Ćwiczenie 13. Oczyszczanie ścieków organicznych z wykorzystaniem złoża spłukiwanego i reaktora osadu czynnego. Biologiczne usuwanie związków zawierających węgiel i azot.

Przygotowłi: mgr Adam Myśliński z poprawkami dr Piotra Piotrowskiego.

1. Część teoretyczna

Ścieki są to zużyte ciecze, roztwory, koloidy lub zawiesiny, a także odpadowe ciała stałe odprowadzane za pomocą rurociągów do odbiorników naturalnych jakimi mogą być zbiorniki lub cieki wodne, doły gnilne itp. W postaci ścieków odprowadza się odpadowe substancje przemysłowe oraz odpady żywnościowe i fekalia z miejskich i osiedlowych gospodarstw domowych. Ze względu na dużą szkodliwość biologiczną ścieków, zarówno komunalnych jak i przemysłowych, przed odprowadzeniem do odbiornika powinno się poddawać je oczyszczeniu w oczyszczalniach. W Polsce, mimo dużego postępu w tej dziedzinie, nie wszystkie ścieki poddawane są procesowi oczyszczania, co doprowadziło do zatrucia większości naturalnych cieków wodnych, czyniąc z nich na niektórych odcinkach martwe, pozaklasowe kanały ściekowe. W chwili obecnej coraz większa liczba zakładów chemicznych zmuszana jest do racjonalizacji gospodarki wodą, polegającej przede wszystkim na stosowaniu zamkniętych obiegów wody, co powoduje stosowanie nowych, skutecznych metod oczyszczania własnych ścieków, tak by mogły się stać one źródłem wody wykorzystywanej w celach przemysłowych.

1.1. Klasyfikacja ścieków

Ścieki przemysłowe powstają w trakcie procesów technologicznych wielu rodzajów przemysłu. Aby ocenić ich szkodliwość trzeba znać nie tylko skład ich ogólnego odpływu z całego zakładu przemysłowego, lecz także skład strumieni wypływających z poszczególnych działów produkcji. Istotnym parametrem jest ilość ścieków przypadająca na jednostkę produktu wytwarzanego w danym dziale lub zakładzie. Znajomość parametrów ilościowych i jakościowych ścieków pozwala na oszacowanie koniecznego stopnia oczyszczenia, przy którym ich odprowadzenie do naturalnego odbiornika nie spowoduje pogorszenia klasy czystości wody. Sytuacją pożądaną jest uzyskanie lepszej czystości ścieków niż czystość wody w odbiorniku. Z drugiej strony rachunek ekonomiczny określa optimum, które należy przyjąć, aby nie powiększać nadmiernie kosztów własnych zakładu i cenę produktu uczynić konkurencyjną w stosunku do cen światowych. Problem ścieków występuje szczególnie ostro w koksowniach, zakładach petrochemicznych, garbarniach, celulozowniach, mleczarniach i cukrowniach. Ich nieoczyszczone ścieki stanowią duże zagrożenie dla odbiorników naturalnych. Do najczęściej występujących organicznych składników ścieków zalicza się: białka, węglowodany, tłuszcze, oleje, żywice, barwniki, fenole, produkty naftowe, detergenty, pestycydy itp. Składnikami nieorganicznymi są zasady, kwasy nieorganiczne, metale ciężkie (ołów, miedź, rtęć, cynk, kadm, chrom),a także arsen, chlor, siarkowodór, jony siarczanowe, chlorkowe, azotanowe, fosforanowe, węglanowe, amonowe itd. Różnorodne związki organiczne i nieorganiczne nadają ściekom określone cechy fizyczne takie jak mętność, barwa, zapach, zawiesiny. Pienienie się ścieków jest spowodowane występowaniem w nich substancji powierzchniowo czynnych, powodujących zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody. Należą do nich detergenty, mydła i saponiny. Ścieki przemysłowe na ogół nie stanowią zagrożenia sanitarno-epidemiologicznego, gdyż nie zawierają bakterii chorobotwórczych. Wyjątkiem są ścieki z zakładów przemysłu spożywczego, garbarni i zakładów utylizacji odpadów. Mogą one zawierać chorobotwórcze drobnoustroje w różnych postaciach (wegetatywnej i zarodnikowej) i jako takie powinny być poddawane procesom dezynfekcji.

