



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

PRACE NAUKOWE • BUDOWNICTWO • Nr 40

Anita Zajączkowska

**WPŁYW OBCIĄŻENIA OSADU CZYNNEGO
ŁADUNKIEM MIEDZI NA PROCES BIOLO-
GICZNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW**



WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ • WARSZAWA 1975

Spis rzeczy — Содержание — Contents

Anita Zajczkowska — Wpływ obciążenia osadu czynnego ładunkiem miedzi na proces biologicznego oczyszczania ścieków	3
Влияние содержания меди в активном иле на процесс биологической очистки сточных вод	
Effect of the copper loading of activated sludge on biological waste treatment process	



628.35:628.336

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

PRACE NAUKOWE BUDOWNICTWO Nr 40



WARSZAWA 1975
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

REDAKTOR DZIAŁOWY

Prof. mgr inż. Władysław Danilecki

Redaktor techniczny—Halina Wilochowa



WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, 00-665 WARSZAWA UL. NOWOWIEJSKA 24.
ИЗДАТЕЛЬСТВА ВАРШАВСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
00-665 ВАРШАВА, ул. НОВОВЕЙСКАЯ 24
WARSAW TECHNICAL UNIVERSITY PUBLICATIONS, 00-665 WARSAW, NOWOWIEJSKA 24

Nakł. 200+30. Ark. wyd. 4,52. Ark. druku 4,5. Papier offset, kl. III 70 g. Oddano do druku
11. VII. 1975 roku. Druk ukończono w październiku 1975 r. Zamówienie 690. B-58. Cena zł 6.-

Wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Warszawskiej. W-wa, ul. Kopińska 12/16.

Errata

str.	wiersz	jest	powinno być
7	2 od dołu	i	:
9	10 od góry	(g suchej masy osadu na dobę)	/g suchej masy osadu na dobę .
10	8 od góry	jest substratem biochemicznych reakcji utleniania doprowadzonych do komór zanieczyszczeń,	jest akceptorem wodoru w biochemicznych reakcjach utleniania,
62	2,6,10 od góry	K	k
62	8 od góry	A_K	A_k
62	9 od góry	F_K	F_k

Anita Zajączkowska

Instytut Zaopatrzenia w Wodę
i Budownictwa Wodnego

WPLYW OBCIĄŻENIA OSADU CZYNNEGO ŁADUNKIEM MIEDZI NA PROCES BIOLOGICZNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Rękopis dostarczono 31. 5. 1975

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ i miedzi na przebieg procesu biologicznego oczyszczania ścieków, wykorzystując najnowsze metody kontroli analitycznej. Określono wpływ miedzi na zawartość węgla organicznego, wodoru organicznego, azotu organicznego, ChZT, utlenialności, skład biocenozy osadu czynnego, aktywność enzymatyczną oraz określono kumulację miedzi w biomase. Praca może być wykorzystana do projektowania biologicznych oczyszczalni ścieków przemysłowych.

WPROWADZENIE

Szybki rozwój przemysłu stwarza konieczność prowadzenia ciągłych badań nad ustaleniem najefektywniejszych pod względem technologicznym i ekonomicznym metod oczyszczania ścieków. Od wielu lat powszechnie stosowanym procesem do oczyszczania ścieków przemysłowych jest proces osadu czynnego.

Proces ten wymaga szerokich badań technologicznych i biologicznych dla ustalenia optymalnych warunków jego przebiegu. Prowadzone przez wiele ośrodków naukowych badania mają najczęściej charakter technologiczny lub ekologiczny. Jednakże w ostatnich latach pojawiło się szereg publikacji [1], [2], [3], [4], [5], stwierdzających, że aby ostatecznie scharakteryzować przebieg procesu osadu czynnego należy rozpatrywać kompleksowo te czynniki.

W niniejszej pracy podjęto badania nad ustaleniem wpływu obciążenia osadu czynnego miedzią na przebieg procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym i biocenozę osadu wykorzystując najnowsze metody kontroli analitycznej.

W tym celu przeprowadzono badania w dwóch etapach. W pierwszym etapie badań określono wpływ obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń wyrażonym w BZT₅ na efektywność procesu oczyszczania ścieków z zawartością miedzi, natomiast w drugim etapie badań w wyniku wielomiesięcznych badań określono wpływ obciążenia osadu czynnego miedzią na zawartość węgla organicznego, wodoru organicznego, azotu organicznego, chemicznego zapotrzebowania tlenu, utlenialność w ściekach oczyszczanych oraz określono zmiany w biocenozie osadu czynnego, indeks osadu, aktywność enzymatyczną osadu czynnego oraz kumulację miedzi w biomacie.

1. CHARAKTERYSTYKA OSADU CZYNNEGO

1.1. SKŁAD OSADU CZYNNEGO

Osad czynny jest żywą zawiesiną w której dominującą rolę odgrywają bakterie zooglealne.

Badania przeprowadzone przez B u t t e r f i e l d a [6], wykazały, że podstawowym gatunkiem, który tworzy zoogłę jest gatunek Zooglea ramigera. H e u k e l e k i a n i L i t t m a n n [7] podkreślili wyjątkowo korzystny wpływ tego gatunku na proces sedymentacji, a jednocześnie wykluczyli udział jego w pęcznieniu osadu czynnego. Na podstawie wieloletnich badań, Zooglea ramigera uznana została za podstawowy organizm osadu czynnego.

Zdolność do wytwarzania śluzu posiadają także inne gatunki bakterii, szczególnie wówczas, gdy ścieki posiadają znaczne ilości węglowodanów. Skład gatunkowy mikroflory w osadzie czynnym jest bardzo różny i zależy od rodzaju ścieków [8]. Działalność oczyszczająca organizmów osadu czynnego polega na procesach mineralizacji substancji organicznych. W związku z tym w osadzie przeważają bakterie heterotroficzne, obok nich

mogą występować również chemoautotroficzne bakterie siarkowe oraz bakterie nitryfikacyjne. Występowanie bakterii nitryfikacyjnych w osadzie czynnym wykrył pierwszy Russel i Bartow [8]. Mc Kinney [9] po wielu badaniach doszedł do wniosku, że skład jakościowy mikroflory w osadzie czynnym zależy od ilości i rodzaju związków organicznych znajdujących się w ściekach. Na przykład ścieki zawierające duże ilości białek i produktów ich hydrolizy zapewniają dominację bakteriom z rodzaju *Alcaligenes*, *Flavobacterium* i *Bacillus*, podczas gdy ścieki o dużej ilości węglowodanów i węglowodorów umożliwiają szybki rozwój *Pseudomonas*.

Dobrze pracujący i nieprzeciążony osad czynny ma kolor złotobrunatny. Kolor ten pochodzi najczęściej od masowego rozwoju bakterii z rodzaju *Flavobacterium*. Oprócz bakterii w skład osadu czynnego wchodzi również pierwotniaki. Przypisuje się im rolę regulatora bakterii, gdyż między innymi odżywiają się komórkami bakteryjnymi, udział ich w procesie oczyszczania polega również na bezpośrednim spożywaniu substancji organicznych.

Dobrze pracujący osad czynny charakteryzuje się bogatym rozwojem pierwotniaków z rodzaju *Vorticella* i *Aspidisca costata*.

Mc K i n n e y i G r a m [11] podkreślili znaczenie analizy biologicznej osadu czynnego, stwierdzając, że obserwacje pierwotniaków odzwierciedlają bezpośrednio warunki panujące w osadzie czynnym, szczególnie w przypadku oczyszczania ścieków przemysłowych. Pierwotniaki mogą informować dość szybko o zakłóceniach w procesie, gdyż są o wiele bardziej czułe na związki toksyczne niż bakterie; obserwacje występowania poszczególnych pierwotniaków są bardzo proste i dają odpowiedź natychmiastową. W kolejnej publikacji Mc K i n n e y [12] potwierdził ten pogląd sugerując, że obserwacje zmian w występowaniu pierwotniaków w osadzie czynnym, są informacją pozwalającą przewidywać trudności w prawidłowym przebiegu procesu.

Wg S l á d e c k a [13] istnieje zależność pomiędzy występowaniem organizmów wskaźnikowych, a jakością osadu czynnego; dobrze pracujący osad wykazuje obecność organizmów należących do strefy α i β mezosaprobowej, a dobry efekt oczyszczania łączy się przede wszystkim z masowym rozwojem przedsta-

wicieli Ciliata. Dane uzyskane z badań C u r d s a i C o c k b u r n a [14] wykazały między innymi, że obciążenie osadu czynnego wpływa na liczebność Ciliata jak i na wzajemne stosunki pomiędzy przedstawicielami tej grupy. Osad czynny charakteryzował się dużą ilością Ciliata przy obciążeniu osadu poniżej 0,3 g BZT₅/g sm d. Autorzy wyraźnie zalecają konieczność prowadzenia dalszych badań nad ustaleniem wpływu parametrów technicznych procesu, a szczególnie obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń na populacje Protozoa. Poza pierwotniakami z organizmów zwierzęcych w osadzie czynnym występują Rotatoria, Nematodes, niekiedy Oligochaeta i Arachnoidea.

Wg C a l a w a y a [15] wrotki w osadzie czynnym przyczyniają się do zmniejszenia w oczyszczanych ściekach ilości małych wiciowców, korzenionózek, orzęsków wolnopływających oraz bakterii nie występujących w kłaczkach. Mogą one również odżywiać się kłaczkami powodując ich rozdrabnianie, a tym samym mogą przyczyniać się podobnie jak Ciliata do utrzymywania bakterii na wysokim poziomie aktywności metabolicznej. Wg Mc K i n n e y a [12] wrotki występują w osadzie przy wysokim stopniu oczyszczania ścieków. Oligochaeta są przeważnie reprezentowane przez rodzaj Aelosoma. Organizmy te występując w znacznych ilościach mogą powodować różowe zabarwienie ścieków, dzięki obecności w nich różowych ciałek pigmentowych [4].

1.2. MECHANIZM OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW OSADEM CZYNNYM

Proces biologicznego oczyszczania ścieków zachodzi w dwóch fazach.

W pierwszej fazie następuje adsorpcja czyli bezpośrednie osadzanie się cząstek substancji organicznych na powierzchni kłaczek osadu czynnego oraz ich dyfuzja do wnętrza komórek, po czym powierzchnia aktywna regeneruje się i może adsorbować nowe cząsteczki. Zjawisko to jest zwane również biosorpcją.

Druga faza polega na utlenianiu wchłoniętych przez komórkę związków i wydaleniu produktów przemiany materii.

Prawidłowy przebieg obu faz biologicznego oczyszczenia ścieków osadem czynnym, zależy przede wszystkim od takich czyn-

ników jak: odpowiedniej ilości tlenu rozpuszczonego, pełnego wymieszania składu jakościowego osadu, stosunków ilościowych między zawartością substratów organicznych a ilością i strukturą osadu czynnego, temperatury, odczynu, obecności związków toksycznych.

Osad czynny, który stanowi żywą zawiesinę mikroorganizmów, posiada własny metabolizm składający się z procesów dysymilacyjnych i asymilacyjnych. W procesach dysymilacji zachodzi utlenianie substancji organicznej zawartej w ściekach przez mikroorganizmy. W przypadku całkowitej mineralizacji wytwarza się CO_2 i H_2O oraz NH_3 i H_2S . Następnie amoniak przeprowadzany jest na drodze nitryfikacji do azotynów i azotanów, siarkowodor zaś utleniany do siarki i siarczanów. Wyzwalająca się energia zostaje zużyta w procesach asymilacyjnych do budowy nowych komórek mikroorganizmów, efektem tych procesów jest przyrost biomasy.

W momencie wyczerpania pożywienia rozpoczyna się faza flokulacji. Mikroorganizmy zaczynają utleniać rezerwowe zapasy pożywienia lub własną substancję. Tracą wtedy zdolność poruszania się i flokuluja.

W celu zapewnienia prawidłowego przebiegu procesu oczyszczania ścieków bardzo istotny jest odpowiedni stosunek C:N:P. Wg danych z piśmiennictwa jako optymalny przyjęto stosować stosunek węgla do azotu i fosforu jak 100 : 6 : 1,5.

Ze względu na to, że substancje organiczne zawarte w ściekach są podstawowymi substancjami pokarmowymi organizmów osadu czynnego i mają decydujący wpływ na kształtowanie się biocenozy osadu czynnego, konieczne jest określenie rodzaju i stężenia tych substancji organicznych oraz ustalenie, które organizmy są zdolne do zużywania ich jako substratu.

Dla zapewnienia optymalnej aktywności organizmów osadu czynnego, konieczne jest stworzenie odpowiednich warunków tlenowych.

P i p e s [1] zwrócił uwagę na następujące aspekty związane z dostarczeniem mikroorganizmom osadu czynnego tlenu i ilość tlenu rozpuszczonego w mieszaninie osadu i ścieków.

okres trwania warunków beztlenowych w przypadku sedymentacji i recyrkulacji osadu oraz na czas napowietrzania mieszaniny osadu i ścieków.

Ilość tlenu w komorze napowietrzania powinna być tak dobrana, aby zaspokajała potrzeby procesów mineralizacji substancji organicznych oraz wystarczała w okresie trwania warunków beztlenowych podczas tworzenia się osadu nadmiernego. Zbyt mała ilość tlenu sprzyja rozwojowi bakterii nitkowatych. Masowy rozwój bakterii nitkowatych może być przyczyną pęcznienia osadu. Jeżeli zawartość tlenu rozpuszczonego spada poniżej 1,0 - 1,5 mg O_2 /l, wówczas istnieją najbardziej sprzyjające warunki dla rozwoju *Sphaerotilus natans*, a w przypadku wystąpienia warunków beztlenowych i pojawienia się siarkowodoru również dla *Beggiatoa alba* [8].

Z punktu widzenia aktywności biochemicznej mikroorganizmów ważną rolę odgrywa temperatura mieszaniny ścieków i osadu. Zakres temperatur ścieków w normalnych warunkach waha się w przedziale od 0 - 25°C. Zmiany temperatury w zakresie od 5 - 20°C nie wykazują szkodliwego wpływu na biocenozę pierwotniaków, natomiast temperatura 50°C niszczy tę biocenozę. Stwierdzono, że temperatura poniżej 10°C wywiera hamujący wpływ na procesy nitryfikacji, niemniej ważny jak wpływ temperatury na procesy życiowe drobnoustrojów, jest wpływ odczynu. Wg L i e b m a n n a [10] optymalny odczyn dla osadu waha się w granicach 7,2 - 7,4 pH. Osad czynny wykazuje wówczas największe zróżnicowanie gatunków. Przeważająca większość mikroorganizmów osadu czynnego rozwija się przy pH 6,0 - 9,0. Niski odczyn środowiska wywiera hamujący wpływ na rozwój bakterii zooglealnych i nitryfikacyjnych. Drobnoustroje rozkładające związki azotowe, najchętniej rozwijają się w środowisku obojętnym, jednakże tolerują również środowisko alkaliczne. Ścieki doprowadzane do komory napowietrzania są przeważnie zbuforowane i podczas biologicznego utlenienia substancji organicznych zachodzą niewielkie zmiany w ich odczynie.

Przyczyną hamowania biochemicznej aktywności organizmów może być obecność w ściekach substancji toksycznych - soli metali ciężkich, specyficznych związków organicznych.

1.3. PARAMETRY TECHNOLOGICZNE PROCESU OSADU CZYNNEGO

Do parametrów technologicznych procesu osadu czynnego zaliczamy czas napowietrzania mieszaniny ścieków z osadem czynnym, obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, obciążenie objętości komory napowietrzania ładunkiem zanieczyszczeń, stężenie osadu w komorze napowietrzania, wiek osadu, zawartość tlenu w komorze napowietrzania. Wszystkie te parametry są nawzajem od siebie uzależnione. Jednym z najważniejszych parametrów procesów osadu czynnego jest jego obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń. Wyrażone jest ilością g zanieczyszczeń (g suchej masy osadu na dobę). Od parametru tego zależy ogólna sprawność procesu oczyszczania ścieków.

W zależności od warunków w jakich proces osadu czynnego jest prowadzony, obciążenie osadu czynnego zmienia się najczęściej w granicach od 0,05 do 5,0 g BZT₅/g sm d. Obciążeniom tym odpowiadają różne szybkości przyrostu masy osadu czynnego i różne procesy metabolizmu organizmów biorących udział w procesie oczyszczania ścieków. W sposobach wysokiego obciążenia osadu przebiega intensywna synteza biomasy a utlenianie substancji komórkowej jest nieznaczne, co powoduje duży przyrost osadu nadmiernego. Natomiast w procesie osadu czynnego prowadzonego w warunkach konwencjonalnych charakteryzującego się niskim obciążeniem osadu i czasem napowietrzania w granicach od 6-12 godzin, ilość substancji pokarmowych jest mniejsza i w związku z tym przyrost osadu jest znikomy. Wielkość obciążenia osadu czynnego ma nie tylko wpływ na ilość wytworzonego osadu nadmiernego, ale także na jego jakość, zdolność do sedymentacji. Przeciążenie osadu czynnego może powodować jego pęcznienie, co jest zjawiskiem niekorzystnym. Od obciążenia więc osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń zależy również ogólna sprawność procesu oczyszczania ścieków.

Stężenie osadu w komorze napowietrzania zależy podobnie jak i poprzednie parametry od sposobu oczyszczania ścieków. Dla utrzymania wskazanej ilości osadu w komorze napowietrzania stosuje się recyrkulację pewnej ilości osadu. Stopień recyrkulacji waha się najczęściej w granicach od 30 - 100 % ścieków doprowadzanych do komór napowietrzania.

Przeprowadzona przez Eckenfeldera [16] analiza danych uzyskanych z różnych sposobów oczyszczania ścieków miejskich metodą osadu czynnego wykazała, że procesy w których utrzymać różne wartości iloczynu stężeń suchej masy osadu i czasu napowietrzania dawały jednakowe efekty oczyszczania. Bardzo ważnym czynnikiem jest powietrze doprowadzane do komór napowietrzania. Stanowi ono źródło dostarczanego tlenu, który jest substratem biochemicznych reakcji utleniania doprowadzonych do komór zanieczyszczeń, służy jako czynnik wywołujący odpowiednią turbulencję ścieków w komorze napowietrzania. Dlatego też każde stosowane urządzenie napowietrzające powinno mieć określoną zdolność natleniania definiowaną jako zmianę zawartości tlenu przy całkowitym deficycie początkowym $C_t = 0$ w temperaturze 10°C i przy ciśnieniu barometrycznym 760 mm Hg.

Dla określenia własności sorpcyjnych kłaczków i ich zdolności do sedymentacji pomocny jest wiek osadu. Za osady dobrze sedymentujące uważa się osady o wieku 3 - 5 d.

1.4. OCENA PRACY OSADU CZYNNEGO

Dla oceny pracy osadu czynnego powinny być prowadzone systematyczne badania wskaźników fizyczno - chemicznych, technologicznych, biologicznych i biochemicznych.

Do najbardziej podstawowych należą:

- 1) analiza ilościowa i jakościowa osadu czynnego,
- 2) ustalenie aktywności enzymatycznej osadu,
- 3) sprawdzanie przyrostu osadu czynnego i jego indeksu.

Wyżej wymienione czynniki są zasadnicze, gdyż rzutują na wszystkie pozostałe. Badania wskaźników fizyczno - chemicznych i określone na ich podstawie efekty oczyszczania są następstwem kondycji osadu czynnego.

Najprostsze badania mikroskopowe mają na celu ustalenie obecności bakterii z gatunku *Zooglea ramigera* oraz bakterii nitkowatych *Sphaerotilus natans* i *Beggiatoa alba* lub *Thiothrix nivea*. Stwierdzenie dominacji bakterii nitkowatych świadczy o niezadawalających warunkach tlenowych oraz o grożącym niebezpieczeństwie pęcznienia osadu czynnego. Oprócz tego obserwacje mikroskopowe powinny dotyczyć obecności pierwotniaków.

Uważa się, że stan osadu zawierający obok zooglealnych skupisk bakterii, również masowo występujące wiciowce bezbarwne i ameby - jest zły. Natomiast osad zawierający liczne wymoczki uznaje się za dobry.

Bardzo istotne są badania nad aktywnością enzymatyczną osadu czynnego. Prowadzi się je w zasadzie w czterech kierunkach, a więc są to badania nad szybkością: zużycia tlenu, odrywania wodoru od substratu, ubytku substratu, wydalenia produktów końcowych. Najczęściej sprowadzają się one do pomiaru szybkości zużycia tlenu i szybkości procesu odrywania wodoru od substratu.

Do badań nad szybkością pobierania tlenu szerokie zastosowanie znajduje metoda manometryczna Warburga, polegająca na rejestracji spadku ciśnienia wewnątrz szczelnie zamkniętych naczyń pomiarowych za pomocą połączonych z nimi mikromanometrów.

Biologiczne utlenianie związków organicznych polega na oderwaniu wodoru od substratu i przeniesieniu go na tlen atmosferyczny. Za pomocą testu TTC istnieje możliwość badania szybkości tego procesu. W reakcjach odrywania wodoru uczestniczą enzymy zwane dehydrogenazami. Badając aktywność dehydrogenazową osadu czynnego można ustalić szybkość utleniania substratu, a stąd również aktywność osadu czynnego. Test TTC polega na wykorzystaniu zdolności trójfenyloetrazonu do reagowania z wodorem oderwanym od substratu. W momencie przyłączenia wodoru, trójfenyloetrazon redukuje się do trójfenylofurazonu (TF). Ponieważ wodny roztwór TTC jest bezbarwny, a roztwór TF ma barwę czerwoną, intensywność zabarwienia po reakcji świadczy o ilości wytworzonego trójfenylofurazonu i szybkości utleniania substratu przez osad czynny. Stopień uwodnienia osadu czynnego i zdolność do sedymentacji określa się zazwyczaj za pomocą tzw. indeksu osadowego zwanego także indeksem Mohlmana. Indeks osadowy wyraża w mililitrach objętość 1 g suchej pozostałości osadu zagęszczonego w wyniku półgodzinnej sedymentacji w leju Imhoffa. Korzystny jest indeks osadu poniżej 100 ml/g. Przeciążenie osadu czynnego powyżej granicy określonej sposobami jego stosowania powoduje wzrost jego uwodnienia i tworzenia się osadu spęczniełego.

