowych i anoksycznych	97
5.3.5.	Szybkość uwalniania i wiązania ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu ..	102
5.3.6.	Wpływ fazowego obciążenia osadu ładunkiem ChZT i szybkość zużycia związków organicznych na szybkość uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych	107
5.3.7.	Szybkość uwalniania ortofosforanów w fazach beztlenowych a wiek osadu ..	111
5.3.8.	Szybkość wiązania ortofosforanów w fazach tlenowych i anoksycznych a wiek osadu	112
5.3.9.	Wydajność uwalniania i wiązania ortofosforanów w kolejnych fazach cyklu ..	116
5.3.10.	Sumaryczna dobową wydajność wiązania ortofosforanów	118
5.3.11.	Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych	124
5.3.12.	Kumulacja fosforu w biomase	125
WNIOSKI		128
Bibliografia		132
Summary		142

Cena zł 10,00

**BG Magazyn
Podstawowy**