1.2. Określenie stopnia zanieczyszczenia ścieków

Parametrem określającym ilość zanieczyszczeń w ściekach jest tzw. biochemiczne zapotrzebowanie tlenu - BZT. Jest to ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie zużyta przez bakterie aerobowe (tlenowe) (mg/dm3) w ciągu określonego czasu. Ponieważ ok. 50% zanieczyszczeń zostaje utlenione przez bakterie w ciągu 3 dni, a po ok. 20 dniach proces jest zwykle zakończony, przyjmuje się czas 5 dni jako reprezentatywny do wyznaczenia charakterystyki biochemicznego zapotrzebowania tlenu. BZT5 oznacza się metodą rozcieńczeń lub metodami manometrycznymi.

W celu kontroli procesu oczyszczania ścieków parametr BZT5 oznacza się na wlocie i wylocie z oczyszczalni. Metoda manometryczna polega na pomiarze zmiany ciśnienia w szczelnie zamkniętym naczyniu pomiarowym (butelce). Biologiczna redukcja tlenu prowadzi do zmniejszenia ciśnienia powietrza zgromadzonego nad próbką ścieków. W konwencjonalnych manometrycznych systemach pomiarowych używano manometrów rtęciowych. Rtęć, a w szczególności jej pary są substancjami trującymi. W celu eliminacji tego zagrożenia opracowano alternatywne metody pomiarowe.

Jako przykład nowoczesnego rozwiązania niech posłuży opracowany przez niemiecką firmę Wissenschaftlich-Technische Werkstaetten GmbH (WTW) system OxiTop® i OxiTop® Control. Jest to manometryczny, bezrtęciowy pomiar BZT. Ciśnienie jest mierzone za pomocą elektronicznych czujników. Oznaczanie BZT przy pomocy OxiTop® bazuje na pomiarze ciśnienia w zamkniętym układzie: mikroorganizmy znajdujące się w próbce zużywają tlen i produkują przy tym CO2, absorbowany przez NaOH. Powstaje podciśnienie, które jako wartość pomiarowa koreluje bezpośrednio z mg/l BZT.

Fotografia powyżej przedstawia zestaw pomiarowy, każde naczynie na próbkę posiada elektroniczny czujnik tzw. "główkę", która pozwala na odczyt ciśnienia wprost z wyświetlacza (OxiTop®). W systemie OxiTop® Control wbudowana pamięć oraz interfejs na pod czerwień pozwala na zgromadzenie od 180 do 360 zestawów danych (w zależności od nastawionego czasu pracy), które mogą zostać w każdej chwili wywołane w kontrolerach i przedstawione tam w postaci wykresu. Kontroler OC 100/OC 110 może zarządzać maksymalnie 120 główkami pomiarowymi OxiTop ® -C; drukarka lub PC wyposażony w odpowiedni program sporządza dokumentację.

Innym parametrem jest ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), czyli właściwość wody i ścieków do redukcji pewnych związków chemicznych - takich jak manganian(VII) potasu lub dichromian(VI) potasu. Wyniki oznaczania ChZT zależą od warunków, w jakich wykonuje się próbę, dlatego należy przeprowadzać je w ściśle znormalizowany sposób. Do oznaczania ChZT wody stosuje się zwykle metody nadmanganianowe (zwyczajowa nazwa manganianu(VII)), do ścieków - dichromianową. ChZT oznaczone metodą nadmanganianową określa sie także jako utlenialność. Ze względu na to, że utlenieniu ulega tylko ok. 60% substancji organicznych zawartych w badanych próbkach, utlenialność określa jedynie orientacyjną zawartość zanieczyszczeń. Stosunkowa łatwość wykonania oznaczenia sprawia, że jest ono często stosowane.