2. TOKSYCZNOŚĆ MIEDZI I INNYCH METALI W PROCESACH BIOLOGICZNYCH

Zdaniem wielu autorów, toksyczność jest jednym z najmniej rozpoznanych, a zarazem niezwykle ważnym zagadnieniem w dziedzinie oczyszczania ścieków [5], [17], [18], [19], [20], [21], [22]. Jako przykład można przytoczyć ogromnie szeroki zakres stężeń substancji toksycznych podawanych przez różnych autorów jako dopuszczalne. Należy sądzić, że wynika to z różnych parametrów technologicznych prowadzenia procesu, jak również z różnicy kryteriów stawianych przy ocenie właściwej pracy osadu czynnego. Autorzy często w swych pracach pomijają kryteria biologiczne, bazując tylko na wskaźnikach fizyczno-chemicznych, co w sumie prowadzi do błędnych wyników końcowych.

W pracach opublikowanych w ostatnich latach [17], [18], [23], [24], podkreśla się, że ustalenie dawek dopuszczalnych metali jest bardzo trudne i powinno się je przyjmować ostrożniej niż do tej pory. P o o n i B h a y a n i [22], stwierdzili, że toksyczne oddziaływanie metali ulega zmianie wraz ze zmianą gatunków biologicznych. Badali oni toksyczne oddziaływanie srebra, miedzi, chromu, niklu i cynku w stężeniach 1-100 mg/l na zawarte w środowisku wodnym bakterie i grzyby *Geotrichum candidum*. Ustalono, że srebro i nikiel są mniej toksyczne dla *Geotrichum candidum* niż dla bakterii ściekowych w przeciwieństwie do chromu, miedzi i cynku.

J a c k s o n i B r o w n [23] stwierdzają, że mimo prowadzonych badań nadal istnieje wielka niepewność przy długofalowym oddziaływaniu związków toksycznych, nawet w bardzo małych stężeniach. Uzyskane przez nich wyniki laboratoryjne pozwoliły na ustalenie krzywych zależności między dawkami szeregu metali i związków organicznych, a ich oddziaływaniem na biocenozę.

Badania przeprowadzone przez B u c k s t e e g a [25] wykazały np., że stężenie 0,05 mg/l CuSO_4 wpłynęło hamująco na procesy biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Stwierdzono równocześnie, że wielkość stężenia innych metali, przy których następowało zahamowanie procesów biodegradacji wahała się od 0,1 do 3,8 mg/l. P l a c a k, R u c h h o f t i S n a p p

[26] uważają, że obecność miedzi o stężeniu 0,01 mg/l powoduje zakłócenia w procesach biochemicznych.

Wpływ miedzi na przebieg procesów biochemicznych obserwowali również Scott [27], który podaje, że wartość BZT nie jest reprezentatywna już przy wielkości dawki 0,1 mg/l miedzi.

Directon i Moulton [17] w swojej pracy podkreślają brak piśmiennictwa na temat wpływu czynników zmiennych np. obciążenia substancjami organicznymi, czy stężenie osadu czynnego w komorze napowietrzania, na toksyczne działanie wymienionych jonów metali. Badania przedstawione w ich pracy miały na celu ustalenie charakteru przebiegu procesu biologicznego oczyszczania przy uderzeniowych obciążeniach miedzią dla różnych wartości stężenia osadu czynnego w komorze napowietrzania.

Wg Bartha [28] zawartość miedzi w ściekach w ilości 5 mg/l wpływa na pracę osadu czynnego w tym samym stopniu, co dwukrotne zwiększenie obciążenia komory ładunkiem zanieczyszczeń. Jednakże autor ten nie badał kryteriów biologicznych. Szkodliwe oddziaływanie na pracę osadu czynnego zaobserwowano głównie w pełnym zatrzymaniu procesów nitryfikacji.

Wg Zajackowskiej [18] zawartość miedzi w ściekach w ilości 0,8 mg/l Cu powodowała zakłócenia w procesach nitryfikacji, zdecydowanie wpływała na pogorszenie warunków sedymentacyjnych osadu. Potwierdziły to przeprowadzone badania testowe, w których jako organizm testowy przyjęto *Paramecium caudatum*. Przy dawce miedzi w ilości 0,8 mg/l Cu nie stwierdzono organizmów żywych już po 5 minutach.

Wg Skinnera i Walkera [29] sole niklu, miedzi i chromu w stężeniach poniżej 1 mg/l hamująco wpływają na wzrost czystych kultur *Nitrosomonas europaea*.

Wielu autorów podkreśla czułość pierwotniaków na związki toksyczne [18], [30], [31]. Suda i Aiba [31] prowadzili badania nad wpływem miedzi i chromu sześciowartościowego na szybkość wzrostu wybranych pierwotniaków *Vorticella microstoma*, *Colpidium campylum*, *Opercularia* sp.

Określili oni wartości stężeń jonów wymienionych metali przy których szybkość wzrostu pierwotniaków maleje o połowę. Wartości te były następujące: dla jonów miedzi 0,25 mg/l dla

Vorticella microstoma, 0,32 mg/l dla Colpidium campylum i 0,27 mg/l dla Opercularia sp.

Dla chromu te wartości są wyższe, co wynika z szeregu toksyczności metali.

Dla Vorticella microstoma wynosiła 0,53 mg/l, dla Colpidium campylum 12,9 mg/l i 20,9 mg/l dla Opercularia sp.

Bartlett i Rabe [32] prowadzili doświadczenia nad wpływem miedzi, cynku i kadmu na jednokomórkową algę zieloną Selanastrum capricornutum. Glonobójcze stężenie miedzi, cynku i kadmu wyniosły odpowiednio 0,30; 0,70; 0,65 mg/l⁻¹. Najbardziej toksyczne działanie wykazywała miedź.

Wyniki otrzymane dla cynku wykazały, że cynk w stężeniu 0,7 mg/l⁻¹ działał glonobójczo, zaś stężenie 0,1 mg/l⁻¹ hamowało wzrost Selanastrum.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. KONCEPCJA I METODYKA BADAŃ

W części doświadczalnej pracy przeprowadzono analizę przebiegu procesu oczyszczania ścieków z zawartością miedzi metodą osadu czynnego dla różnych obciążeń osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń wyrażonym w BZT₅ i różnych obciążeń osadu czynnego miedzią, dokonano wyboru najkorzystniejszego obciążenia osadu czynnego ze względu na efektywność procesu oczyszczania ścieków z zawartością miedzi oraz ustalono wpływ miedzi na proces biologicznego oczyszczania ścieków.

Badania przeprowadzano w skali laboratoryjnej na ściekach przygotowywanych syntetycznie, których skład odpowiadał przeciętnym ściekom miejskim (tabl.1). Przyjęcie do badań ścieków syntetycznych pozwoliło na utrzymywanie stałego składu i stężeń, a jednocześnie pozwoliło na wyeliminowanie czynników przypadkowych mogących mieć wpływ na proces oczyszczania ścieków z zawartością miedzi.

Badania przeprowadzano w dwóch etapach. W I etapie badań przeprowadzano cykl doświadczeń nad wyborem najkorzystniejszego obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń wyrażonym w BZT₅ dla oczyszczania ścieków z zawartością miedzi.

T a b l i c a 1

Skład ścieków syntetycznych stosowanych do badań

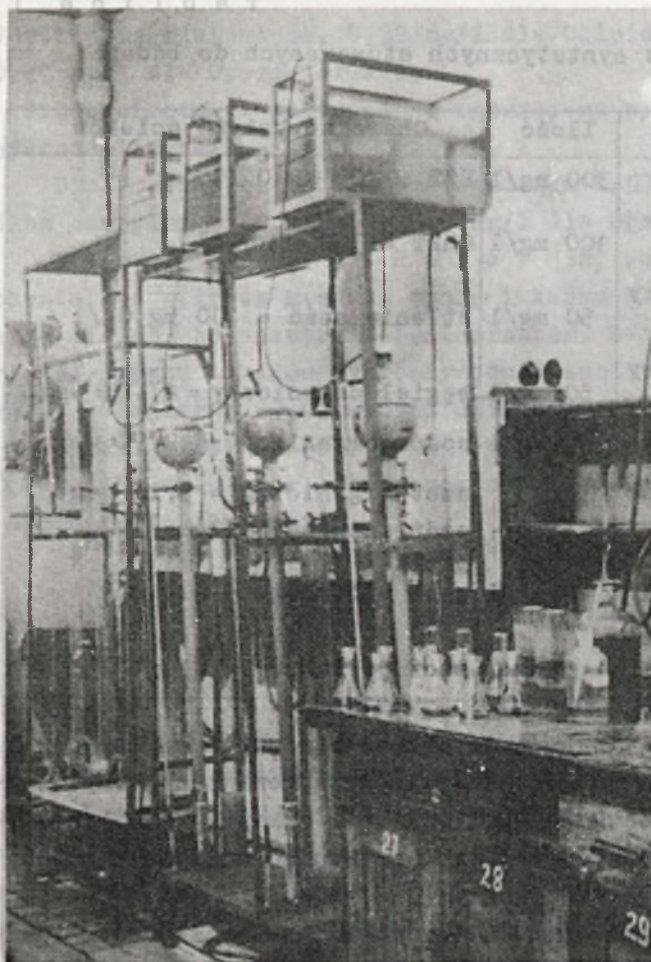
Składnik	Ilość	Charakterystyka ścieków
pepton	300 mg/l	BZT = 280 mg O ₂ /l
octan sodowy (CH ₃ COONa)	100 mg/l	ChZT = 330 mg O ₂ /l
fosforan dwupotasowy (K ₂ HPO ₄)	50 mg/l	utlenialność = 100 mg O ₂ /l
kwaśny węglan sodowy (NaHCO ₃)	50 mg/l	węgiel organiczny = 17,8% wag.
fosforan dwuamonowy (NH ₄ / ₂ HPO ₄)	50 mg/l	wodór organiczny = 2,9% wag. azot organiczny = 5,2% wag. azot amonowy = 31 mg/l N _{NH₄}
chlorek sodowy NaCl	5 mg/l	azot azotynowy = śl.
siarczan magnezowy MgSO ₄	5 mg/l	azot azotanowy = śl.

W II etapie badań dla wybranego obciążenia osadu czynnego w wyniku kilkumiesięcznych obserwacji przeprowadzono kompleksową analizę procesu oczyszczania ścieków, określając wpływ miedzi na poszczególne parametry, wykorzystując najnowsze metody kontroli analitycznej.

Badania przeprowadzano w kilku urządzeniach laboratoryjnych. Każdy zestaw składał się ze zbiornika doprowadzającego ścieki surowe, komory napowietrzania, osadnika wtórnego, instalacji sprężonego powietrza, strumienicy, która jednocześnie służyła do napowietrzania jak i recyrkulacji. Na rys.1 przedstawiono widok zestawów.

Próbki ścieków do badań kontrolnych pobierano z odpływu z osadnika wtórnego. Próbki osadu czynnego do badań technologicznych i biologicznych pobierano z komór napowietrzania, w sposób zapewniający pobór próbki odpowiadającej przeciętnemu stężeniu osadu czynnego w komorze napowietrzania.

Proces oczyszczania ścieków w pierwszym etapie prowadzono przy wzrastającym obciążeniu osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń wyrażonym w BZT₅ oraz miedzi. W wyniku tych badań



Rys.1. Modele doświadczalne

oczyszczania powoduje długofalowe oddziaływanie miedzi, stąd czas poszczególnych serii doświadczeń wynosił ok. 2 miesiące. Określono również przedział dopuszczalnych obciążeń osadu czynnego miedzią.

Parametry technologiczne w I etapie badań były następujące:

- obciążenie osadu czynnego od 0,3-1,0 g BZT₅/g sm d,
- obciążenie komory napowietrzania ładunkiem zanieczyszczeń od 900 - 3000 g BZT₅/m³ d,
- stężenie osadu czynnego w komorze średnio 3000 g/m³,
- stężenie miedzi w dopływie od 0,4-1,0 g/m³.

ustalono najkorzystniejsze ze względu na efektywność procesu, obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅, wyniosło ono 0,37 g/g sm d.

W drugim etapie badań proces oczyszczania ścieków z zawartością miedzi prowadzono przy stałym obciążeniu osadu czynnego ładunkiem BZT₅ wynoszącym 0,36 g/g sm d i wzrastającym obciążeniu osadu czynnego ładunkiem miedzi. Określano wpływ miedzi na przebieg procesu oczyszczania, jak również określano jaki wpływ na procesy biologicznego

Parametry technologiczne w II etapie badań wynosiły:

- obciążenie osadu czynnego średnio $0,37 \text{ g BZT}_5/\text{g sm d}$,
- obciążenie komory napowietrzania ładunkiem zanieczyszczeń ok. $1100 \text{ g BZT}_5/\text{m}^3 \text{ d}$,
- obciążenie osadu czynnego ładunkiem miedzi od $0,53 - 1,3 \text{ g/g sm d}$,
- stężenie osadu czynnego w komorze średnio 2900 g/m^3 .

3.2. ZAKRES I METODYKA KONTROLI ANALITYCZNEJ PROCESU

I etap badań.

a. Wskaźniki fizyczno - chemiczne

Dla oceny przebiegu procesu biologicznego oczyszczania ścieków z zawartością miedzi kontrolowano następujące wskaźniki zanieczyszczeń: biochemiczne zapotrzebowanie tlenu pięciodniowe, chemiczne zapotrzebowanie tlenu, utlenialność, azot amonowy, azot azotynowy, azot azotanowy, azot organiczny, odczyn, temperatura, zawartość miedzi. Powyższe oznaczenia i pomiary wykonywano wg metodyki Hermanowicza [33].

b. Parametry technologiczne

Parametry technologiczne procesu określano wg G a ń - c z a r c z y k a [34] i I m h o f f a [35].

Określano następujące parametry: stężenie osadu w komorze napowietrzania, zawartość tlenu, opadalność osadu, indeks osadu Mohlmana, obciążenie hydrauliczne, czas napowietrzania, obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń wyrażonym w BZT_5 , obciążenie komory napowietrzania ładunkiem zanieczyszczeń.

c. Badania biologiczne

Zakres badań obejmował obserwacje makroskopowe i mikroskopowe osadu czynnego.

II etap badań

a. Wskaźniki fizyczno - chemiczne

Dla oceny przebiegu oczyszczania ścieków z zawartością miedzi w II etapie oznaczono następujące wskaźniki: węgiel organiczny, wodór organiczny, chemiczne zapotrzebowanie tlenu, utlenialność, azot organiczny, azot amonowy, azot azotynowy, azot azotanowy, odczyn, temperatura, zawartość tlenu.

Węgiel organiczny, wodór organiczny i azot organiczny określono za pomocą analizy elementarnej na mikroanalizatorze firmy Perlin - Elmer model 240.

Pozostałe oznaczenia wg H e r m a n o w i c z a i innych [33] .

b. parametry technologiczne

W zakres badań wchodziły następujące parametry: obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅, obciążenie osadu czynnego ładunkiem miedzi, obciążenie komory napowietrzania ładunkiem zanieczyszczeń, stężenie osadu czynnego w komorze napowietrzania.

c. Badania biologiczne i biochemiczne

Analiza biologiczna osadu czynnego obejmowała obserwacje makroskopowe, pomiar wielkości kłaczek, analizę jakościową i ilościową organizmów osadu czynnego na podstawie badań mikroskopowych wg metody opracowanej pod kierunkiem Bożki. Przeprowadzono obserwacje przedstawicieli następujących grup organizmów: Bacteriophyta, Protozoa, Fungi, Rotatoria, Neumatodes, Oligochaeta, Arachnoidea.

Zakres badań obejmował również pomiar aktywności dehydrogenazowej osadu czynnego wg modyfikowanej metody TTC [36], [37], oraz oznaczenie kumulacji miedzi w biomasie metodą spektroskopii atomowej [38] .

3.3. OMÓWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ

3.3.1. I etap - Przebieg doświadczeń nad wyborem najkorzystniejszego obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ dla oczyszczania ścieków z zawartością miedzi, osadem czynnym.

Jak już podano w pkt. 3.1 w I etapie badania nad efektywnością oczyszczania ścieków z zawartością miedzi osadem czynnym przeprowadzono dla zakresu obciążeń osadu czynnego ładunkiem BZT₅ od 0,3 - 1,0 g BZT₅/g sm d i stężenia miedzi w dopływie od 0,4 - 1,0 g/m³, co stanowiło zakres obciążeń osadu czynnego ładunkiem miedzi od 0,53 - 1,2 mg Cu/g sm d.

Wybrany zakres stężeń miedzi nie był zakresem przypadkowym, najniższe wybrane stężenie odpowiadało stężeniu, które nie powoduje żadnych zakłóceń w pracy osadu czynnego, nato-

miast stężenie $1,0 \text{ g/m}^3$ było już w zasadzie stężeniem toksycznym dla osadu czynnego [18]. Doświadczenia przeprowadzono w 13 seriach, różniących się stężeniem miedzi w dopływie oraz obciążeniem osadu czynnego ładunkiem BZT₅.

Wyniki oczyszczania ścieków z zawartością miedzi przedstawiały się następująco:

a. Dawka miedzi w dopływie $0,4 \text{ g/m}^3$, obciążenie osadu czynnego miedzią $0,53 \text{ mg Cu/g sm d}$.

- dla obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń w zakresie od $0,32 - 0,40 \text{ g BZT}_5/\text{g sm d}$, efekt oczyszczania wyrażony w BZT₅ wynosił średnio 90%, efekt oczyszczania wyrażony w ChZT wynosił 84%, natomiast dla utlenialności 83%. Procesy biochemiczne i nitryfikacji przebiegały prawidłowo. Osad dobrze sedymentował, indeks osadu wynosił 109 ml/g . Obserwacje makroskopowe i mikroskopowe osadu wskazywały na dobrą kondycję osadu. Osad posiadał barwę żółto-brunatną. Struktura osadu była gąbczasta, opadalność dobra,

- dla obciążenia osadu czynnego w przedziale $0,5 - 0,7 \text{ g BZT}_5/\text{g sm d}$ - efekt oczyszczania wyrażony w BZT₅ wynosił 83%, efekt oczyszczania ścieków wyrażony w ChZT wynosił średnio 77%, dla utlenialności 78%. Procesy nitryfikacji przebiegały prawidłowo. Pod koniec serii zaobserwowano wzrost azotu amonowego. Indeks osadu wahał się w granicach od $103 - 128 \text{ ml/g}$. Osad posiadał barwę brunatną, strukturę luźną gąbczastą. Obserwowano dużą ilość wrotków i orzęsków osiadłych.

- przy obciążeniu osadu czynnego w zakresie $0,9 - 1,0 \text{ g BZT}_5/\text{g sm d}$, zaobserwowano znaczny spadek efektu oczyszczania, efekt oczyszczania wyrażony w BZT₅ wynosił 79%, wyrażony w ChZT - 75%, a w utlenialności 67%.

Nastąpił znaczny wzrost azotu amonowego i azotynowego przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości azotu azotanowego. W serii tej nastąpił wyraźny spadek ilości organizmów zwierzęcych w osadzie czynnym. Przy końcu serii obserwuje się gwałtowny rozwój bakterii *Sphaerotilus natans*. Osad posiadał barwę brunatną, opadalność słabą. Indeks osadu wynosił od 122 ml/g na początku serii do 197 ml/g pod koniec serii.

b. Dawka miedzi w dopływie - $0,6 \text{ g/m}^3$, obciążenie osadu czynnego miedzią $0,8 \text{ mg Cu/g sm d}$.

- w zakresie obciążeń osadu czynnego 0,35 - 0,40 g BZT₅/g sm d, efekt oczyszczania wyrażony w BZT₅ wynosił 83 %, natomiast efekty oczyszczania wyrażone w ChZT i utlenialności wynosiły kolejno: 77%, 70%. Nastąpił pewien wzrost azotu amonowego i zmniejszenie azotu azotanowego.

Indeks osadu zmieniał się w zakresie od 95 - 123 ml/g. Osad posiadał barwę złoto brunatną, dobrze sedymentował.

- dla przedziału obciążeń osadu czynnego od 0,55 - 0,70 g BZT₅/g sm d, efekt oczyszczania wyrażony w BZT₅ wynosił 80%, w ChZT - 73%, w utlenialności 69%. Ilość azotu amonowego była znacznie wyższa, niż w zestawie kontrolnym bez zawartości miedzi w ściekach. Indeks osadu wahał się od 118 - 147 ml/g.

- dla obciążenia osadu czynnego w przedziale 0,8 - 0,97 g BZT₅/g sm d, efekt oczyszczania wyrażony w BZT₅ wynosił 77%, natomiast efekt oczyszczania wyrażony % zmniejszenia ChZT wynosił 71%, a w utlenialności 63%.

Obserwowano zakłócenia w procesach nitryfikacyjnych. Indeks osadu wahał się w przedziale od 139-211 ml/g.

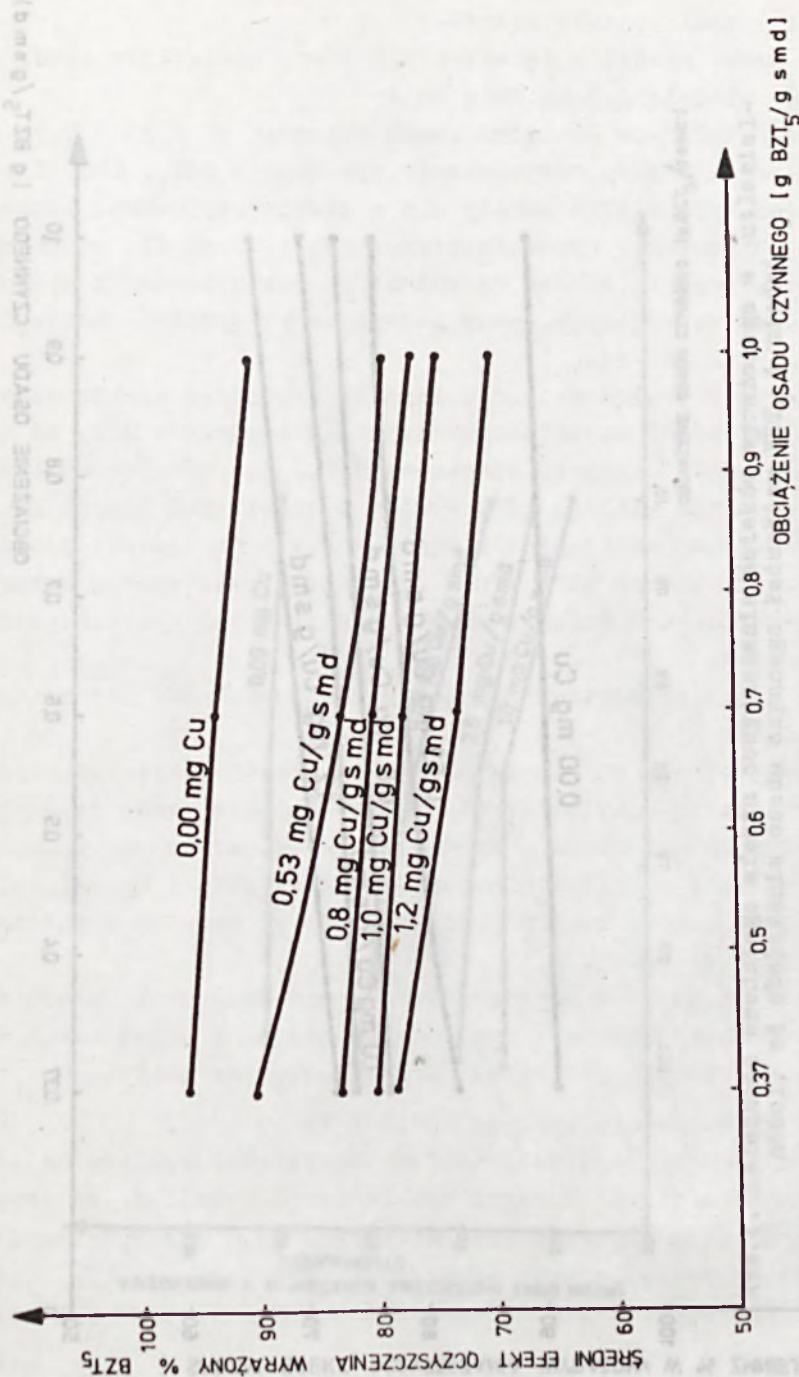
c. Dawka miedzi w dopływie - 0,8 g/m³, obciążenie osadu czynnego - 1,0 mg Cu/g sm d,

- dla obciążeń osadu czynnego 0,35 - 0,38 g BZT₅/g sm d, efekt oczyszczania wyrażony w BZT₅ wynosił 80%, a ChZT - 73%, w utlenialności - 65%. W serii tej nastąpił wyraźny wzrost azotu amonowego. Indeks osadu wahał się od 105 ml/g na początku serii do 150 ml/g pod koniec serii,

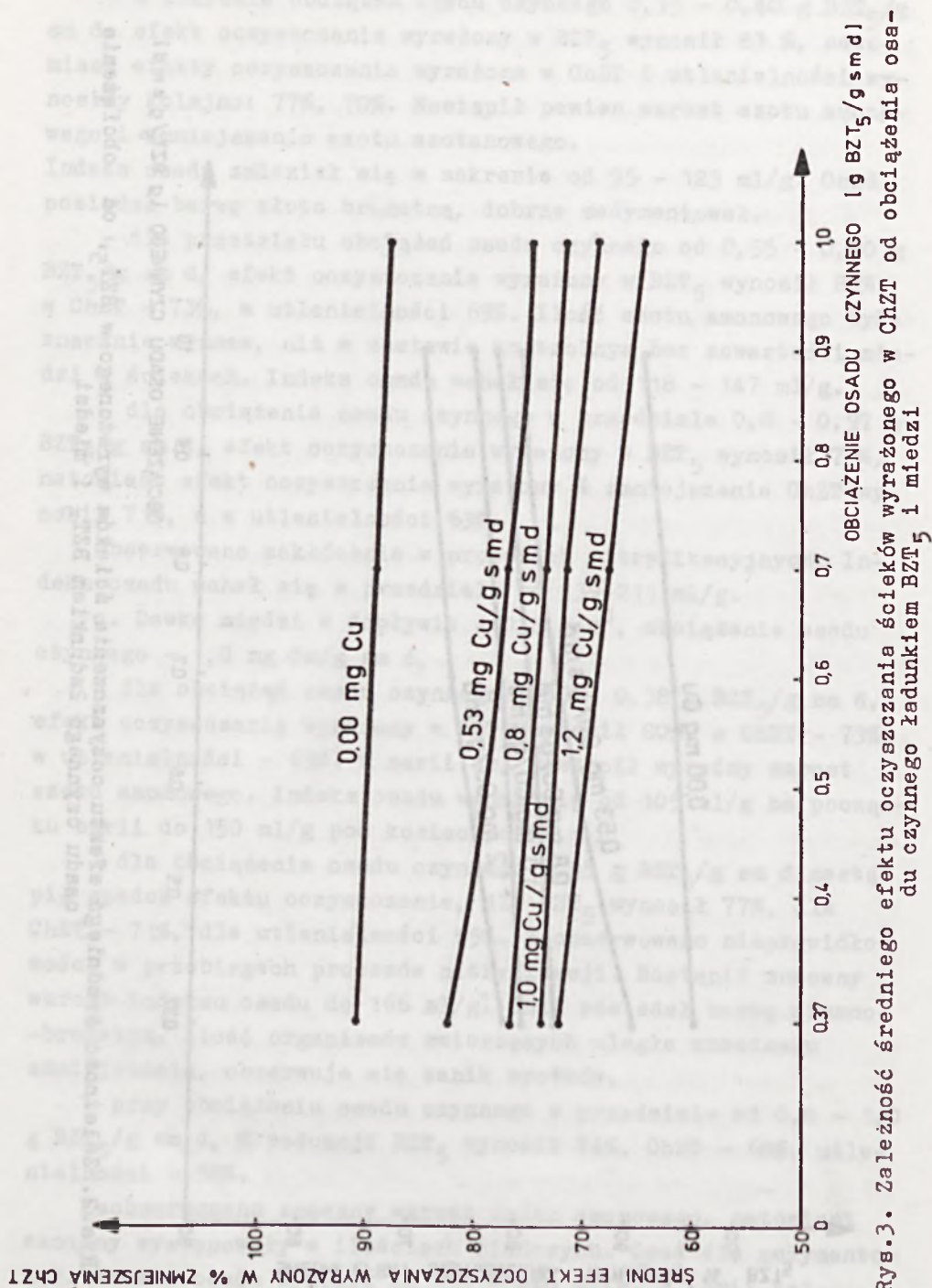
- dla obciążenia osadu czynnego 0,65 g BZT₅/g sm d nastąpił spadek efektu oczyszczania, dla BZT₅ wynosił 77%, dla ChZT - 71%, dla utlenialności 65%. Zaobserwowano nieprawidłowości w przebiegach procesów nitryfikacji. Nastąpił znaczny wzrost indeksu osadu do 166 ml/g. Osad posiadał barwę ciemno-brunatną, ilość organizmów zwierzęcych uległa znacznemu zmniejszeniu, obserwuje się zanik wrotków.

- przy obciążeniu osadu czynnego w przedziale od 0,8 - 1,0 g BZT₅/g sm d, % redukcji BZT₅ wynosił 74%, ChZT - 68%, utlenialności - 58%.

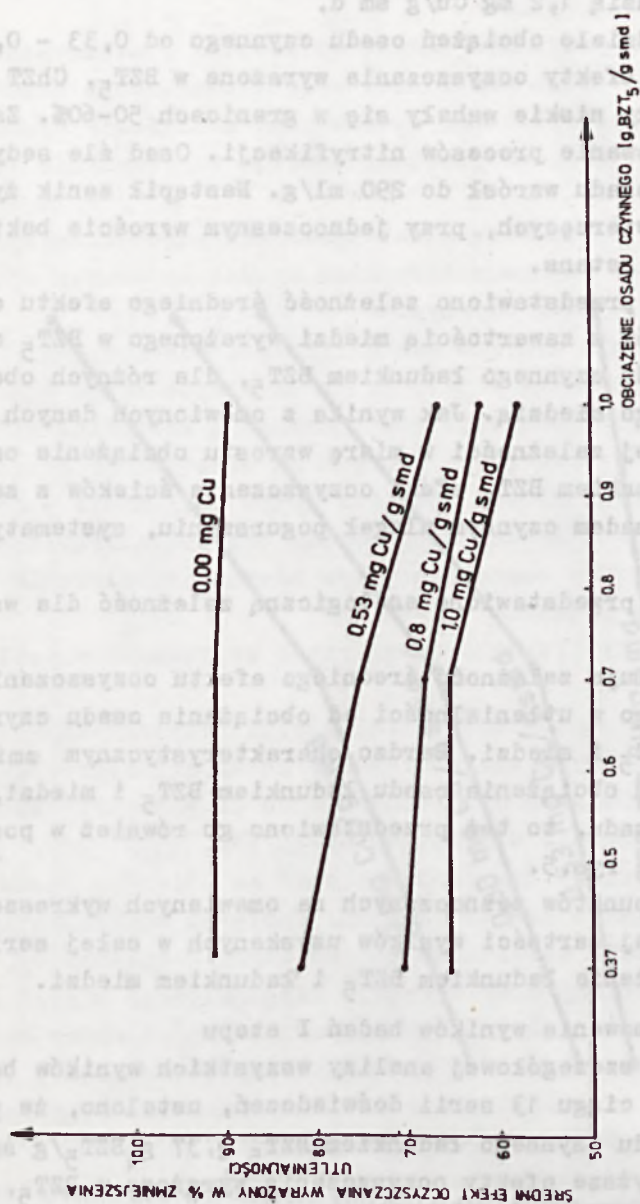
Zaobserwowano znaczny wzrost azotu amonowego, natomiast azotany występowały w ilościach śladowych. Osad źle sedymentował. Indeks osadu wynosił od 151 - 240 ml/g. W serii tej



Rys.2. Zależność średniego efektu oczyszczania ścieków wyrażonego w BZT₅ od obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ i miedzi



Rys.3. Zależność średniego efektu oczyszczania ścieków wyrażonego w ChZT od obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ i miedzi



Rys.4. Zależność średniego efektu oczyszczania ścieków wyrażonego w utlenialności, od obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ i miedzi

wystąpił gwałtowny rozwój bakterii *Sphaerotilus natans*. Obserwuje się zanik pierwotniaków.

d. Dawka miedzi w ściekach $1,0 \text{ g/m}^3$, obciążenie osadu czynnego miedzią $1,2 \text{ mg Cu/g sm d}$,

- w przedziale obciążeń osadu czynnego od $0,33 - 0,98 \text{ g BZT}_5/\text{g sm d}$, efekty oczyszczania wyrażone w BZT_5 , ChZT i utlenialności były niskie wahały się w granicach 50-60%. Zaobserwowano zahamowanie procesów nitryfikacji. Osad źle sedymentował, indeks osadu wzrósł do 290 ml/g . Nastąpił zanik żywych organizmów zwierzęcych, przy jednoczesnym wzroście bakterii *Sphaerotilus natans*.

Na rys.2 przedstawiono zależność średniego efektu oczyszczania ścieków z zawartością miedzi wyrażonego w BZT_5 od obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT_5 , dla różnych obciążeń osadu czynnego miedzią. Jak wynika z omówionych danych i przedstawionej zależności w miarę wzrostu obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT_5 efekt oczyszczania ścieków z zawartością miedzi osadem czynnym ulegał pogorszeniu, systematycznie się obniżał.

Na rys.3 przedstawiono analogiczną zależność dla wskaźnika ChZT .

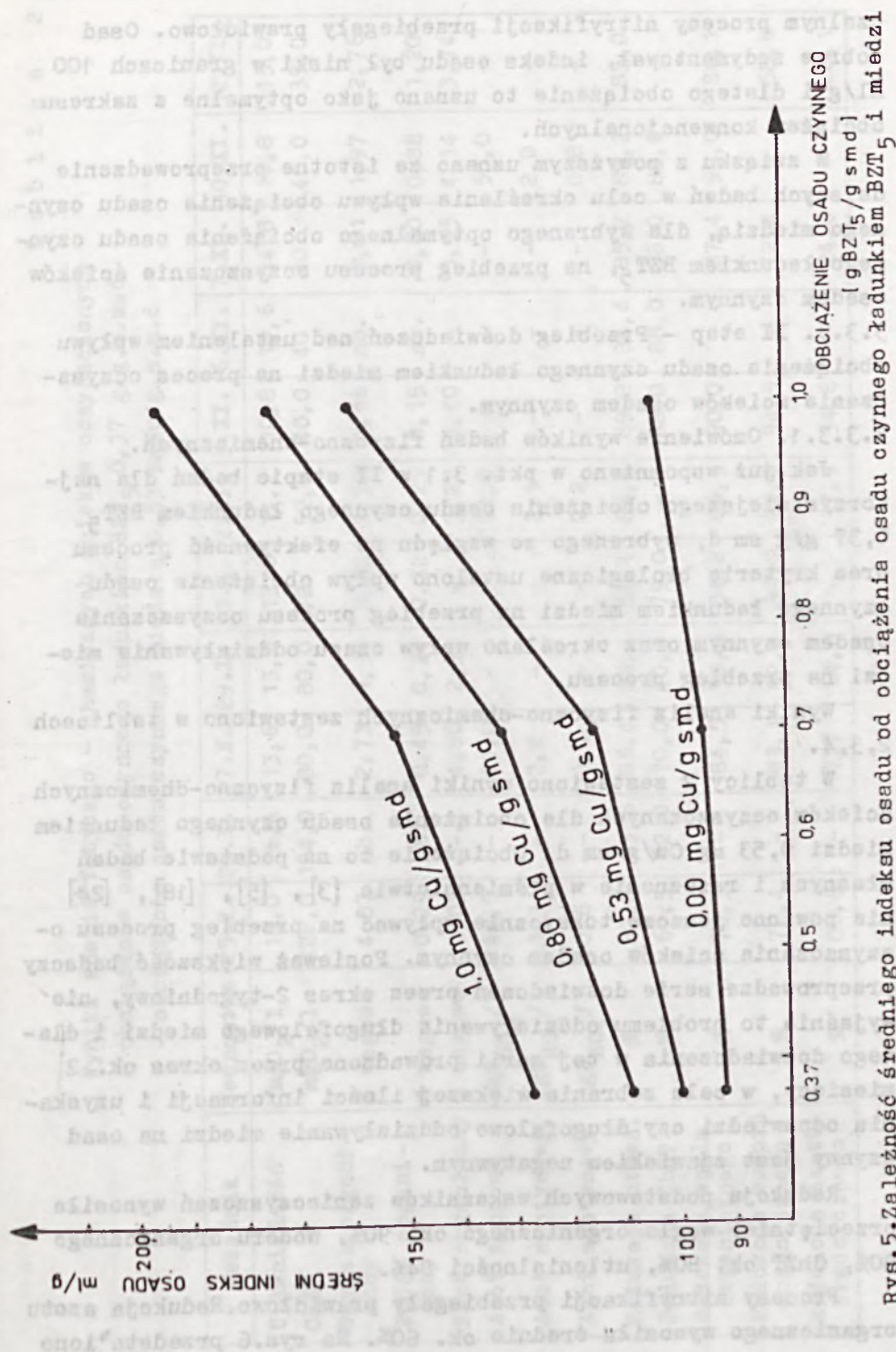
Rys.4 ujmuje zależność średniego efektu oczyszczania ścieków wyrażonego w utlenialności od obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT_5 i miedzi. Bardzo charakterystycznym zmianom w miarę wzrostu obciążenia osadu ładunkiem BZT_5 i miedzi, ulegał indeks osadu, to też przedstawiono go również w postaci zależności na rys.5.

Każdy z punktów zaznaczonych na omawianych wykresach odpowiada średniej wartości wyników uzyskanych w całej serii dla danego obciążenia ładunkiem BZT_5 i ładunkiem miedzi.

3.3.2. Podsumowanie wyników badań I etapu

W wyniku szczegółowej analizy wszystkich wyników badań¹ uzyskanych w ciągu 13 serii doświadczeń, ustalono, że przy obciążeniu osadu czynnego ładunkiem BZT_5 $0,37 \text{ g BZT}_5/\text{g sm d}$ uzyskiwano najwyższe efekty oczyszczania wyrażone w BZT_5 , ChZT , utlenialności, dla stężeń miedzi w ściekach w zakresie dopusz-

¹ Załącznik do pracy. Biblioteka Instytutu Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej.

Rys.5. Zależność średniego indeksu osadu od obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ i miedzi

czalnym procesy nitryfikacji przebiegały prawidłowo. Osad dobrze sedymentował, indeks osadu był niski w granicach 100 ml/g i dlatego obciążenie to uznano jako optymalne z zakresu obciążeń konwencjonalnych.

W związku z powyższym uznano za istotne przeprowadzenie dalszych badań w celu określenia wpływu obciążenia osadu czynnego miedzią, dla wybranego optymalnego obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅, na przebieg procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym.

3.3.3. II etap - Przebieg doświadczeń nad ustaleniem wpływu obciążenia osadu czynnego ładunkiem miedzi na proces oczyszczania ścieków osadem czynnym.

3.3.3.1. Omówienie wyników badań fizyczno-chemicznych.

Jak już wspomniano w pkt. 3.1 w II etapie badań dla najkorzystniejszego obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ 0,37 g/g sm d, wybranego ze względu na efektywność procesu oraz kryteria biologiczne ustalono wpływ obciążenia osadu czynnego ładunkiem miedzi na przebieg procesu oczyszczania osadem czynnym oraz określano wpływ czasu oddziaływania miedzi na przebieg procesu.

Wyniki analiz fizyczno-chemicznych zestawiono w tablicach 2,3,4.

W tablicy 2 zestawiono wyniki analiz fizyczno-chemicznych ścieków oczyszczanych dla obciążenia osadu czynnego ładunkiem miedzi 0,53 mg Cu/g sm d. Obciążenie to na podstawie badań własnych i rozeznania w piśmiennictwie [3], [5], [18], [24] nie powinno jeszcze toksycznie wpływać na przebieg procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym. Ponieważ większość badaczy przeprowadza serie doświadczeń przez okres 2-tygodniowy, nie wyjaśnia to problemu oddziaływania długofalowego miedzi i dlatego doświadczenia w tej serii prowadzono przez okres ok. 2 miesięcy, w celu zebrania większej ilości informacji i uzyskania odpowiedzi czy długofalowe oddziaływanie miedzi na osad czynny jest zjawiskiem negatywnym.

Redukcja podstawowych wskaźników zanieczyszczeń wynosiła przeciętnie: węgla organicznego ok. 90%, wodoru organicznego 80%, ChZT ok. 80%, utlenialności 84%.