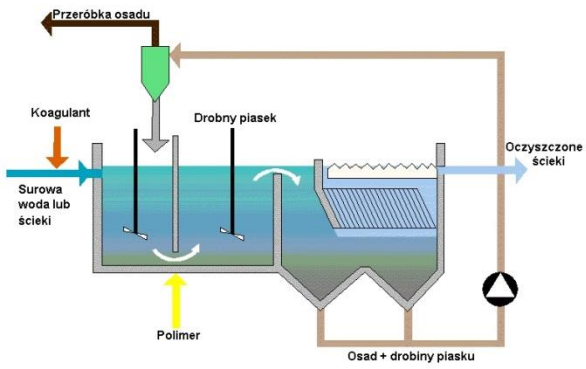
Uwaga! Nie należy mylić "utlenialności" ze stężeniem tlenu rozpuszczonego (w razie potrzeby więcej informacji można znaleźć pod adresem: http://beta.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/cw13/tlen.html) w wodzie lub ściekach. To dwa zupełnie odrębne zagadnienia.

1.3. Metody oczyszczania ścieków

W procesach oczyszczania ścieków stosuje się metody mechaniczne, chemiczne, biologiczne, mieszane i dezynfekcję. W zależności od rodzaju ścieków proces oczyszczania powinien być tak pomyślany, aby przy minimalnym nakładzie kosztów uzyskiwać najwyższy możliwy stopień oczyszczenia. W tym celu stosuje się jedną lub kilka z wymienionych metod oczyszczania.