Procesy nitryfikacji przebiegały prawidłowo. Redukcja azotu organicznego wynosiła średnio ok. 60%. Na rys.6 przedstawiono

T a b l i c a 2

Wyniki analiz fizyczno - chemicznych ścieków oczyszczonych
 - obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ 0,37 g/g.s.m.d
 - obciążenie osadu czynnego miedzią 0,53 mgCu/g.s.m.d

Wskaźnik	Jednostka	25.X.	26.X.	27.X.	29.X.	30.X.	2.XI.	5.XI.	6.XI.	7.XI.	10.XI.	12.XI.
Utlenialność ChZT	mgO ₂ /l mgO ₂ /l	18,0 128,0	16,4 124,0	13,6 80,0	13,6 80,0	13,6 72	11,2 52,0	10,8 40,0	15,6 40	14,8 40	14,8 40,0	15,0 39,0
Węgiel organi- czny	% wagowe	4,87	nb.	2,73	1,91	2,82	2,30	1,66	nb.	2,21	1,97	2,76
Wodór organi- czny	% wagowe	0,79	nb.	0,49	0,22	0,32	0,25	0,15	nb.	0,80	0,88	1,20
Azot organiczny	% wagowe	1,03	-	4,80	2,53	-	3,27	2,40	-	3,95	4,14	3,74
Azot amonowy	mgNH ₄ /l	48,0	-	41,0	-	-	42,0	-	-	-	50,0	-
Azot azotynowy	mgNNO ₂ /l	3,3	-	2,2	-	-	2,1	-	-	-	2,0	-
Azot azotanowy	mgNNO ₃ /l	0,8	-	1,1	-	-	0,2	-	-	-	0,8	-
Redukcja utlen.	%	82,0	83,6	86,4	86,4	86,4	88,8	89,2	84,4	85,2	85,2	85,0
Redukcja ChZT	%	61,5	62,0	70,0	70,0	79,0	-	88,0	88,0	88,0	88,0	-
Redukcja węgla organicznego	%	72,3	-	84,5	90,0	84,2	86,9	90,0	-	87,4	90,0	84,1
Redukcja wodoru organicznego	%	72,4	-	83,1	92,4	89,0	91,4	94,5	-	72,4	-	58,6
Redukcja azotu organicznego	%	80,8	-	7,7	64,0	-	37,1	54,8	-	24,0	-	28,1

T a b l i c a 2 d o

Wyniki analiz fizyczno - chemicznych ścieków oczyszczonych
 - obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ 0,37 g/g.s.m.d
 - obciążenie osadu czynnego miedzią 0,53 mgCu/g.s.m.d

Wskaźnik	Jednostka	13. XI.	15. XI.	19. XI.	22. XI.	24. XI.	27. XI.	6. XII.	10. XII.	13. XII.	17. XII.
Utlenialność	mgO ₂ /l	16,6	34,8	21,2	26,8	28,4	18,8	15,2	10,8	13,6	10,8
ChZT	mgO ₂ /l	51,0	71,0	92,0	88,0	72,0	60,0	-	72,0	62,0	72,0
Węgiel organiczny	% wagowe	nb.	nb.	3,78	nb.	-	1,04	3,53	nb.	6,37	3,17
Wodór organiczny	% wagowe	nb.	nb.	0,65	nb.	-	0,95	0,98	-	0,80	0,60
Azot organiczny	% wagowe	-	-	1,35	-	1,64	0,52	1,34	-	-	2,57
Azot amonowy	mgN _{NH₄} /l	-	-	-	70,0	-	60,0	-	35,0	70,0	-
Azot azotynowy	mgN _{NO₂} /l	-	-	-	2,25	-	3,0	-	0,4	0,7	1,0
Azot azotanowy	mgN _{NO₃} /l	-	-	-	0,5	-	0,2	-	0,1	0,11	0,15
Redukcja utleniałości	%	83,4	65,2	78,8	73,2	71,6	81,2	84,8	89,2	86,4	89,2
Redukcja ChZT	%	82,0	-	-	73,0	72,5	82,0	-	79,0	61,0	79,0
Redukcja węgla organicznego	%	-	-	79,0	-	-	94,1	80,0	-	-	82,0
Redukcja wodoru organicznego	%	-	-	77,6	-	-	-	69,7	-	-	79,3
Redukcja azotu organicznego	%	-	-	74,0	-	68,5	-	74,2	-	-	50,6

T a b l i c a 3

Wyniki analiz fizyczno - chemicznych ścieków oczyszczonych
 - obciążenie osadu czynnego żadunkiem BZT₅ 0,37 g/g.s.m.d
 - obciążenie osadu czynnego miedzią 0-7 mgCu/g.s.m.d

Wskaźnik	Jednostka	26.I.	27.I.	28.I.	29.I.	30.I.	31.I.	1.II.	2.II.	5.II.	6.II.
Utlenialność											
ChZT	mgO ₂ /l	30,4	-	32,8	26,4	18,0	16,0	18,0	16,0	28,8	-
Węgiel organiczny	mgO ₂ /l	120,0	-	102,0	96,0	96,0	70,0	-	68,0	-	-
Wodór organiczny	% wagowe	3,98	-	5,80	3,25	1,16	6,30	-	-	-	6,24
Azot organiczny	% wagowe	0,53	-	1,02	0,82	0,92	0,92	-	-	-	1,62
Azot amonowy	mgN _{NH₄} /l	1,62	-	0,60	2,30	1,93	0,83	-	-	-	1,62
Azot azotynowy	mgN _{NO₂} /l	28,0	30,0	-	32,0	-	-	30	-	-	-
Azot azotanowy	mgN _{NO₃} /l	2,3	2,0	-	2,0	-	-	3,2	-	-	-
Redukcja utlenialności	mgN _{NO₃} /l	0,06	0,05	-	0,1	-	-	0,1	-	-	-
Redukcja ChZT	%	69,6	-	67,2	73,6	82,0	84,0	82,0	84,0	71,2	-
Redukcja węgla organicznego	%	64,0	-	69,0	71,0	71,0	79,0	-	80,0	-	-
Redukcja wodoru organicznego	%	77	-	67	81	76,0	64,0	-	-	-	64,0
Redukcja azotu organicznego	%	82	-	70	71,5	71,0	71,0	-	-	-	70,0
	%	69	-	88,3	55,9	62,9	84,5	-	-	-	69,1

T a b l i c a 3 d c

Wyniki analiz fizyczno - chemicznych ścieków oczyszczonych
 - obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ 0,37 g/g.s.m.d
 - obciążenie osadu czynnego miedzią 0,7 mgCu/g.s.m.d

Wskaźnik	Jednostka	9.II.	12.II.	14.II.	16.II.	19.II.	21.II.	22.II.	23.II.	26.II.	27.II.
Utlenialność	mgO ₂ /l	14,8	19,6	16,8	15,0	12,8	10,0	11,0	14,8	-	16,8
ChZT	mgO ₂ /l	44,0	64,0	80,0	76,0	60,0	36,0	-	36,0	-	40,0
Węgiel organiczny	% wagowe	2,85	3,27	5,01	-	2,93	-	3,90	-	3,55	-
Wódór organiczny	% wagowe	0,66	0,62	0,76	-	0,74	-	1,61	-	0,59	-
Azot organiczny	% wagowe	3,92	3,10	2,21	-	2,58	-	1,79	-	1,65	-
Azot amonowy	mgN _{NH₄} /l	50,0	-	-	-	30,0	-	-	-	-	25,0
Azot azotynowy	mgN _{NO₂} /l	2,1	-	-	-	1,1	-	-	-	-	1,1
Azot azotanowy	mgN _{NO₃} /l	0,08	-	-	-	0,06	-	-	-	-	0,05
Redukcja utlenialności	%	85,2	80,4	83,2	85,0	87,2	90,0	89,0	85,2	-	83,2
Redukcja ChZT	%	86,5	81,0	76,0	77,0	82,0	89,5	-	89,5	-	88,0
Redukcja węgla organicznego	%	83,0	81,0	72,0	-	83,3	-	78,0	-	80,0	-
Redukcja wodoru organicznego	%	77,2	78,6	73,8	-	74,2	-	-	-	80,0	-
Redukcja azotu organicznego	%	25,0	40,5	57,7	-	50,0	-	65,2	-	68,1	-

T a b l i c a 4

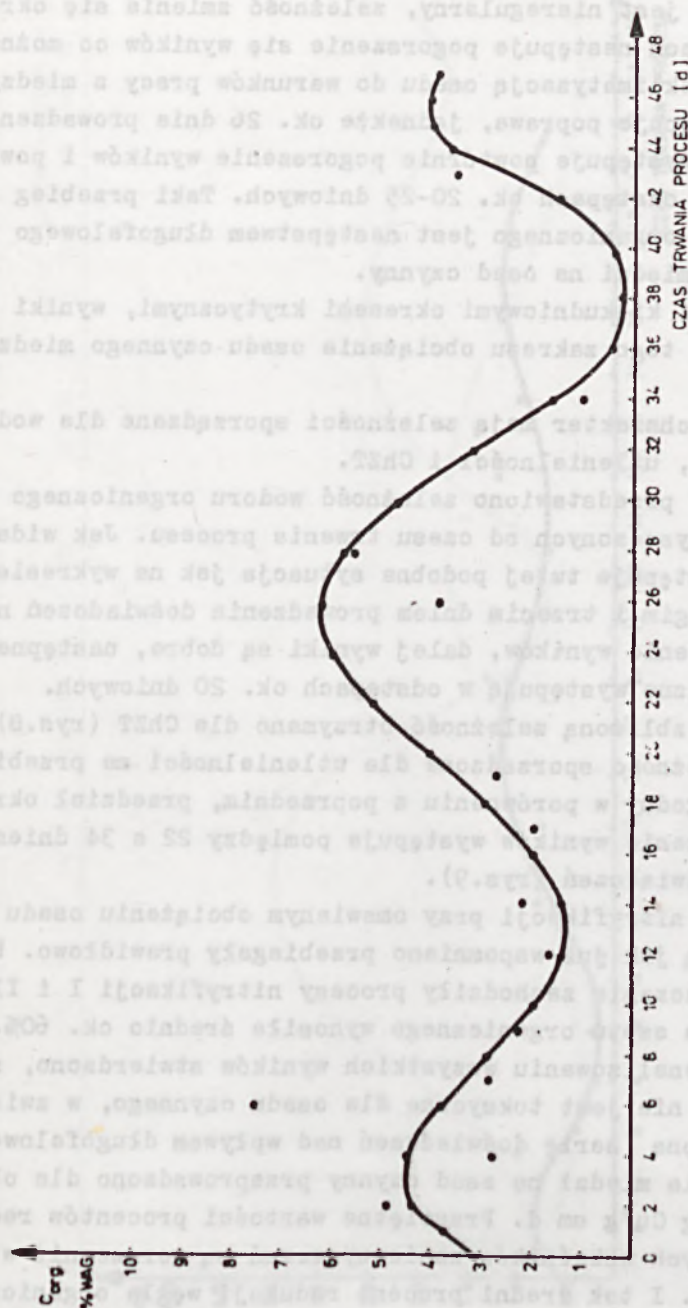
Wyniki analiz fizyczno - chemicznych ścieków oczyszczonych
 - obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ 0,37 g/g.s.m.d
 - obciążenie osadu czynnego miedzią 0,8 mgCu/g.s.m.d

Wskaźnik	Jednostka	26.I.	27.I.	28.I.	29.I.	30.I.	31.I.	1.II.	5.II.	6.II.	9.II.
Utlenialność											
ChZT	mgO ₂ /l	28,0	-	26,4	22,4	15,0	13,2	-	32,0	-	14,8
Węgiel organiczny	mgO ₂ /l	80,0	-	72,0	55,0	56,0	49,0	-	-	-	48,0
Wodór organiczny	% wagowe	3,92	5,71	4,19	2,38	2,82	2,16	6,22	-	9,26	2,89
Azot organiczny	% wagowe	0,61	0,72	0,85	0,58	0,78	0,77	1,46	-	1,55	0,73
Azot amonowy	% wagowe	2,01	1,47	1,56	4,38	4,08	5,07	5,24	-	3,87	4,17
	mgN _{NH₄} /l	-	-	-	30	-	-	-	-	-	30
Azot azotynowy	mgN _{NO₂} /l	-	-	-	2,8	-	-	-	-	-	2,0
Azot azotanowy	mgN _{NO₃} /l	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	0,06
Redukcja utlenialności	%	72,0	-	75,6	77,6	85,0	86,8	-	68	-	85,2
Redukcja ChZT	%										
Redukcja węgla organicznego	%	78	67	76	86	84,0	87,0	64,0	-	47,0	83,0
Redukcja wodoru organicznego	%	79	75,2	70,7	80,0	73,0	73,0	50,0	-	46,5	75
Redukcja azotu organicznego	%	61,5	71,1	71,0	15,4	21,2	-	-	-	25,0	19,2

T a b l i c a 4 d o

Wyniki analiz fizyczno - chemicznych ścieków oczyszczonych
 - obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ 0,37 g/g.s.m.d
 - obciążenie osadu czynnego miedzią 0,8 mgCu/g.s.m.d

Wskaźniki	Jednostka	12.II.	14.II.	16.II.	19.II.	21.II.	22.II.	23.II.	25.II.	26.II.	27.II.
Utlenialność	mgO ₂ /l	16,8	16,8	15,0	13,2	15,0	-	14,8	15,2	17,0	16,8
CHZT	mgO ₂ /l	74,0	80,0	80,0	64,0	60,0	-	36,0	-	-	40,0
Węgiel organiczny	% wagowe	2,75	5,52	-	2,43	-	3,08	-	-	3,20	-
Wodór organiczny	% wagowe	0,67	0,72	-	1,01	-	0,67	-	-	0,60	-
Azot organiczny	% wagowe	3,10	2,07	-	3,38	-	1,85	-	-	2,62	-
Azot amonowy	mgN _{NH₄} /l	-	-	-	20	-	-	-	-	-	22,5
Azot azotynowy	mgN _{NO₂} /l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azot azotanowy	mgN _{NO₃} /l	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	0,045
Redukcja utlenialności	%	83,2	83,2	85,0	86,8	85,0	-	85,2	84,8	83,0	83,2
Redukcja ChZT	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Redukcja węgla organicznego	%	84	69,0	-	86,0	-	83,0	-	-	81,0	-
Redukcja wodoru organicznego	%	76,9	75,2	-	65,6	-	76,9	-	-	80,0	-
Redukcja azotu organicznego	%	40,4	59,6	-	34,6	-	64,5	-	-	50,0	-



Rys. 6. Zależność wartości węgla organicznego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu miedzią 0,53 mg Cu/g sm d

zależność wartości węgla organicznego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu. Jak widać z wykresu przebieg krzywej jest nieregularny, zależność zmienia się okresowo, po 3 dniach następuje pogorszenie się wyników co można wytłumaczyć aklimatyzacją osadu do warunków pracy z miedzią, po czym następuje poprawa, jednakże ok. 26 dnia prowadzenia doświadczeń występuje powtórnie pogorszenie wyników i powtarza się to w odstępach ok. 20-25 dniowych. Taki przebieg redukcji węgla organicznego jest następstwem długofalowego oddziaływania miedzi na osad czynny.

Poza tymi kilkudniowymi okresami krytycznymi, wyniki oczyszczania dla tego zakresu obciążenia osadu czynnego miedzią są dobre.

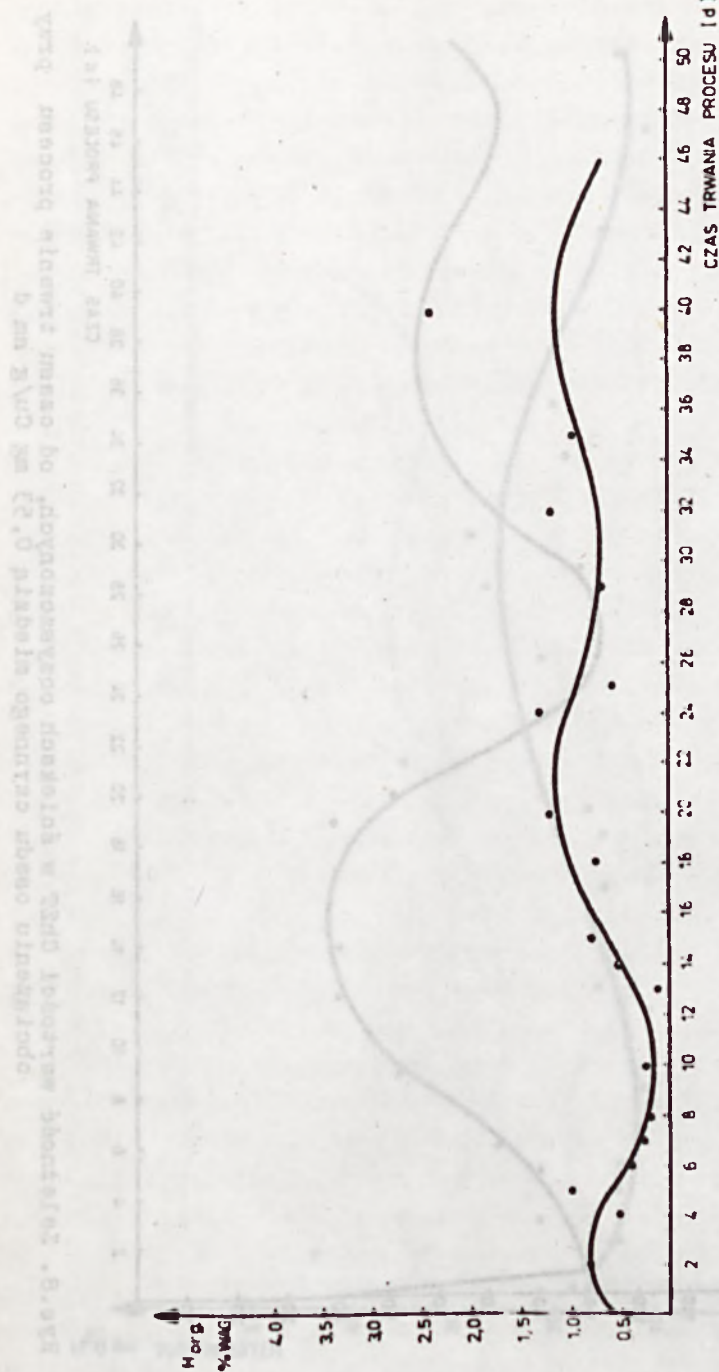
Podobny charakter mają zależności sporządzane dla wodoru organicznego, utlenialności i ChZT.

Na rys.7 przedstawiono zależność wodoru organicznego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu. Jak widać, z wykresu, występuje tutaj podobna sytuacja jak na wykresie 6, pomiędzy drugim i trzecim dniem prowadzenia doświadczeń następuje pogorszenie wyników, dalej wyniki są dobre, następne momenty krytyczne występują w odstępach ok. 20 dniowych.

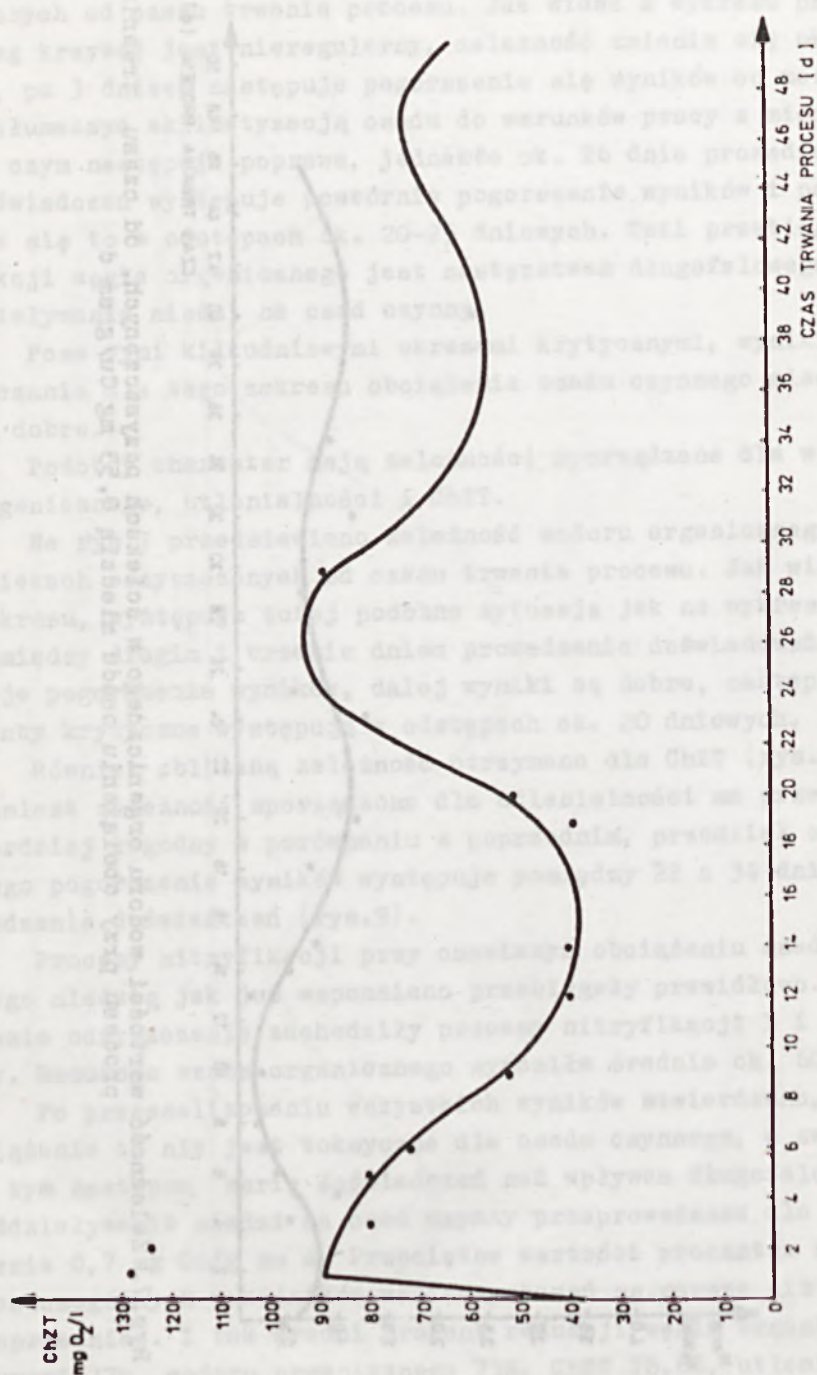
Również zbliżoną zależność otrzymano dla ChZT (rys.8), natomiast zależność sporządzona dla utlenialności ma przebieg bardziej łagodny w porównaniu z poprzednim, przedział okresowego pogorszenia wyników występuje pomiędzy 22 a 34 dniem prowadzenia doświadczeń (rys.9).

Procesy nitryfikacji przy omawianym obciążeniu osadu czynnego miedzią jak już wspomniano przebiegały prawidłowo. W procesie oczyszczania zachodziły procesy nitryfikacji I i II fazy. Redukcja azotu organicznego wynosiła średnio ok. 60%.

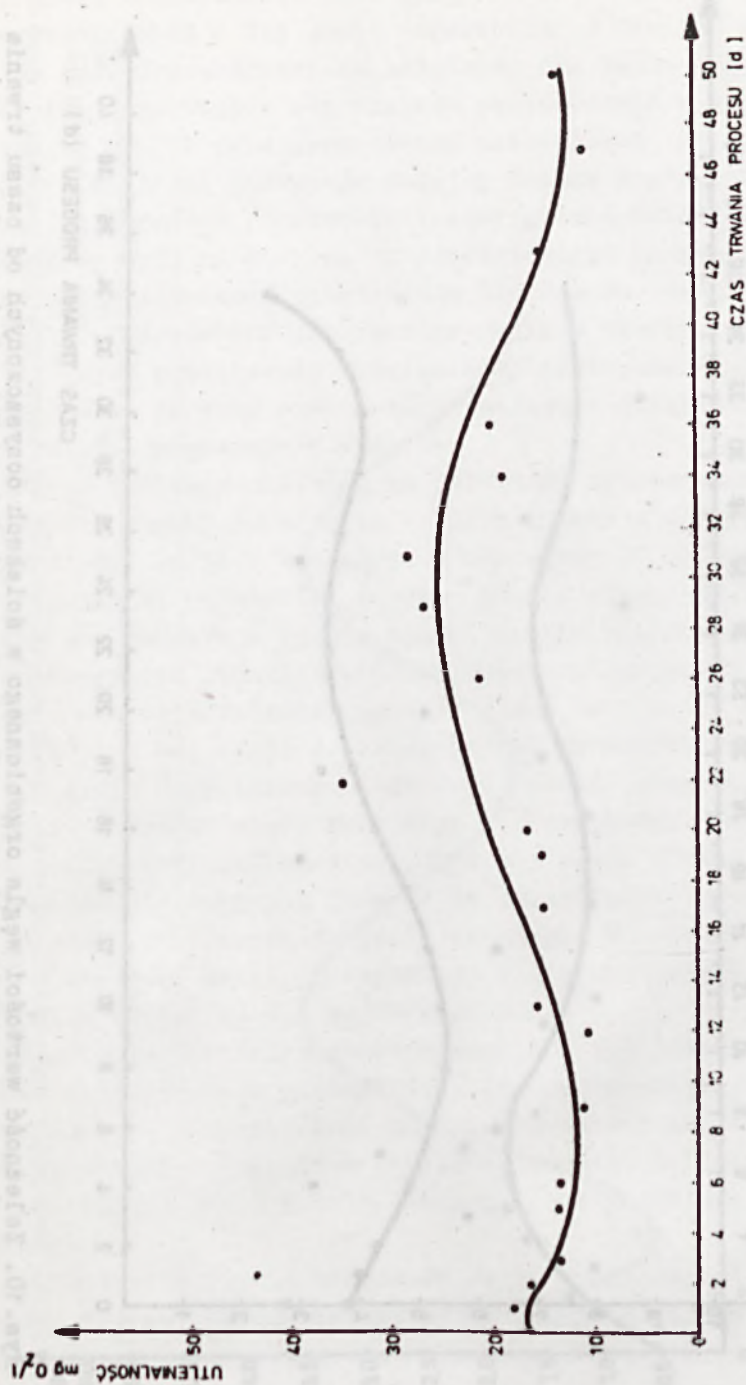
Po przeanalizowaniu wszystkich wyników stwierdzono, że obciążenie to nie jest toksyczne dla osadu czynnego, w związku z tym następną serię doświadczeń nad wpływem długofalowego oddziaływania miedzi na osad czynny przeprowadzono dla obciążenia 0,7 mg Cu/g sm d. Przeciętne wartości procentów redukcji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń są gorsze niż w serii poprzedniej. I tak średni procent redukcji węgla organicznego wynosi 77%, wodoru organicznego 73%, ChZT 78,8%, utlenialności



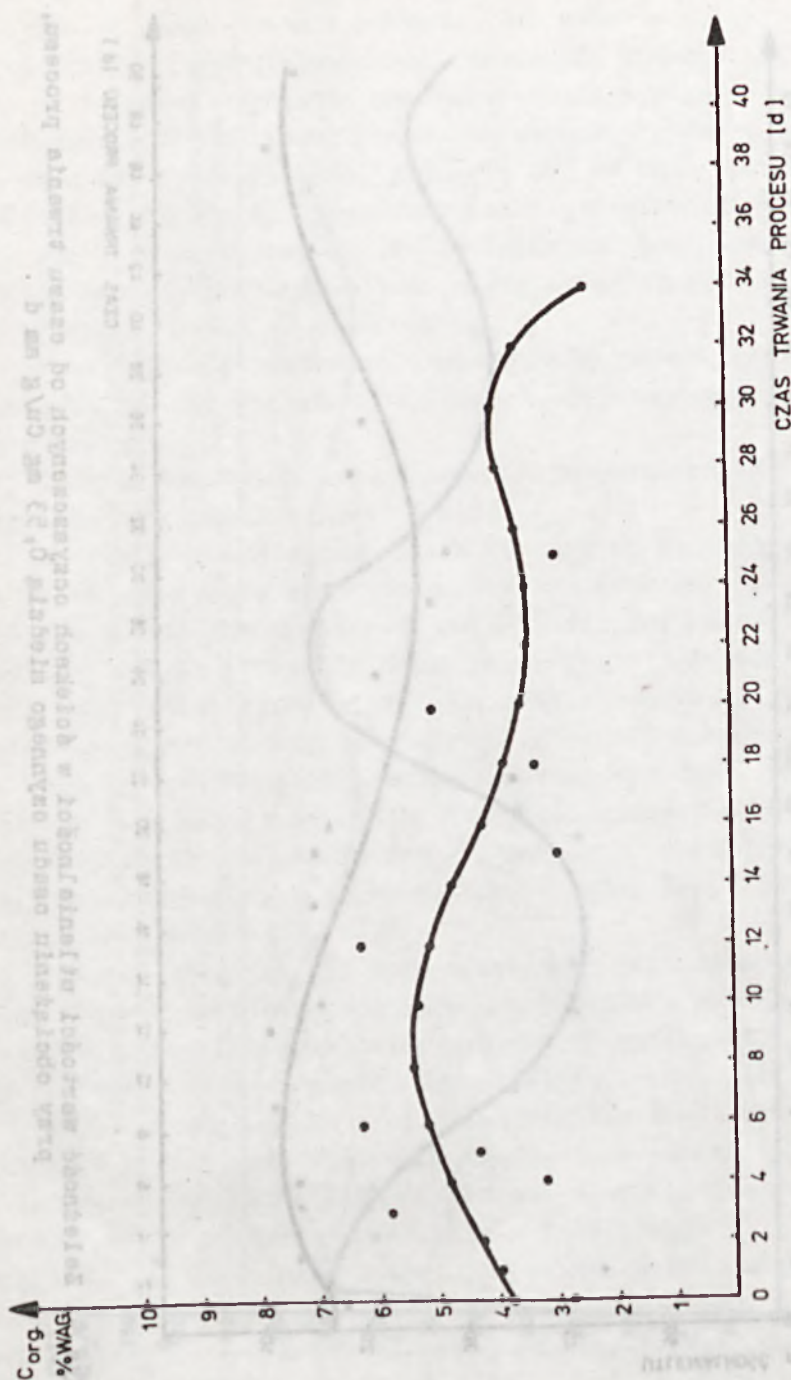
Rys. 7. Zależność wartości wodoru organicznego w ściekach oczyszczonych, od czasu trwania procesu przy obciążeniu osadu miedzią 0,53 mg Cu/g sm d



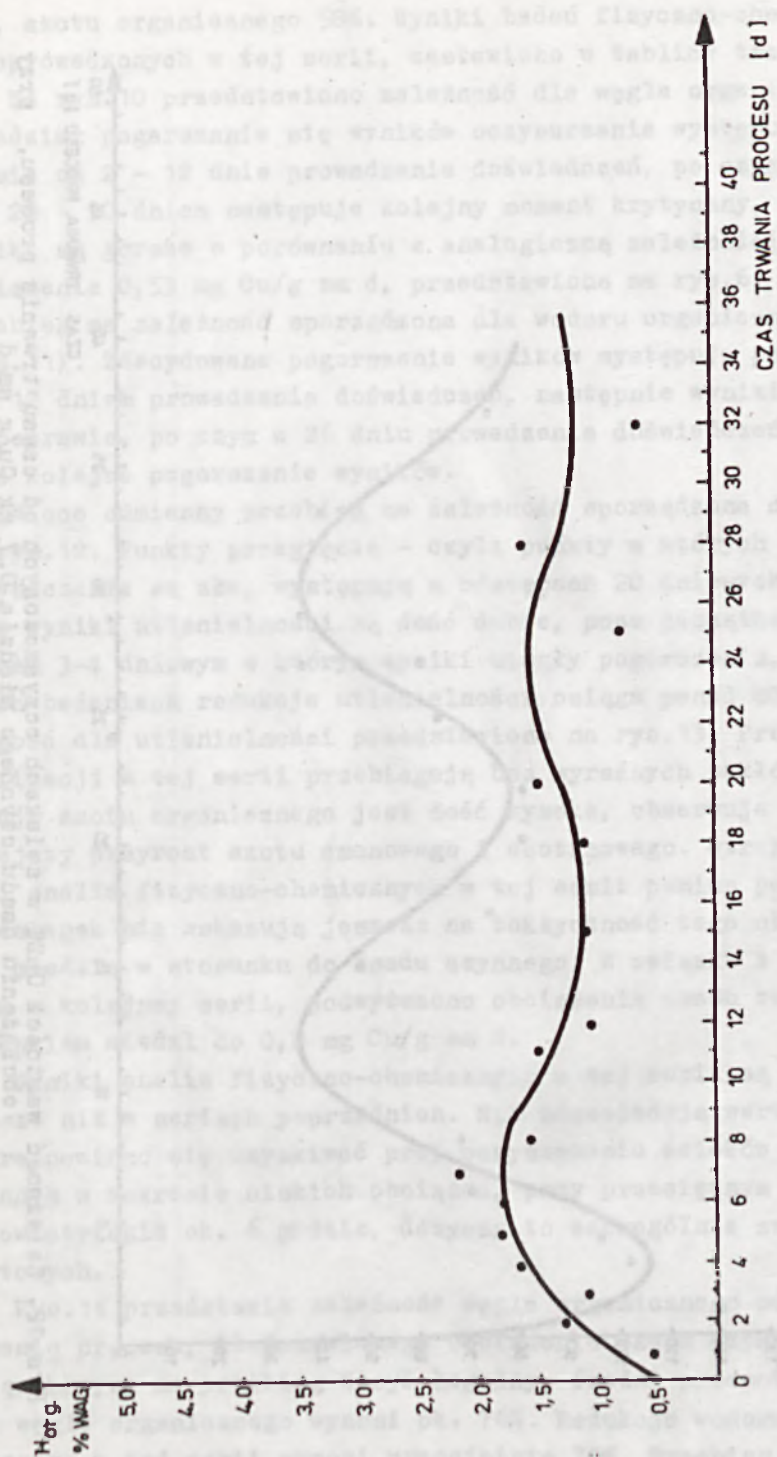
Rys. 8. Zależność wartości ChZT w ściekach oczyszczonych, od czasu trwania procesu przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,53 mg Cu/g sm d



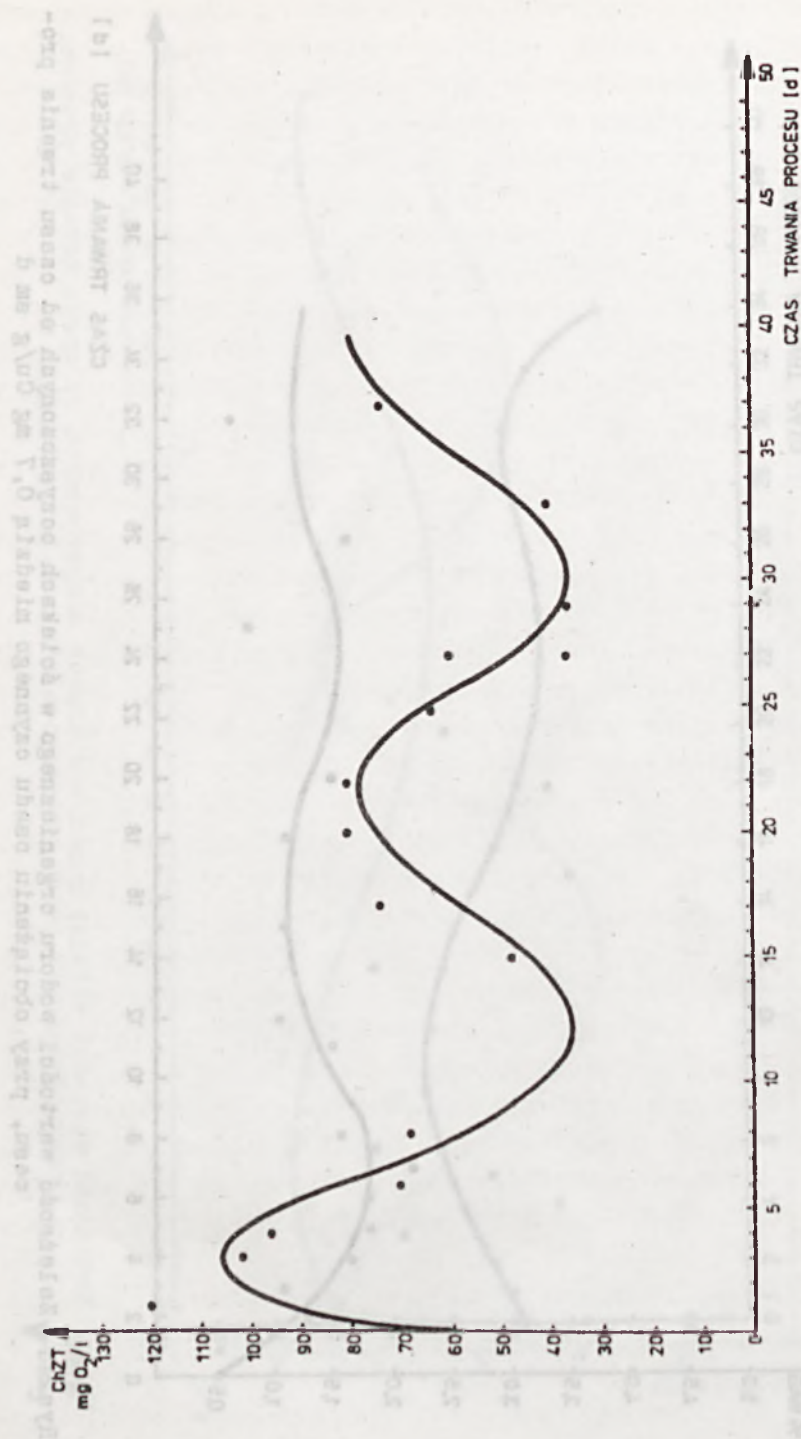
Rys.9. Zależność wartości utlenialności w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,53 mg Cu/g sm d



Rys. 10. Zależność wartości węgla organicznego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,7 mg Cu/g sm c.



Rys.11. Zależność wartości wodoru organicznego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,7 mg Cu/g sm d



Rys.12. Zależność wartości ChZT w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,7 mg Cu/g sm d

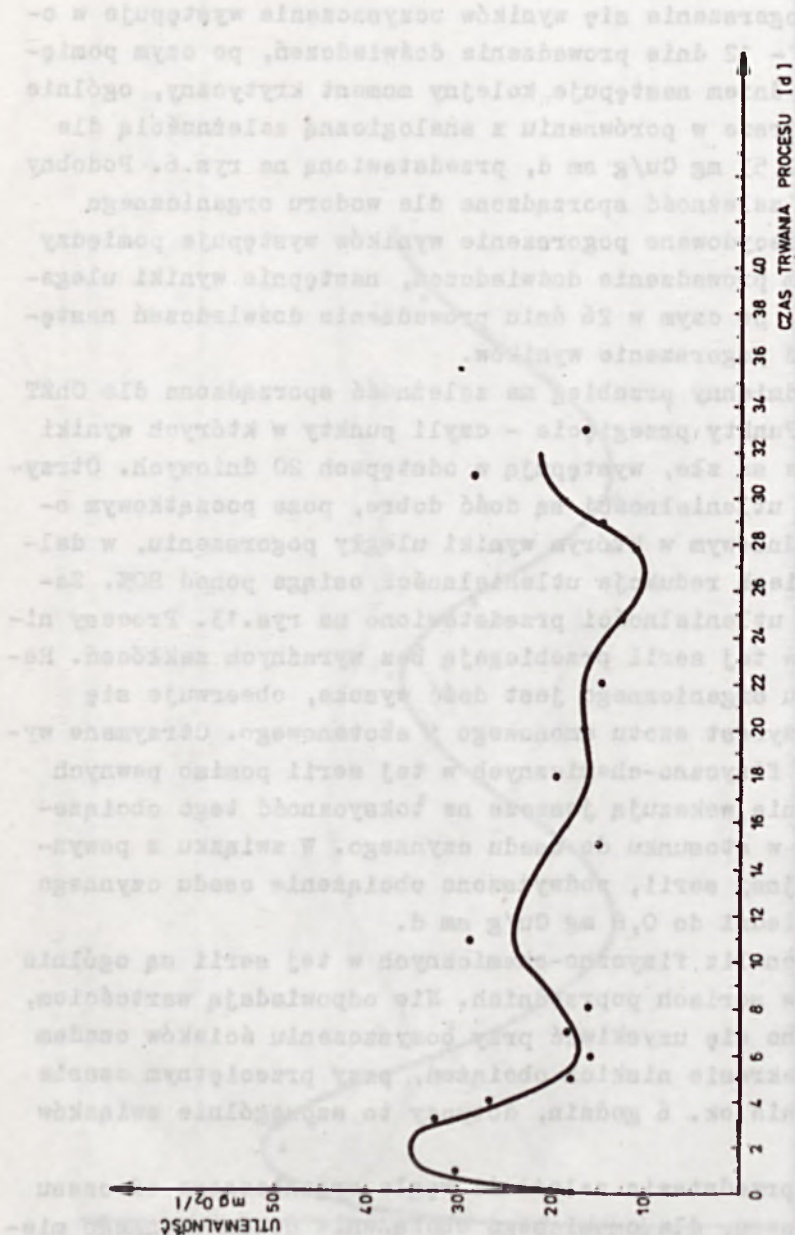
80%, azotu organicznego 58%. Wyniki badań fizyczno-chemicznych przeprowadzonych w tej serii, zestawiono w tablicy trzeciej.

Na rys.10 przedstawiono zależność dla węgla organicznego. Przedział pogarszania się wyników oczyszczania występuje w okresie od 2 - 12 dnia prowadzenia doświadczeń, po czym pomiędzy 28 - 30 dniem następuje kolejny moment krytyczny, ogólnie wyniki są gorsze w porównaniu z analogiczną zależnością dla obciążenia 0,53 mg Cu/g sm d, przedstawioną na rys.6. Podobny przebieg ma zależność sporządzona dla wodoru organicznego (rys.11). Zdecydowane pogorszenie wyników występuje pomiędzy 3 a 12 dniem prowadzenia doświadczeń, następnie wyniki ulegają poprawie, po czym w 26 dniu prowadzenia doświadczeń następuje kolejne pogorszenie wyników.

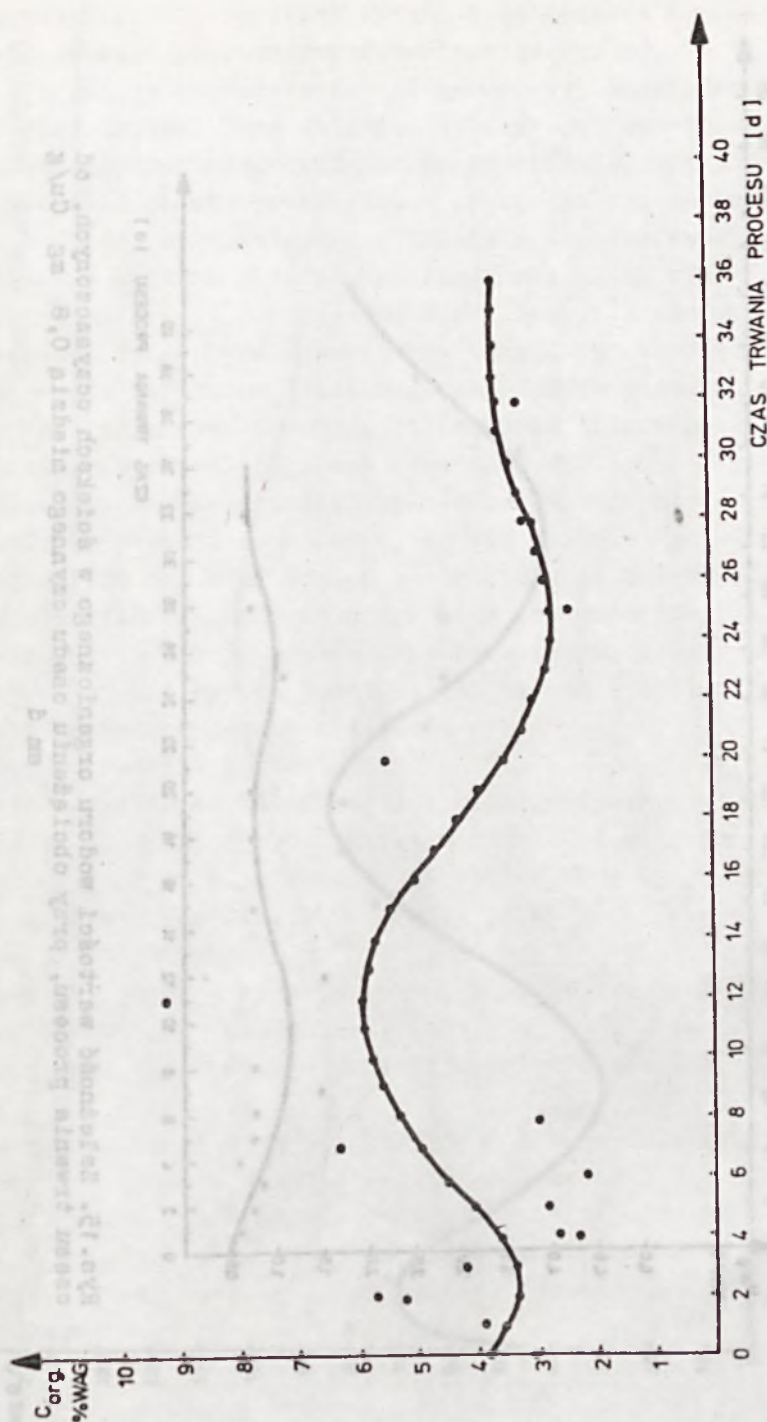
Nieco odmienny przebieg ma zależność sporządzona dla ChZT na rys.12. Punkty przegięcia - czyli punkty w których wyniki oczyszczania są złe, występują w odstępach 20 dniowych. Otrzymane wyniki utlenialności są dość dobre, poza początkowym okresem 3-4 dniowym w którym wyniki uległy pogorszeniu, w dalszych badaniach redukcja utlenialności osiąga ponad 80%. Zależność dla utlenialności przedstawiono na rys.13. Procesy nityfikacji w tej serii przebiegają bez wyraźnych zakłóceń. Redukcja azotu organicznego jest dość wysoka, obserwuje się mniejszy przyrost azotu amonowego i azotanowego. Otrzymane wyniki analiz fizyczno-chemicznych w tej serii pomimo pewnych przesłanek nie wskazują jeszcze na toksyczność tego obciążenia miedzią w stosunku do osadu czynnego. W związku z powyższym w kolejnej serii, podwyższono obciążenie osadu czynnego ładunkiem miedzi do 0,8 mg Cu/g sm d.