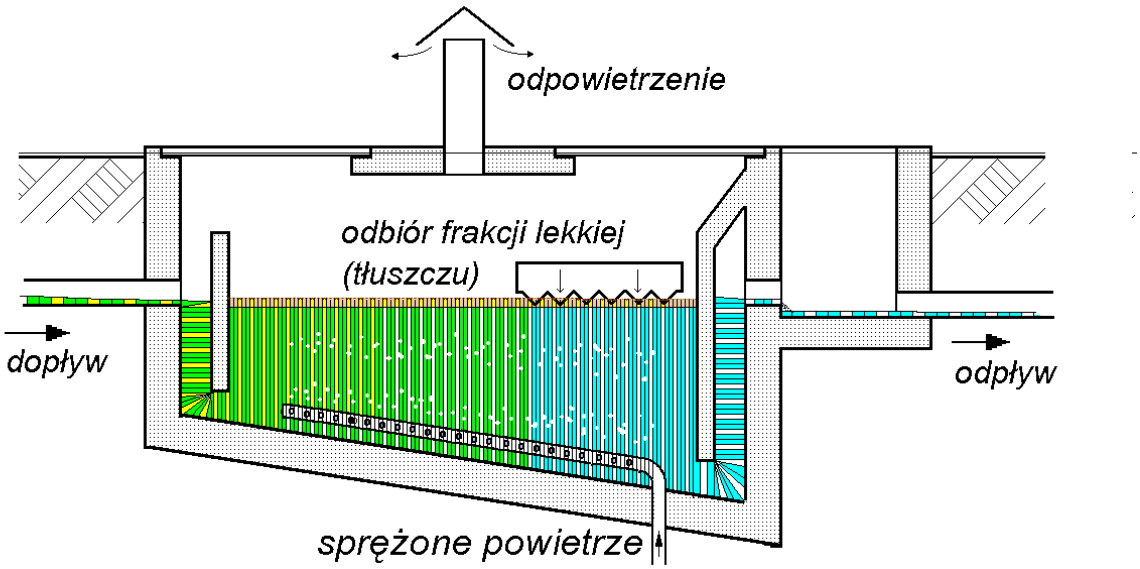
1.3.1. Metody mechaniczne

Polegają one na usunięciu grubszych zawiesin organicznych i mineralnych oraz ciał pływających. Usuwa się je za pomocą krat, sit, piaskowników, tłuszczowników oraz osadników różnego typu. Kraty i sita są mechanicznymi przegrodami ustawionymi na drodze spływu ścieków. Osadzające się na nich zanieczyszczenia, zwane skratkami, usuwa się okresowo ręcznie lub mechanicznie. Następnie poddaje się je procesom kompostowania lub po rozdrobnieniu w dezintegratorach zawraca się do obiegu. Kraty zatrzymują grubsze frakcje zanieczyszczeń, sita - drobniejsze (ok. 5 mm). Drobniejsze frakcje nadają się do przeróbki w komorach fermentacyjnych lub biotermicznych. Produktem jest tzw. biogaz oraz przefermentowany osad, nadający się do użycia jako nawóz.



Rys. 1

Piaskowniki zatrzymują cięższe zanieczyszczenia ziarniste takie jak piasek, muły węglowe itp. Ziarna tych frakcji charakteryzują się dużym stopniem twardości (wg Mohsa). Nieoddzielenie ich powodowałoby szybkie zużycie urządzeń mechanicznych takich jak pompy, zawory itp. pracujących w przepompowniach. Piaskowniki płaskie mają kształt rynien o długości kilku metrów, w których zanieczyszczenia osadzają się na dnie wskutek działania siły ciężkości podczas przepływu ścieków z niewielką (9...12 m/min) prędkością.. Wadą piaskowników płaskich jest fakt zajmowania przez nie dużej powierzchni. Tej wady pozbawione są piaskowniki wirowe, działające na zasadzie hydrocyklonów (Rys. 1). Zbudowane są w postaci pionowej rury, do której w górnej części wtłaczane są ścieki na kierunku stycznej do ścianki rury. Nadaje to im szybki ruch wirowy. Siła odśrodkowa odrzuca cięższe zanieczyszczenia ku ściankom, po powierzchni których opadają do zbiornika zlokalizowanego u dołu urządzenia. Odpiaszczone ścieki opuszczają urządzenie umocowaną współśrodkowo rurą odlotową.Tłuszczowniki (Rys. 2) są to przepływowe osadniki służące do oddzielania zanieczyszczeń o gęstościach mniejszych od wody, co powoduje, że unoszą się na jej powierzchni. Tłuszczowniki mają postać basenu flotacyjnego. Ścieki przepływają przez basen ze zmniejszoną prędkością umożliwiającą wypłynięcie tłuszczu na powierzchnię cieczy. W celu ułatwienia wypływu wytwarza się w cieczy pęcherzyki powietrza, wdmuchując sprężone powietrze przez otwory w pobliżu dna tłuszczownika. Pęcherzyki powietrza unosząc się ku powierzchni porywają cząstki tłuszczu. Warstwa tłuszczów lub olejów zgarniana jest systemem przelewów lub czerpaków. Osadniki służą do usuwania ze ścieków zanieczyszczeń łatwo opadających. Oczyszczanie ścieków odbywa się wsposób ciągły z wykorzystaniem sił grawitacyjnych. Prędkość liniowa ścieków powinna wynosić do 0,01 m/s, przekrój strumienia ścieków powinien byś przeto odpowiednio duży w porównaniu z rurociągiem transportującym ścieki.. W osadnikach można oddzielić cząstki stałe o średnicy ponad 0,03 mm. Scieki oczyszczone w osadnikach mają wyraźnie zredukowaną wartość parametru BZT5. W osadnikach Imhoffa (dwukomorowych) poza rozdzieleniem osadów od ścieków następuje fermentacja z wydzieleniem metanu i dwutlenku węgla. Otrzymany w ten sposób gaz może służyć do celów opałowych (metan 65...70%. CO2 25...30%). Czas oraz intensywność fermentacji zależą od temperatury. W temperaturze 10...15 st. C całkowity rozkład osadu następuje po 2...4 miesiącach. Osadniki te redukują BZT5 o ok. 40%, a zawiesiny o ok. 70%



Rys. 2

1.3.2. Metody chemiczne

Do oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających chemiczne związki organiczne, metale ciężkie itp. stosuje się metody fizyko-chemiczne jak i chemiczne. Zalicza się do nich koagulację, neutralizację, ekstrakcję, sorpcję, elektrolizę i destylację. W zależności od składu ścieków można prowadzić oczyszczanie jedną lub kilkoma z podanych metod.