Wyniki analiz fizyczno-chemicznych w tej serii są ogólnie gorsze niż w seriach poprzednich. Nie odpowiadają wartościom, które powinno się uzyskiwać przy oczyszczaniu ścieków osadem czynnym w zakresie niskich obciążeń, przy przeciętnym czasie napowietrzania ok. 6 godzin, dotyczy to szczególnie związków azotowych.

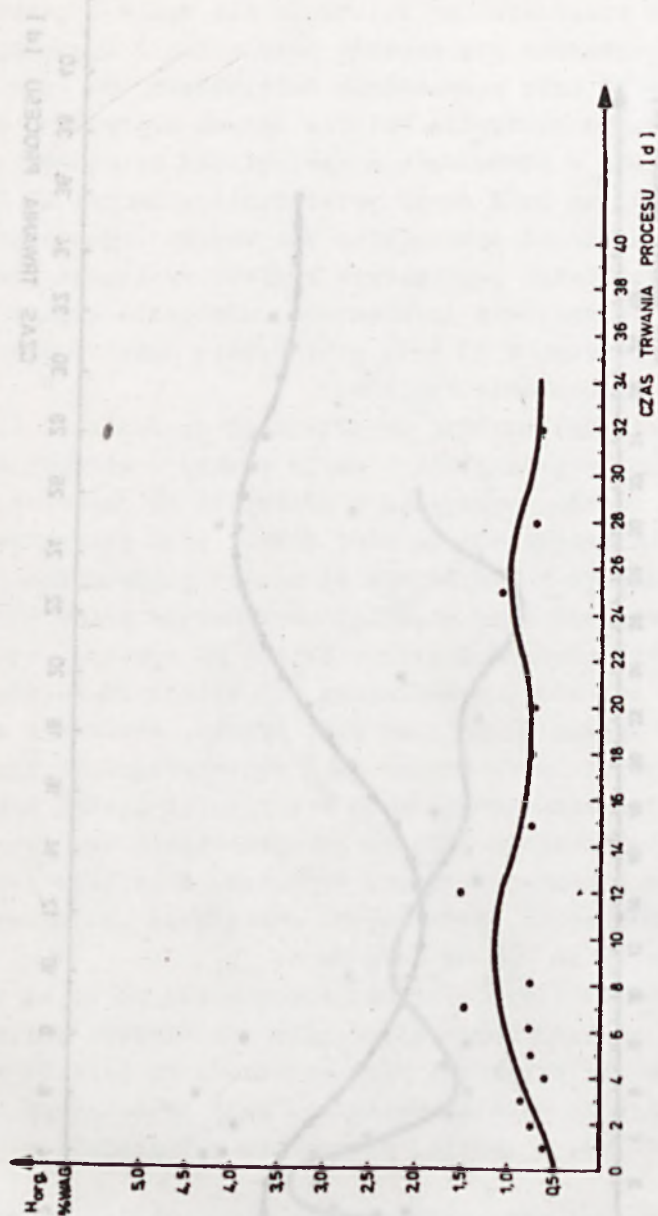
Rys.14 przedstawia zależność węgla organicznego od czasu trwania procesu, dla omawianego obciążenia osadu czynnego miedzią, krzywa ma przebieg dosyć łagodny, średni procent redukcji węgla organicznego wynosi ok. 76%. Redukcja wodoru organicznego w tej serii wynosi przeciętnie 70%. Przebieg krzywej



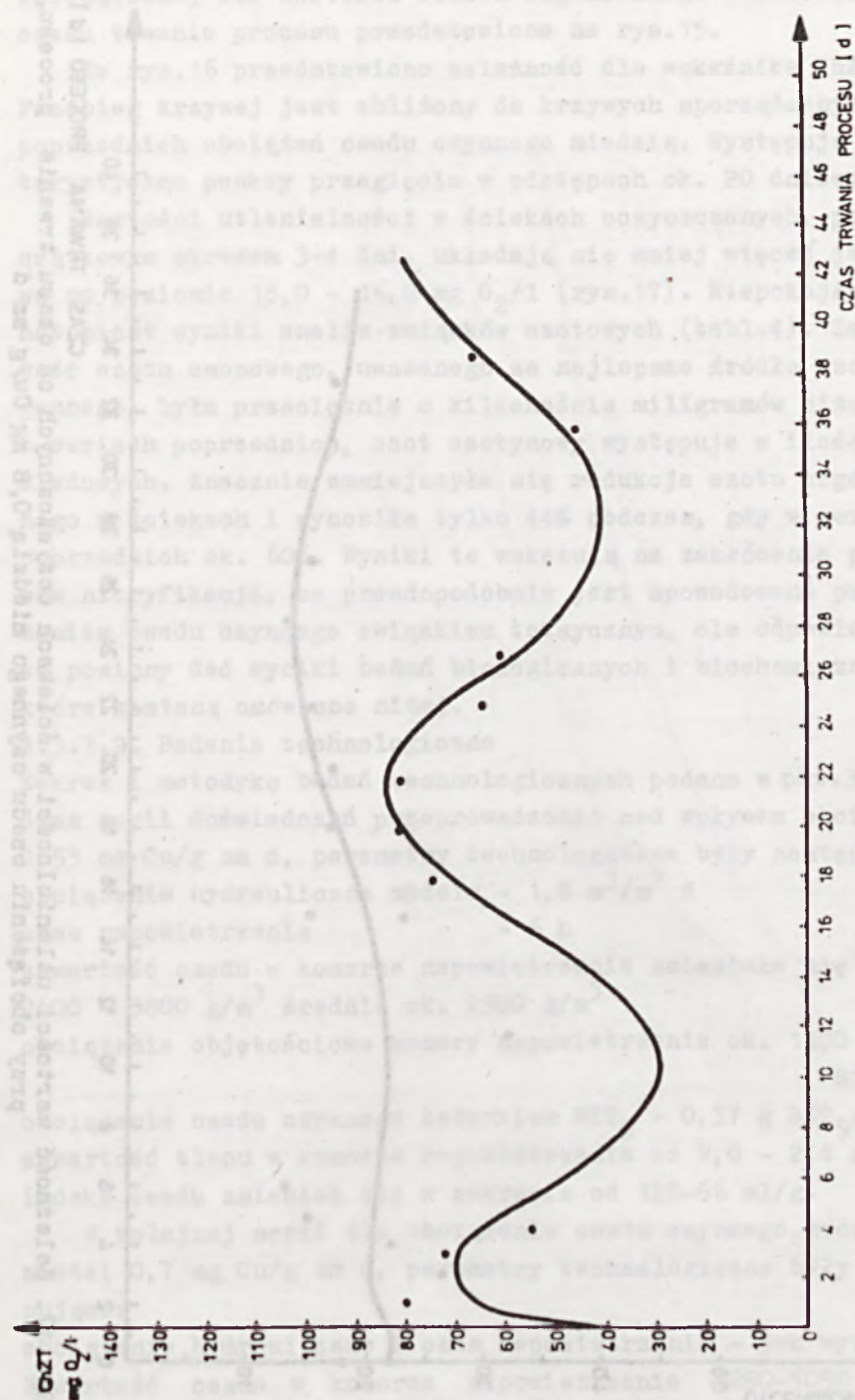
Rys.13. Zależność wartości utlenialności w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,7 mg Cu/g sm d



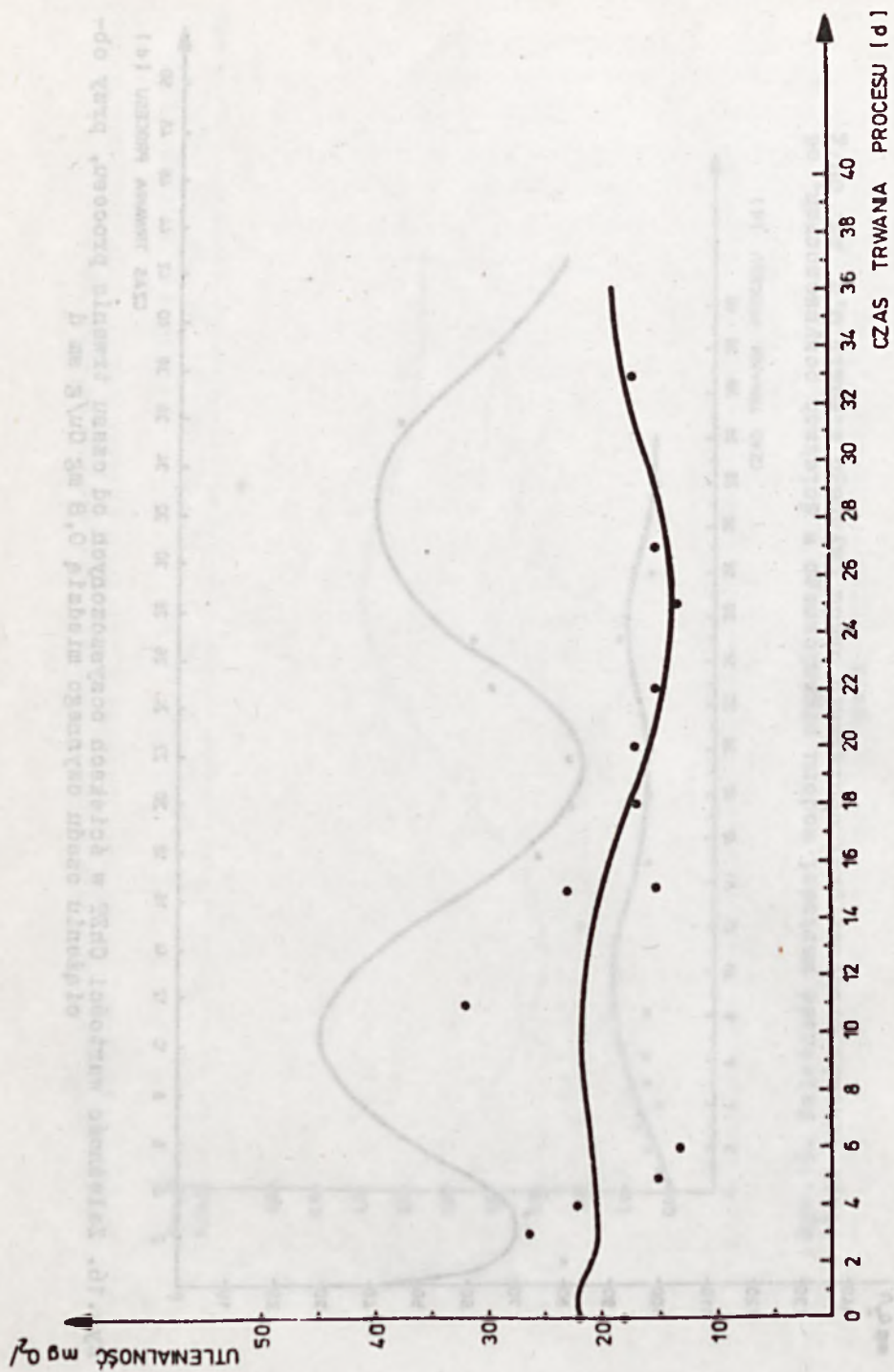
Rys.14. Zależność wartości węgla organicznego w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,8 mg Cu/g sm d



Rys. 15. Zależność wartości wodoru organicznego w ściekach oczyszczonych, od czasu trwania procesu, przy obojętności osadu czynnego miedzią 0,8 mg Cu/g sm d



Rys.16. Zależność wartości ChZT w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,8 mg Cu/g sm d



Rys. 17. Zależność wartości utlenialności w ściekach oczyszczonych od czasu trwania procesu, przy obciążeniu osadu czynnego miedzią 0,8 mg Cu/g sm d

sporządzonej dla wartości wodoru organicznego w zależności od czasu trwania procesu przedstawiono na rys.15.

Na rys.16 przedstawiono zależność dla wskaźnika ChZT. Przebieg krzywej jest zbliżony do krzywych sporządzonych dla poprzednich obciążeń osadu czynnego miedzią. Występują charakterystyczne punkty przegięcia w odstępach ok. 20 dniowych.

Wartości utlenialności w ściekach oczyszczanych, poza początkowym okresem 3-4 dni, układają się mniej więcej jednakowo na poziomie 15,0 - 16,0 mg O_2 /l (rys.17). Niepokojące są natomiast wyniki analiz związków azotowych (tabl.4). Zawartość azotu amonowego, uważanego za najlepsze źródło azotu biogenego, była przeciętnie o kilkanaście miligramów niższa niż w seriach poprzednich, azot azotynowy występuje w ilościach śladowych. Znacznie zmniejszyła się redukcja azotu organicznego w ściekach i wynosiła tylko 44% podczas, gdy w seriach poprzednich ok. 60%. Wyniki te wskazują na zakłócenia procesów nitryfikacji, co prawdopodobnie jest spowodowane przeciążeniem osadu czynnego związkiem toksycznym, ale odpowiedź na to powinny dać wyniki badań biologicznych i biochemicznych, które zostaną omówione niżej.

3.3.3.2. Badania technologiczne

Zakres i metodykę badań technologicznych podano w pkt.3.2. Podczas serii doświadczeń przeprowadzonej nad wpływem obciążenia 0,53 mg Cu/g sm d, parametry technologiczne były następujące: obciążenie hydrauliczne modelu - 1,8 m³/m³ d

czas napowietrzania - 6 h

zawartość osadu w komorze napowietrzania zmieniała się od 2600 - 3800 g/m³ średnio ok. 2900 g/m³

obciążenie objętościowe komory napowietrzania ok. 1100 g

BZT₅/m³d

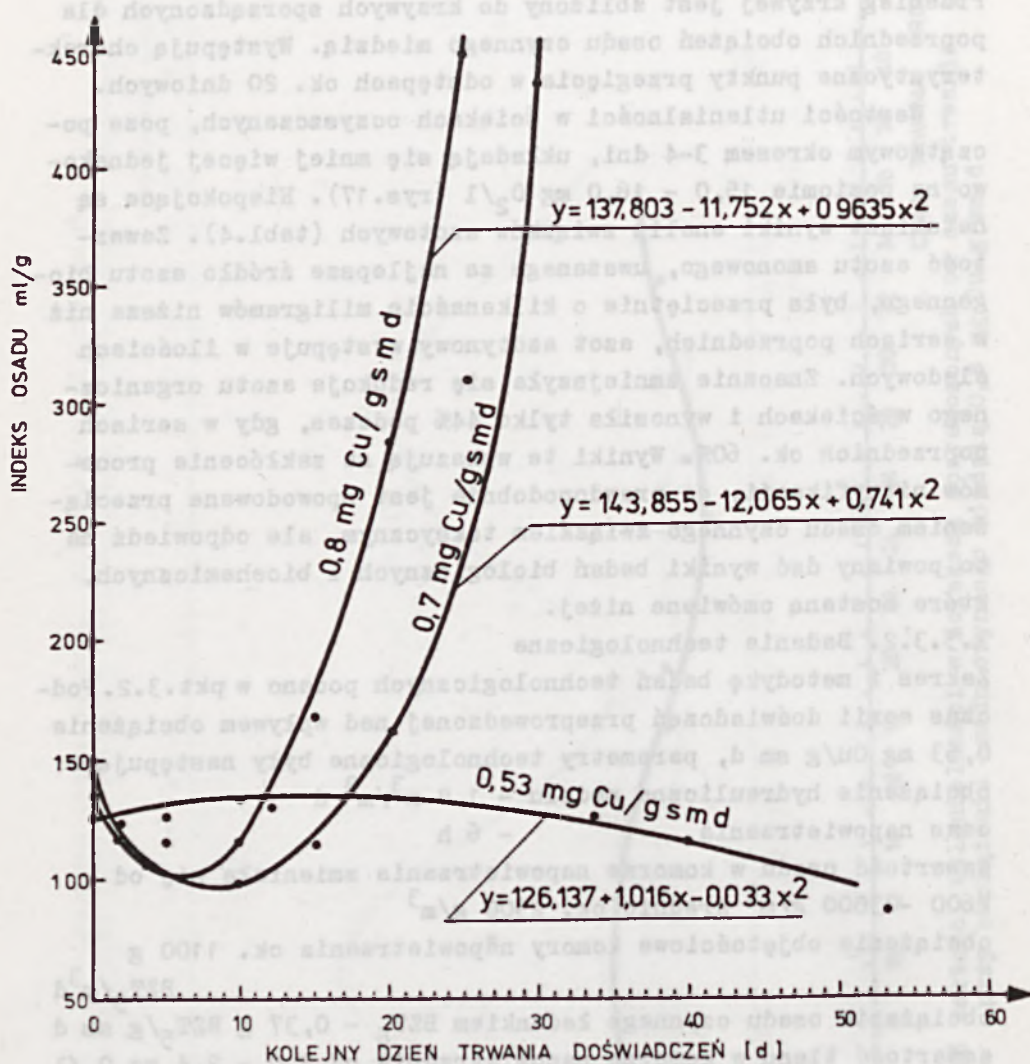
obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ - 0,37 g BZT₅/g sm d

zawartość tlenu w komorze napowietrzania od 2,0 - 2,4 mg O_2 /l
indeks osadu zmieniał się w zakresie od 128-86 ml/g.

W kolejnej serii dla obciążenia osadu czynnego ładunkiem miedzi 0,7 mg Cu/g sm d, parametry technologiczne były następujące:

obciążenie hydrauliczne i czas napowietrzania - jak wyżej.

Zawartość osadu w komorze napowietrzania 3260-1050 g/m³



Rys.18. Zależność indeksu osadu od czasu trwania procesu przy różnych obciążeniach osadu czynnego miedzią

obciążenie objętościowe komory napowietrzania zmieniało się od 410 - 1140 g BZT₅m³ d

obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ od 0,35 - 0,39 g BZT₅/g sm d.

Zawartość tlenu w komorze napowietrzania od 1,7 - 2,1 mg O₂/l indeks osadu zmieniał się w zakresie od 129,8 - 310 ml/g.

W serii doświadczeń nad wpływem obciążenia osadu czynnego ładunkiem miedzi 0,8 mg Cu/g sm d, parametry technologiczne przedstawiały się następująco:

obciążenie hydrauliczne modelu i czas napowietrzania - jak w seriach poprzednich,

zawartość osadu w komorze napowietrzania od 3037-356 g/m³,

obciążenie objętościowe komory napowietrzania zmieniało się od 1124 do 140 g BZT₅/m³d,

obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ od 0,34-0,39 g BZT₅/g sm d.

Zawartość tlenu w komorze napowietrzania 2,1 - 1,3 mg O₂/l, indeks osadu zmieniał się od 129 do 449 ml/g.

W serii tej, już po 15 dniach prowadzenia procesu zaobserwowano znaczny ubytek osadu w komorze, osad źle sedymentował, indeks osadu wzrastał, przy końcu serii osiągnął wartość 449 ml/g.

Na rys.18 przedstawiono zależność indeksu osadu od czasu trwania procesu przy różnych obciążeniach osadu czynnego miedzią.

3.3.3.3. Omówienie wyników badań biologicznych.

Badania biologiczne, jak już podano w punkcie 3.2 obejmowały obserwacje makroskopowe osadu, obserwacje mikroskopowe osadu, charakterystykę biocenozy osadu czynnego biorącego udział w procesie oczyszczania ścieków z miedzią, na podstawie składu i ilości występujących organizmów.

Określono następujące grupy organizmów: Bacteriophyta, Fungi, Mastigophora, Rhizopoda, Ciliata, Rotatoria, Nematodes, Oligochaeta, Arachnoidea. Wśród Bacteriophyta wyodrębniono bakterie wolnopływające, rodz. Spirillum, Sphaerotilus i Zooglea.

W każdej serii badania te przeprowadzano kilkanaście razy. W serii badań, w której obciążenie osadu czynnego miedzią wynosiło 0,53 mg Cu/g sm d, badania przeprowadzano 16 razy

T a b l i c a 5 d c

Wyniki badań mikroskopowych osadu czynnego

- obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ - 0,37 g/g.s.m.d.

- obciążenie osadu czynnego miedzią - 0,53 mg Cu/g.s.m.d.

[illegible]

i wyniki zamieszczono w tablicy 5. Osad czynny był obciążony miedzią w okresie od 25 października do 17 grudnia, zamieszczone w tablicy badania wcześniejsze, dotyczyły okresu hodowli osadu czynnego.

W omawianym okresie osad miał barwę beżową, opadalność osadu była dobra, ciecz nad osadem mętna lub lekko mętna. Struktura kłaczków była drobnoziarnista, kształt kłaczków nie-regularny z tendencją do zlewania się. Przechodząc do omawiania występujących organizmów, należy stwierdzić, że liczba bakterii wolnopływających była duża lub bardzo duża. W przedziale od 19-29 dnia trwania doświadczeń tzn. w dniach 12, 19, 22.XI. pojawiły się bakterie z rodzaju *Spirillum* świadczące o złej pracy osadu czynnego.

Bakterie nitkowate występowały w końcowym okresie serii od 10 do 17.XII. Charakterystyczne skupiska bakterii z rodzaju *Zooglea* występowały prawie przez cały okres badań, przy czym począwszy od 19 dnia prowadzenia doświadczeń w znacznych ilościach. Obecność grzybów obserwowano tylko kilka razy na początku i w połowie serii.

Korzenionózki reprezentowano przez rodzaj *Amoeba* występowały w zmiennych ilościach. Wiciowce występowały prawie przez cały okres badań również w zmiennych ilościach.

Orzęski wolnopływające reprezentowane były głównie przez rodzaje *Aspidisca*, *Oxytricha*, a od 22.XI. również przez rodzaj *Paramecium*. Nielicznie natomiast występowały rodzaje *Euplotes* i *Glaucoma*. Orzęski osiadłe reprezentowane były przez rodzaje *Epistylis*, *Opercularia* i *Vorticella*. Od czasu do czasu obserwowano obecność rodzaju *Podophrya* i *Tokophrya*. Liczba orzęsków osiadłych ulegała niewielkim zmianom w czasie całego okresu badań. Wrotki były dość liczne przez cały okres. W końcowym okresie serii stwierdzono, że część wrotek była martwa. Nicienie występowały z przerwami, 8.XI. stwierdzono tylko martwe, natomiast przy końcu serii 6, 13 i 17.XII. i żywe i martwe.

Przeprowadzone wyniki badań wskazują, że poza okresem ostatnich 10 dni doświadczeń, organizmy osadu czynnego charakterystyczne były dla osadu wpracowanego, dobrze pracującego. Natomiast w końcowym okresie serii w dniach od 6-17.XII. pojawienie

- obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ - 0,37 g/g.s.m.d.

- obciążenie osadu czynnego miedzią - 0,7 mg Cu/g.s.m.d.

Doświadczenie Obserwacje Organizmy		Data	11.II. 1974	14.II. 1974	18.II. 1974	21.II. 1974	25.II. 1974	28.II. 1974	4.III. 1974	11.III. 1974	18.III. 1974
Obserwacje makroskopowe osadu											
Barwa			beżowa	jasno- beżowa- żółta	beżowa	beżowa	beżowa	beżowa	ciemno brun- astna	ciemno brunast- na	brunast- na
Opadalność			dobra	dobra	słaba	słaba	słaba	słaba	dość dobra	dość dobra	dobra
Ciecz nad osadem			mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna
Obserwacje mikroskopowe osadu											
Struktura			drobno- ziar- nista	drobno- ziar- nista	drobno- ziar- nista	drobno- ziar- nista	wydłu- żowa	bardzo	zlewa- jąca się	zlewa- jąca się	zlewa- jąca się
Kształt			zlewa- jąca się	zlewa- jąca się	zlewa- jąca się	wydłu- żona	zlewa- jąca się	rozga- łęzio- na			
Kłaczki osadu											
szerokość			17-105	26-114	25-158	17-114	17-105	17-290	44-158	26-237	26-158
długość			26-140	44-748	35-202	88-352	97-501	44-528	97-387	70-387	52-176
średnio			50-77	66-181	66-120	56-219	50-236	102-205	84-204	102-169	63-124
Bacteriophyta											
Bakterie wolnożyjące			+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Skupienia bakterii podob- ne do Zoogloei				1200							
Sphaerotilus sp.			6400	1200	4000	4000			2400	1600	
Zoogloea sp.			800	800	2400	3200	5600	7200	16800	2400	800
Fungi Strzępki grzybní											
Protozoa											
Mastigophora			800	800	4000	800		800	1600	21600	1600
Rhizopoda											
Amoeba sp.			12800	7200	62400	8800	4800	3200	11200	17600	28800
Amoeba radicans						800	800				
Arcella sp.			3200	800							
Ciliata											
Ogólna ilość			31200	10000	44000	27200	69600	16000	26400	38400	23200
Wolnożyjące			28000	8000	30400	26400	29600	5600	15200	19200	12800
Osiedle			3200	2000	13600	800	40000	10400	11200	19200	10400
Aspidisca sp.				2400	12000	12000	9600	4000	5600	8800	8000
Chilodonella sp.											
Ciliata nd			800	400			1600		1600		
Epistylis sp.				1600			5600	2400	wp.	4800	9600
Euplotes sp.											
Glaucoma sp.			16800	2800	16000	9600	4000	800	4000	6400	2400
Lionotus sp.			8008	2000	800	800	3200		800	3200	800
Opercularia sp.			1600	400	13600		15200	1600	10400	12800	800
Oxytricha sp.					1600	3200	1600	800	1600	800	800
Paramecium sp.			2400	400		800	9600	wp.	1600	wp.	800
Podophrya sp.											
Tetotroch											
Tetokophrya sp.											
Vorticella sp.			1600				19200	6400	800	1600	
Rotatoria											
martwe			1600	800	2400	2400	2400	3200	4000	7200	16800
Nematoda											
			800				1600	800	1600	800	1600
Oligochaeta											
Aelosoma hamprichi									sp.		

się martwych nicieni i wrotków świadczyć może o zaistnieniu niekorzystnych warunków dla rozwoju tych organizmów.

Kolejna seria doświadczeń dla obciążenia osadu czynnego miedzią 0,7 mg Cu/g sm d, trwała od 26.I. do 18.III.74 r. Badania biologiczne w tej serii prowadzono 14 razy. Wyniki zestawiono w tablicy 6.

Badany osad czynny można scharakteryzować następująco: barwa osadu zmieniała się z beżowej, poprzez jasno beżową do ciemno brunatnej w ostatnich dwóch tygodniach serii. Opadalność osadu była dobra, pogorszyła się w 26 dniu serii. Kłaczki osadu przez cały okres miały strukturę drobnoziarnistą, zlewającą się. Kształt nieregularny i zbliżone wymiary.

W dniu 25.II. były wydłużone, a 28.II. bardzo rozgałęzione. Biocenoza osadu czynnego w omawianym okresie nie ulegała większym zmianom. Bakterie wolnopływające były liczne lub bardzo liczne z wyjątkiem 10 dnia prowadzenia doświadczeń, kiedy liczba ich była niewielka.

Bakterie nitkowate występowały w umiarkowanej ilości. Bakterie w rodzaju Zooglea występowały w zmiennych ilościach dwukrotnie zanikając. Grzyby pojawiły się sporadycznie. Organizmy zwierzęce reprezentowane były przez pierwotniaki: wiciowce, korzenionózki, orzęski, wrotki, nicienie i skąposzczety. Wiciowce występowały w niezbyt dużych ilościach. Z korzenionózek najliczniejszy był rodzaj Amoeba, który występował prawie przez cały okres badań.

Orzęski wolnopływające przez cały okres były bardzo liczne, reprezentowane były przez rodzaje: Aspidisca, Chilodonella, Euplotes, Glaucoma, Lionotus, Oxytricha i Paramaecium. Chilodonella i Euplotes pojawiały się sporadycznie, pozostałe w znacznych ilościach prawie przez cały okres badań. Wśród orzęsków osiadłych wykrywano rodzaje Epistylis, Opercularia, Podophrya, Tokophrya i Vorticella. Najliczniejsze wśród nich były rodzaje Opercularia i Vorticella. Wrotki występowały podczas prawie całego okresu badań, w okresie od 4-18.III. stwierdzono w próbach obecność martwych wrotków.

Nicienie występowały z przerwami. Skąposzczety pojawiły się sporadycznie w dniu 4.III. Ogólnie można stwierdzić, że biocenoza osadu czynnego była charakterystyczna dla dobrze pracującego osadu. Przez cały okres wykrywano znaczne ilości

T a b l i c a 7

Wyniki badań biologicznych osadu czynnego

- obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ - 0,37 g BZT₅/g.s.m.d.

- obciążenie osadu czynnego miedzią - 0,8 mg Cu/g.s.m.d.

Doświadczenie	7.I. 1974	14.I. 1974	21.I. 1974	24.I. 1974	28.I. 1974	31.I. 1974	4.II. 1974	7.II. 1974
Obserwacje Organizmy								
<u>Obserwacje makroskopowe osadu</u>								
Barwa	ciemno brunatna	ciemno brunatna	ciemno brunatna	ciemno beżowa	ciemno beżowa	beżowa	beżowa	beżowa
Opadalność	słaba	dość dobra	dość dobra	dobra	dobra	słaba	dość dobra	dobra
Ciecz nad osadem	prawie klarowna bezbarwna	mętna bezbarwna	mętna bezbarwna	mętna bezbarwna	lekko bezbarwna mętna	klarowna bezbarwna	klarowna bezbarwna	prawie klarowna bezbarwna
<u>Obserwacje mikroskopowe osadu</u>								
Struktura		Gruboziarniste	bardzo drobnoziarniste	drobnoziarniste		drobnoziarniste	drobnoziarniste	
Kształt		Zlewnające się	Zlewnające się	Zlewnające się	Zlewnające się	Zlewnające się	Zlewnające się	Zlewnające się
<u>Klęski osadu</u>	1248000	541600	502000	879200	779200	1152000	768000	474400
szerokość	17-352	17-70	8-176	17-158	17-167	17-105	17-158	26-97
długość	26-528	26-284	44-352	26-264	35-308	26-176	35-264	52-228
średnio	71-116	41-87	69-116	48-80	61-110	54-93	66-124	56-111
<u>Bacteriophyta</u>								
Bakterie wolnopływające	+++	++++	++++	++++	++++	+++	+	++
Skupienie bakterii podobne do Zoogloei			400	800				
Sphaerotilus	5600	1600		1600	sp.	3200	5600	5600
Zoogloea	800	800		2400	3200		sp.	
<u>Fungi</u> Strzępki grzybní	24000		400			800		
<u>Protozoa</u>								
Mastigophora	2400	4000	800	800	800	800	1600	4800
Rhizopoda								
Amoeba sp.	800	800	400	4800	3200	2400	800	2400
Amoeba radiosa								
Arcella sp.								
<u>Ciliata</u>								
Ogólna ilość	16800	14400	22800	39200	24800	38400	46800	21600
Wolnopływające	9600	12800	11600	18400	8800	24800	30800	12000
Osiedle	7200	1600	11200	20800	16000	13600	16000	9600
Aspidisca sp.	7200	9600	9200	13600	1600	8000	6400	3200
Ciliata nd						800	1600	
Epistylia sp.	1600		1600					
Euplotes sp.					800			
Glaucoma sp.					1600	12000	20400	6400
Lionotus sp.	2400	2400	400	3200	2400	1600	2400	1600
Opercularia sp.	5600		800	8800	7200	2400	800	4000
Oxytricha sp.		800	2000	1600	2400	800		
Paramecium sp.						1000		800
Tetotroch					800	2400		800
Tokophrys sp.						800	1600	
Vorticella sp.	5600	1600	8800	12000	8000	8000	13600	4800
<u>Rotatoria</u>	sp.	800	400		800	800	1600	
martwe								
<u>Nematoda</u>			400				sp.	
martwe						sp.		sp.
<u>Oligochaeta</u> Aelosoma hemprichi								

T a b l i c a 7 d.c.

Wyniki badań biologicznego osadu czynnego
 - obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT₅ - 0,37 g BZT₅/g.s.m.d.
 - obciążenie osadu czynnego miedzią - 0,8 mg Cu/g.s.m.d.

Doświadczenie	Data	11.II. 1974	14.II. 1974	18.II. 1974	21.II. 1974	25.II. 1974	28.II. 1974	4.III. 1974	11.III. 1974
Obserwacje makroskopowe osadu									
Barna		jasno beżowa	jasno beżowa- żółta	ciemno beżowa	beżowa	beżowa	beżowa	beżowa	ciemno brunat- na
Opadalność		dobra	dość dobra	słaba	dość dobra	dobra	dobra	dość dobra	dość dobra
Ciecz nad osadem		lekko mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	lekko mętna bez- barwna	lekko mętna bez- barwna	mętna bez- barwna	mętna bez- barwna
Obserwacje mikroskopowe osadu									
Struktura		drobno- ziar- nista	grubo- ziar- nista	grubo- ziar- nista	ziar- nista	drobno- ziar- nista			
Kształt		Zlewa- jące się	Zlewa- jące się	Zlewa- jące się	Wydłu- żony	Zlewa- jące się	Bardzo wydłu- żony	Bardzo wydłu- żony	Drobno ziar- nista
Kluczki osadu		605600	279600	324800	116000	205600	152800	148000	202400
szerokość		26-88	35-114	26-308	26-114	26-132	17-105	44-176	26-132
długość		35-158	44-264	97-484	88-352	61-352	88-466	97-308	44-281
średnio		50-90	75-132	83-230	58-196	63-153	53-239	79-234	85-170
Bacteriophyta									
Bakterie wolnożyjące		++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++
Skupienie bakterii podobne do Zoogloae									
Sphaerotilus		2400		800					
Zoogloea		2400	1600	4800	4800	4800	7200	8000	20800
Fungi Strzępki grzybní		800		800					
Protozoa									
Mastigophora		800					800		16800
Rhizopoda									
Amoeba sp.		3200	2400	12800	9600	4800	sp.	800	
Amoeba radiosa				800					
Arcella sp.		2400	2400						
Ciliata									
Ogólna ilość		10400	15200	24800	8000	27200	17600	1600	10400
Wolnożyjące		4000	14000	19200	8000	20800	8000	1600	7200
Osiadłe		6400	1200	5600		6400	9600		3200
Aspidisca sp.			2000	8000	1600	8800	sp.	800	2400
Ciliata nd.		800	400				1600	(martwa)	
Epiplatys sp.									1600
Euplates sp.									
Glaucoma sp.		1600	8800	800		800			
Lionotus sp.		1600	1200	3200	2400	4000	sp.		800
Opercularia sp.		4000	400	4800		2400	4800		1600
Oxytricha sp.			sp.	800	3200	4000	3200	800*	
Paramecium sp.			1600	6400	800	3200	3200	800	4000
Tetotroch									
Tetophrya sp.									
Vorticella sp.		2400	800	800		4000	4800		
Rotatoria		800	400	1600	1600	800	1600	1600	1600
martwe		800	400						800
Nematoda		1600				800	sp.		1600
Nematoda martwe				800				800	800
Oligochaeta									
Aelosoma hemprichi							sp.	800	

* 2400
martwa

organizmów zwierzęcych reprezentowanych przez liczne gatunki. Bakterie nitkowate występowały w ilościach niepowodujących nadmiernego pęcznienia osadu. O pogorszeniu się warunków pracy osadu czynnego może świadczyć obecność martwych wrotków w okresie od 4-18.III.74 r.

Następna seria doświadczeń nad wpływem obciążenia osadu czynnego miedzią 0,8 mg Cu/g sm d, podczas której wykonywano 14 razy badania biologiczne (tablica 7), dała następujące wyniki: barwa osadu była ciemno brunatna, następnie ciemnobeżowa i jasna a pod koniec serii ponownie ciemnobrunatna. Opadalność osadu była zmienna. W początkowym okresie dobra, w pozostałych gorsza. Ciecz nad osadem była przeważnie mętna, bezbarwna. Kłaczki były na ogół drobnoziarniste, zlewające się. Wymiary kłaczek nie ulegały większym zmianom.

Bakterie wolnopływające były bardzo liczne, z wyjątkiem okresu od 10 do 13 dnia prowadzenia doświadczeń kiedy ilość ich znacznie spadła.

Bakterie nitkowate występowały w zmiennych ilościach. Bakterie z rodzaju Zooglea w początkowym okresie pojawiały się okresowo, natomiast od 20 dnia prowadzenia procesu występowały w większych ilościach.

Grzyby wykrywano w niewielkich ilościach sporadycznie. Organizmy zwierzęce reprezentowane były przez pierwotniaki: wiciowce, korzenionózki, orzęski oraz wrotki, nicienie i skąposzczety. Wiciowce występowały okresowo. Orzęski wolnopływające były bardzo liczne przez cały okres badań, osiadłe zaś występowały w mniejszych ilościach, a pod koniec serii nie stwierdzono ich wcale. Wśród orzęsków wolnopływających reprezentowanych przez rodzaje: Aspidisca, Euplotes, Glaucoma, Llionotus, Oxytricha i Paramaecium, najliczniejsze były rodzaje Aspidisca, Llionotus występujące przez cały okres badań. Orzęski z rodzaju Glaucoma pojawiały się od 3 do 24 dnia serii, a następnie pod koniec serii w niewielkiej ilości. Rodzaj Oxytricha występował w początkowym okresie i następnie od 24 do 34 dnia serii, pod koniec oprócz żywych stwierdzono bardzo liczne martwe (2400 w 1 ml).

Orzęski z rodzaju Euplotes występowały tylko sporadycznie. Wśród orzęsków osiadłych wykrywano rodzaje: Epistylis, Opercularia, Tokophrya i Vorticella. Najliczniej wśród nich był re-

prezentowany rodzaj *Vorticella*. Rodzaj *Tokophrya* obserwowano sporadycznie. Wrotki występowały w niewielkich ilościach przez cały okres badań z wyjątkiem 12 dnia serii, martwe wrotki obok żywych występowały już od połowy serii. Nicienie występowały okresowo w bardzo małych ilościach. Skąposzczety pojawiły się tylko dwukrotnie pod koniec serii. Biocenoza osadu czynnego do 32 dnia serii charakterystyczna była dla osadu wpracowanego, przy czym największa różnorodność form organizmów występowała w okresie między 3 a 30 dniem prowadzenia doświadczeń. Zachwianie równowagi w biocenozie osadu zaobserwowano pod koniec serii, kiedy zmniejszyła się liczba gatunków i ogólna ilość orzęsków, wykryto martwe organizmy oraz uległa zmianie struktura osadu.

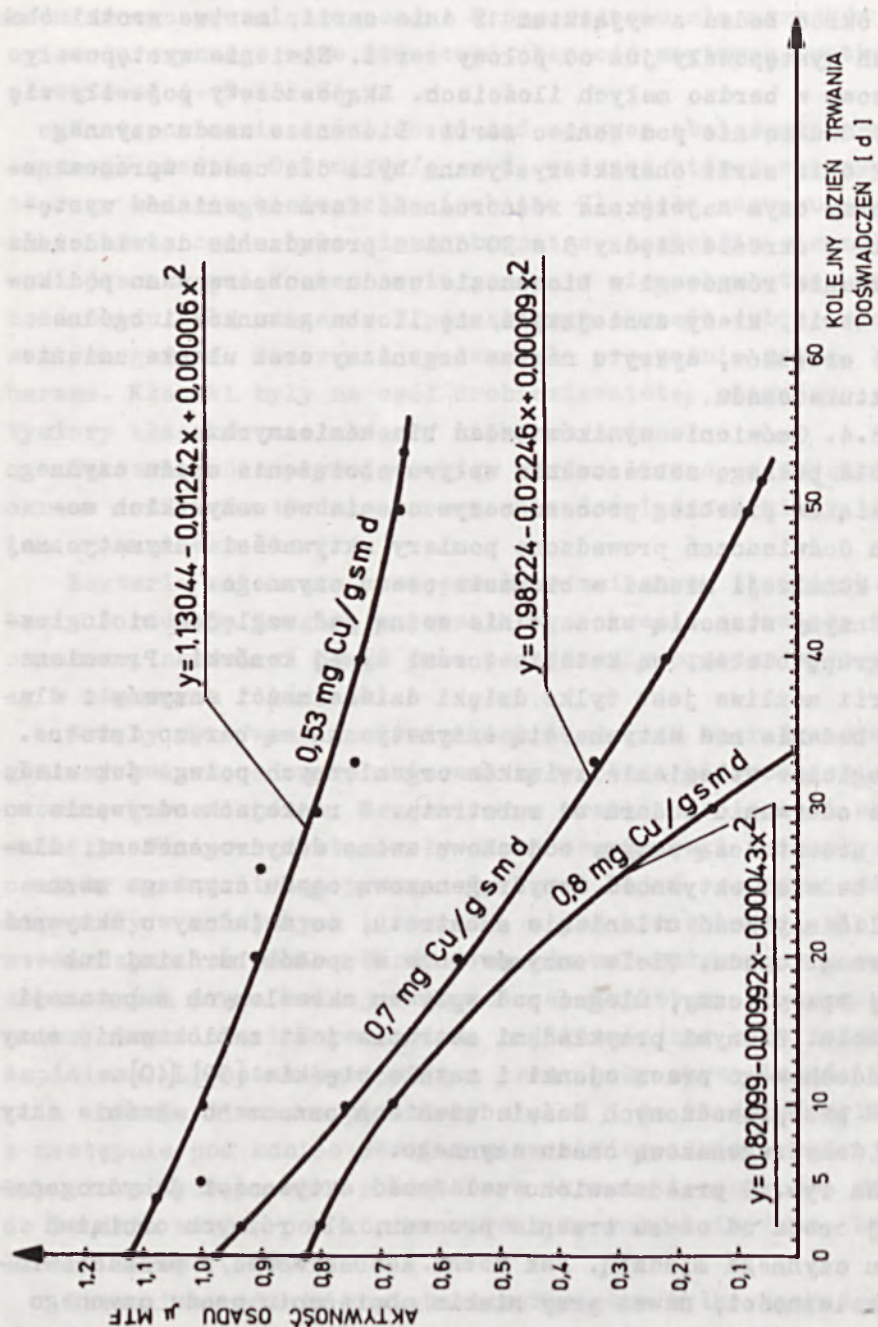
3.3.3.4. Omówienie wyników badań biochemicznych.

Dla pełnego zobrazowania wpływu obciążenia osadu czynnego miedzią na przebieg procesu oczyszczania we wszystkich seriach doświadczeń prowadzono pomiary aktywności enzymatycznej oraz kumulacji miedzi w biomase osadu czynnego.

Enzymy stanowią szczególnie ważną pod względem biologicznym grupę białek, są katalizatorami żywej komórki. Przemiana materii możliwa jest tylko dzięki działalności enzymów i dlatego badania nad aktywnością enzymatyczną są bardzo istotne. Biologiczne utlenianie związków organicznych polega jak wiadomo na oderwaniu wodoru od substratu. W reakcjach odrywania wodoru uczestniczą enzymy oddechowe zwane dehydrogenazami, dlatego badając aktywność dehydrogenazową osadu czynnego można ustalić szybkość utleniania substratu, co świadczy o aktywności samego osadu. Wiele enzymów może w sposób bardziej lub mniej specyficzny, ulegać pod wpływem określonych substancji zatruciu. Znanymi przykładami zatrucia jest zablokowanie enzymu oddechowego przez cjanki i metale ciężkie [39] [40].

W przeprowadzonych doświadczeniach oznaczano właśnie aktywność dehydrogenazową osadu czynnego.

Na rys.19 przedstawiono zależność aktywności dehydrogenazowej osadu od czasu trwania procesu, dla różnych obciążeń osadu czynnego miedzią. Jak można zaobserwować z przedstawionej zależności, nawet przy niskim obciążeniu osadu czynnego ładunkiem miedzi, przy długofalowym oddziaływaniu, aktywność osadu pod koniec serii spada o ok. 30% w stosunku do wyjścio-



Rys.19. Zależność aktywności dehydrogenazowej osadu czynnego od czasu trwania procesu, przy różnych obciążeniach osadu miedzią

wej. Bardzo interesujące wyniki otrzymano przy oznaczaniu kumulacji miedzi w biomasie. W serii doświadczeń dla obciążenia 0,53 mg Cu/g sm d, kumulacja miedzi w biomasie po 28 dniach prowadzenia doświadczeń wynosiła 1,3 mg Cu/g sm, natomiast pod koniec serii po 51 dniach doświadczeń 2,35 mg Cu/g sm. Natomiast w serii doświadczeń dla obciążenia osadu 0,7 mg Cu/g sm, po 33 dniach doświadczeń kumulacja miedzi w biomasie wynosiła już 2,2 mg/g sm, a po 51 dniach - 3,3 mg/g sm.

Uzyskana ilość wyników jest dość mała, ze względu na skomplikowaną metodykę oznaczeń i konieczność stosowania unikalnej aparatury. Jednakże wysoka dokładność wyników, pozwala na wyciągnięcie wniosków.

3.3.3.5. Interpolacja wyników doświadczeń wielomianem stopnia N .

Wyniki pomiarów fizyczno-chemicznych, technologicznych i biochemicznych opracowano stosując interpolację wielomianem stopnia N .

Mając dany ciąg M punktów pomiarowych

$$(x_i, y_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots M. \quad (1)$$

Założno, że zależność $y = f(x)$ daje się opisać za pomocą wielomianu stopnia N

$$y = \sum_{i=0}^N a_i x^i, \quad (2)$$

gdzie

a_i - współczynniki wielomianu, podlegające określeniu.

W celu znalezienia współczynników a_i określających zależność (2) zastosowano metodę najmniejszych kwadratów. Ze wszystkich możliwych a_i wybrano takie, które minimalizują wyrażenie

$$S = \sum_{j=1}^M (y_j - \sum_{i=0}^N a_i x_j^i)^2, \quad (3)$$

określające średnią kwadratową odległość punktów empirycznych od funkcji $y = f(x)$ danej wzorem (2).

Rozwiązanie układu (7) jest następujące

$$a = A^{-1} F. \quad (8)$$

Numeryczne rozwiązanie (7) otrzymano przy użyciu metody eliminacji Gaussa.

Obliczenia współczynników w celu określenia równań przebiegu poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń przeprowadzono na maszynie cyfrowej EMC ODRA 1204.

3.3.4. Podsumowanie wyników badań II etapu.

Otrzymane w drugim etapie doświadczeń wyniki upoważniają do stwierdzenia, że wpływ miedzi na przebieg procesów oczyszczania ścieków osadem czynnym jest bardzo duży. Jak można zaobserwować z przedstawionych zależności już niskie obciążenie osadu czynnego miedzią, mieszczące się w przedziale obciążeń dopuszczalnych ze względu na uzyskiwane efekty oczyszczania wyrażone w redukcji węgla organicznego wodoru, organicznego ChZT i utlenialności, rzutują na aktywność osadu czynnego, obniżając ją od kilku do kilkunastu procent oraz wpływały na podwyższenie indeksu osadu.

Bardzo charakterystyczny jest przebieg zależności dla węgla organicznego, wodoru organicznego, utlenialności i ChZT. Początkowy przedział pogarszających się wyników w okresie od 2-5 dni można wytłumaczyć aklimatyzacją osadu czynnego do pracy z obciążeniem związkiem toksycznym, natomiast dalsze punkty przegięcia na krzywej spowodowane są jak należy przypuszczać z uzyskanych wyników uszkodzeniem komórek, ściśle błony cytoplazmatycznej w wyniku toksycznego oddziaływania miedzi, w związku z czym okresowe pogorszenie wyników spowodowane jest wtórnym zanieczyszczeniem na skutek wykluczenia z obiegu komórek uszkodzonych. Po pewnym czasie osad regeneruje się, do momentu kiedy sytuacja się powtarza, gdyż w wyniku zaszłych procesów osad nie wykazuje już takiej aktywności jak na początku doświadczeń. Miedź wykazuje zdolność kumulowania się w biomase. Jak widać z załączonych wyników, kumulacja ta jest bardzo duża, wszystkie te czynniki rozpatrywane łącznie rzutują negatywnie na kondycję osadu czynnego, dlatego też dla ścieków z zawartością miedzi, jeżeli jest to zawartość miedzi w ściekach ciągła, niezbędne jest prowadzenie na biologicznej

oczyszczalni ścieków z osadem czynnym równolegle oddzielnej hodowli osadu czynnego, gdyż ze względu na zjawisko kumulacji może po paru miesiącach dojść do sytuacji, że osad nie będzie absorbował miedzi.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że pełna ocena i kontrola procesu oczyszczania powinna uwzględniać i wiązać wszystkie towarzyszące mu zjawiska tzn. zmiany własności fizyczno-chemicznych oczyszczanych ścieków, parametry technologiczne procesu, skład jakościowy i ilościowy biocenozy osadu czynnego oraz własności biochemiczne.

Jak można to było zaobserwować, kryteria biologiczne i biochemiczne są najczulsze i najwcześniej sygnalizują o zakłóceniach w pracy osadu czynnego.

Podsumowując wyniki doświadczeń w II etapie, można stwierdzić, że obciążenie osadu czynnego w wielkości 0,53 mg Cu/g sm d, można uznać jako dopuszczalne przy długofalowym oddziaływaniu, natomiast obciążenie 0,8 mg Cu/g sm d okazało się przy długofalowym oddziaływaniu, obciążeniem toksycznym.

4. DYSKUSJA

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie zmian zachodzących w przebiegu procesu oczyszczania ścieków osadem czynnym oraz składzie biocenozy osadu, pod wpływem miedzi. W pracy ustalono optymalne parametry technologiczne dla oczyszczania ścieków z zawartością miedzi, co może mieć praktyczne zastosowanie szczególnie w rejonie zagłębia miedziowego.

Uzyskane w pracy wyniki wyjaśniły między innymi takie istotne problemy, jak wpływ długotrwałego oddziaływania miedzi, wpływ obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT₅ i miedzi na przebieg procesu oczyszczania i kształtowanie się biocenozy osadu oraz pozwoliły na określenie granicznych obciążeń osadu czynnego ładunkiem miedzi. Przyjęte w badaniach wielkości obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych w przedziale 0,3 - 0,4 g BZT₅/g sm d, okazały się korzystne ze względu na efektywność procesu wyrażoną w redukcji podstawowych wskaźników zanieczyszczeń, jak i na biocenozę samego osadu. Potwierdzają to dane z piśmiennictwa, że bardzo niskie

oraz wysokie obciążenia osadu sprzyjają dominacji form bakteryjnych o niekorzystnych własnościach sedymentacyjnych, natomiast przy średnich obciążeniach w osadzie czynnym dominują łatwo sedymentujące formy kłaczkowate [41].

Uzyskane w ciągu wielomiesięcznych doświadczeń wyniki pozwoliły na sformułowanie bardzo istotnych wniosków, które powinny zostać uwzględnione przy projektowaniu biologicznych oczyszczalni dla tego typu ścieków specyficznych. Określone przedziały obciążen osadu czynnego ładunkiem miedzi wybrano w oparciu o wszystkie kryteria rzutujące na właściwą pracę osadu czynnego. Jednym z założeń niniejszej pracy było zwrócenie uwagi na ważność parametru obciążenia osadu czynnego ładunkiem związków specyficznych. Spotykane w piśmiennictwie pojęcie stężenia dopuszczalnego związku toksycznego dla osadu czynnego, może mieć tylko charakter informacyjny, ile danego związku przypada na jednostkę objętości ścieków, jedynym kryterium właściwym dającą pełną informację w przypadku oczyszczania ścieków osadem czynnym jest pojęcie obciążenia osadu czynnego ładunkiem związku toksycznego wyrażone w gramach związku toksycznego na gram suchej masy osadu i dobę.

Podsumowując, należy stwierdzić, że dla pełnej oceny przebiegu i efektywności procesu oczyszczania ścieków, konieczne jest prowadzenie kompleksowych badań technologicznych i biologicznych osadu czynnego. Pełna ocena i kontrola procesu oczyszczania jak już stwierdzono poprzednio powinna uwzględniać i wiązać wszystkie towarzyszące mu zjawiska i zmiany własności fizyczno-chemicznych oczyszczanych ścieków, parametry technologiczne procesu, własności fizyczne i biochemiczne oraz skład ilościowy i jakościowy osadu czynnego. Bardzo istotny jest tutaj pomiar aktywności enzymatycznej osadu za pomocą testu TTC, którego wynik pozostaje w ścisłym związku z liczebnością flory bakteryjnej [37].

5. WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania potwierdziły znany pogląd, że obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych jest decydującym parametrem technologicznym wywierającym

wpływ na efektywność procesu oczyszczania oraz ukształtowania określonej biocenozy osadu.

2. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń nad biologicznym oczyszczaniem ścieków z zawartością miedzi w zakresie stężeń od 0,4 - 1,0 mg/l Cu, ustalono, że obciążenie osadu czynnego 0,37 g BZT₅/g sm d, zapewnia uzyskanie wysokich efektów oczyszczania ścieków wyrażonych w redukcji BZT₅, ChZT i utlenialności, prawidłowy przebieg procesów nitryfikacji I i II fazy, dobrą sedymentację osadu.

3. Obciążenie osadu czynnego związkami metali, powinno być w każdym przypadku poprzedzone szczegółowymi badaniami technologicznymi, ze względu na inhibitujące działanie metali na enzymy zwłaszcza enzymy oddechowe.

Jak wykazały przeprowadzone badania, dopuszczalne obciążenie osadu czynnego ładunkiem miedzi powinno się mieścić w granicach 0,5 - 0,6 mg Cu/g sm d, takie obciążenie uznano za graniczne, gdyż zapewnia dobre efekty oczyszczania, prawidłowy rozwój biocenozy osadu oraz odpowiednią wysoką aktywność osadu czynnego. Obciążenie osadu czynnego ładunkiem miedzi 0,8 mg Cu/g sm d, w przypadku długotrwałego oddziaływania należy uznać za niebezpieczne dla osadu czynnego, gdyż wpływa niekorzystnie na strukturę osadu, jego własności sedymentacyjne, powoduje zmniejszenie liczby gatunków organizmów.

4. Stwierdzono, że zachodzi pewna prawidłowość w przebiegu zmian wartości węgla organicznego, wodoru organicznego, utlenialności i ChZT w zależności od czasu trwania procesu oczyszczania ścieków z zawartością miedzi. Wartości tych wskaźników zmieniają się okresowo; po 2 - 3 dniach prowadzenia procesu następuje pogorszenie wyników oczyszczania spowodowane aklimatyzacją osadu do warunków pracy z miedzią, po tym okresie wyniki oczyszczania ulegają poprawie dając zadowalające efekty oczyszczania, po czym po okresie 3-4 tygodni występuje kolejny przedział charakteryzujący się wyraźnym pogorszeniem wyników, które jak należy przypuszczać są następstwem uszkodzenia komórek spowodowanego kumulacją miedzi w biomasie, które wypadając z obiegu tworzą wtórne zanieczyszczenie.

5. Długotrwałe oddziaływanie miedzi, nawet w małych ilościach jest bardziej niebezpieczne dla osadu czynnego niż krótkotrwałe duże obciążenie osadu ładunkiem miedzi, ze względu na

zdolność kumulacji i dlatego koncepcję oczyszczania biologicznego osadem czynnym dla ścieków z zawartością miedzi, powinny poprzedzać kilkumiesięczne badania technologiczne, biologiczne i biochemiczne. Przyjmowany przez wielu badaczy okres dwutygodniowego trwania serii doświadczeń, nie jest w tym przypadku mierodajny dla ustalenia obciążeń dopuszczalnych.

6. W przypadku oczyszczania ścieków z zawartością miedzi osadem czynnym, niezbędne jest prowadzenie na oczyszczalni ścieków równolegle z eksploatacją komór napowietrzania - komory hodowli osadu czynnego, ze względu na zdolność mikroorganizmów do kumulowania miedzi i koniecznością wymiany osadu po okresie kilkunastu miesięcy ciągłej pracy.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.O. P i p e s : The ecological approach to the study of activated sludge, Advan. Appl. Microbiol, 81 77, 1966.
- [2] A. S l a d k a, V. Z a h r a d k a : Morfology of activated sludge, VUV Prace a studie, sesit 126, Praha, 1970.
- [3] A. Z a j ą c z k o w s k a - S t e m p l o w s k a : Wpływ wybranych metali na proces oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Prace naukowe PW, 1972.
- [4] Z. K a ń s k a : Badania nad wpływem obciążenia osadu czynnego na kształtowanie się biocenozy w procesie oczyszczania ścieków przemysłowych. Prace naukowe Politechniki Warszawskiej Nr 22 Warszawa 1973.
- [5] A. Z a j ą c z k o w s k a - S t e m p l o w s k a : Oczyszczanie ścieków z zawartością soli metali osadem czynnym. Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej nr 3, Arkady 1973.
- [6] C.T. B u t t e r f i e l d : Studies on sewage purification II. A zoogloea forming bacterium isolated from activated sludge, US Publ.Hlth.Rep.Wash. 50:671, 1935.
- [7] H. H e u k e l e k i a n, L. L i t t m a n n : Carbon and nitrogen transformations in the purification of sewage by the activated sludge process. Sew.Works J.11.752, 1939.
- [8] M. P a w l a c z y k - S z p i l o w a : Biologia Sanitarna, Wrocław, 1970.
- [9] R.E. M c K i n n e y : Biological flocculation. Biological treatment of sewage and industrial wastes. McCabe J., Eckenfelder W. Reinhold, New York 1956.
- [10] H. L i e b m a n n : Handbuch der Frischwasser und Abwasser - Biologie, München 1960.

- [11] R.E. Mc K i n n e y, A. G r a m : Protozoa and activated sludge, Sew.Ind. Wastes, 28:1219, 1956.
- [12] R.E. Mc K i n n e y : Microbiology for Sanitary Engineers, Mc Graw Hill, New York, 1962.
- [13] V. S l á d e š e k : K ekologii i infusoriy aktivnogo ila. Otchistka promyshlennyykh stochnykh vod, 29-37, Moskva 1960.
- [14] C.R. C u r d s, A. C o c k b u r n : Protozoa in biological sewage - treatment process - II, Protozoa as indicators in the activated - sludge process, Wat. Research, 4:237, 1970.
- [15] W.T. C a l a w a y : The metazoa of waste treatment processes - Rotifers, J.Wat.Poll. Control Fed. 40:412, 1968.
- [16] W.W. E c k e n f e l d e r, E.F. G l o y n a : Nowe aspekty projektowania biologicznego oczyszczania ścieków, Gaz, Woda i Technika Sanitarna 40, 120, 1966.
- [17] L.S. D i r e c t o, E.Q. M o u l t o n : Some effects of copper on the activated sludge process. Purdue M. 1962.
- [18] A. Z a j ą c z k o w s k a : Praca doktorska, 1970. Maszynopis Biblioteka PW.
- [19] D.G. A r g o, G.L. C u l p : Heavy metals removal in wastewater treatment processes. Water Sewage Works, 8, 119, 1972.
- [20] H. H e u k e l e k i a n, J. G e l l m a n : Studies of biochemical oxidation by direct methods. Effect of toxic metal ions on oxidation. Sew.Ind. Wastes, 1,70, 1955.
- [21] W.W. E c k e n f e l d e r, B.J. M c C a b e : Process design of Biological oxidation of for industrial waste treatment. Pergamon Press, N.York, 1959.
- [22] C. P o o n, K. B h a y a n i : Metal toxicity to sewage organismus, J.S.E.D. 4,161, 1971.
- [23] S. J a c k s o n, M. B r o w n : Effect of toxic wastes on treatment processes and watercourses. J.W.Poll. Control, 292, 1970.
- [24] G.N. D e r m o t t, W.A. M o o r e : Effects of copper on aerobic biological sewage treatment. J.Water Poll. Control.Fed.35, 2,227, 1963.
- [25] W. B u c k s t e e g, S c h w e i z : Ztschr.F.Hydrol. 22,107, 1960.
- [26] O.R. P l a c a k, C.C. R u c h h o f t, R.G. S n a p p : The effect of copper and chromate ions on the BOD of sewage dilutions, U.S.Publ.Health Serv. 1947.
- [27] R.D. S c o t t : Interference with the BOD determination by copper. 4th Ann.Report, Ohio Conf.on sewage Treatment, 1930.
- [28] E.F., B a r t h, J. E n g l i s h, S a l o t t o : Field survey of four municipal wadte water treatment plants receiving metallic wastes. J.Water Poll.Contr.Fed. 37,8, 1965.

- [29] Skinner i Walker cyt. z I.T. Lovesles, H.A. Painter: The influence of metal ion concentrations and pH value on the growth of a *Nitrosomonas* strain isolated from activated sludge. *J.gen. Microbiol.* 52, 1968.
- [30] Z. Kańska: Badania nad wpływem obciążenia osadu czynnego na kształtowanie się biocenozy w procesie oczyszczania ścieków przemysłowych *Prace Nauk. PW Bud.* 22, 1973.
- [31] Suda Rynichi, Aiba Shuichi: Effect of cooper and hexavalent chromium on the specific growth rate of ciliata isolated from activated sludge. *Water Research*, 7, 1973, 1301.
- [32] L. Barlett, F.W. Rabe: Effects of copper, zinc and cadmium on *Selanastrum capricornutum*. *Water Research*, 8, 1974.
- [33] W. Hermanowicz i inni: Fizyczno-chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych. Arkady, Warszawa 1967.
- [34] J. Gańczarczyk: Oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego. Arkady, Warszawa 1969.
- [35] K. Imhoff: Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. B.A. Warszawa, 1970.
- [36] A. Klappwijk, J. Drent, J.H.A.M. Steenvoorden: A modified procedure for the TTC - dehydrogenase test in activated sludge. *Water Research*, 8, 1974.
- [37] J. Przewłocki: Oznaczanie aktywności osadu czynnego. *GWITS* nr 2, 1970.
- [38] E.B. Sandell: Colorimetric determination of traces of metals. Inter science publishers INC - New York, 1950.
- [39] P. Karlson: Zarys biochemii. PWN Warszawa 1972.
- [40] J. Peisach, P. Aisen, W.E. Blumberg: The biochemistry of copper. Academic Press, 1966.
- [41] T.W. Lesperance: A generalized approach to activated sludge. Part II and III. *Water Works and Wastes Eng.* 5, 1965.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В АКТИВНОМ ИЛЕ НА
ПРОЦЕСС БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

К р а т к о е с о д е р ж а н и е

В работе приводятся результаты исследования влияния содержания меди и БПК₅ на процесс биологической очистки сточных вод. Исследования проводились наиболее современными методами

аналитического контроля. Было определено влияние меди на содержание органического углерода, органического водорода, органического азота, ХПК, окисляемости, биологический состав активного ила и на ферментатическую активность. Было определено накопление меди в биомассе. Результаты работы могут быть использованы при проектировании биологических очистных станций, предназначенных для очистки промышленных сточных вод.

EFFECT OF THE COPPER LOADING OF ACTIVATED SLUDGE ON BIOLOGICAL WASTE TREATMENT PROCESS

S u m m a r y

The study submits some results of research in the BOD₅ and copper loading effects of activated sludge on a process of the biological waste treatment, the research being carried out with the use of the analytical controls most recently introduced in the field in question. Effects of copper on the organic carbon contents organic hydrogen, organic nitrogen, COD, oxidation capacity, activated sludge biocenosis constitution, and enzyme activity has been determined as well as copper accumulation level in the biomass has been defined. The findings should be of some help in the industrial waste biological treatment plant designing.

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie	2
1. Charakterystyka osadu czynnego	3
1.1. Skład osadu czynnego	3
1.2. Mechanizm oczyszczania ścieków osadem czynnym	3
1.3. Parametry technologiczne procesu osadu czynnego	3
1.4. Ocena pracy osadu czynnego	10
2. Toksyczność miedzi i innych metali w procesach biologicznych	12
3. Część doświadczalna	14
3.1. Koncepcja i metodyka badań	14
3.2. Zakres i metodyka kontroli analitycznej procesu	17
3.3. Omówienie uzyskanych wyników badań	18
3.3.1. I etap - Przebieg doświadczeń nad wybó- rem najkorzystniejszego obciążenia osadu czynnego ładunkiem BZT ₅ , dla oczyszczania ścieków z zawartością miedzi osadem czynnym	18
3.3.2. Podsumowanie wyników badań I etapu	24
3.3.3. II etap - Przebieg doświadczeń nad usta- leniem wpływu obciążenia osadu czynnego ładunkiem miedzi, na proces oczyszczania ścieków osadem czynnym	26
3.3.3.1. Omówienie wyników badań fizyczno - che- micznych	26
3.3.3.2. Badania technologiczne	47
3.3.3.3. Omówienie wyników badań biologicznych	49
3.3.3.4. Omówienie wyników badań biochemicznych	59
3.3.3.5. Interpolacja wyników doświadczeń wie- lomianem stopnia N	61
3.3.4. Podsumowanie wyników badań II etapu	63
4. Dyskusja	64
5. Wnioski	65
Bibliografia	67
Streszczenia	69





BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Politechniki Warszawskiej

C.063267/01



400000000282846