Koagulacja (Rys.1) - procesy koagulacji ścieków są podobne do zachodzących podczas oczyszczania wody. Polegają na łączeniu cząstek koloidowych w większe zespoły, w wyniku czego wytrąca się osad w postaci zwartego koagulatu. Czynnikiem powodującym koagulację może być dodatek elektrolitu, dodatek koloidu o przeciwnym znaku ładunku elektrycznego do ładunku cząstek koloidowych, dehydratacja zolu, odparowanie lub wymrażanie ośrodka dyspersyjnego, a także czasami ogrzewanie lub wytrząsanie zolu. Ciekawą grupą związków stosowanych jako koagulanty są polielektrolity. Należą do nich np. kopolimery kwasu akrylowego i jego pochodnych. W łańcuchu tego polimeru mogą występować boczne grupy jonotwórcze, takie jak -COOH, -COO-Me+, -NH2, -NR2, lub NR3+X-. Ich budowa powoduje powstawanie zespołu zjawisk elektrostatycznych na granicy cząsteczka - roztwór prowadzących do koagulacji cząstek koloidalnych i wytrącenia ich w postaci osadu. Dokładniejszy opis mechanizmu koagulacji można znaleźć w podręcznikach chemii fizycznej.

W procesie koagulacji uzyskuje się znaczny efekt oczyszczenia (redukcja BZT5 do 85% i zawiesin do 90%). Powstaje tu jednak duża ilość osadów. Metodę stosuje się najczęściej do oczyszczania ścieków przemysłu włókienniczego, garbarskiego i chemicznego.

Neutralizacja. Polega na zobojętnianiu ścieków o odczynie alkalicznym lub kwaśnym substancjami o odczynie przeciwnym. Do zobojętniania ścieków alkalicznych można używać kwaśnych gazów spalinowych, powstających np. z paliw zasiarczonych i zawierających dwutlenek węgla, tlenki siarki i azotu. Do neutralizacji ścieków kwaśnych używa się mleka wapiennego lub gazów odpadowych zawierających amoniak. Neutralizację można prowadzić następującymi metodami:

- mieszaniem ścieków kwaśnych z alkalicznymi,
- dodawaniem odpowiednich odczynników,
- przepuszczaniem ścieków kwaśnych przez złoża sporządzone np. z kamienia wapiennego i innych skał o podobnym odczynie (np. dolomitów).

1.3.3. Metody biologiczne

Wykorzystanie procesów biochemicznych i częściowo fizycznych do oczyszczania ścieków pozwala uzyskać dalsze obniżenie ładunku substancji organicznych. Stosuje się je zwykle jako kolejny stopień oczyszczania w przypadku, gdy metody zastosowane wcześniej nie zapewniają odpowiedniej klasy czystości wody zrzucanej do odbiorników. Oczyszczanie biologiczne przebiega zarówno w warunkach tlenowych, niedotlenionych jak i beztlenowych i polega na utlenianiu oraz mineralizacji związków organicznych zawartych w ściekach przy udziale mikro i makroorganizmów. Mikroorganizmy zużywają związki zawarte w ściekach jako pokarm i podstawę przemiany materii. Zasada oczyszczania jest taka sama, jak w przypadku naturalnego samooczyszczania się zbiorników wodnych. Różnica polega na stworzeniu optymalnych warunków przebiegu procesu (obecność tlenu, pożywki, mieszanie mechaniczne, temperatura, pH itp.), które zwiększają szybkość i skuteczność procesu. Metody biologiczne dzieli się na naturalne i sztuczne. Do naturalnych zlicza się metodę pól irygacyjnych i pól filtracyjnych. Do sztucznych zalicza się metodę złoża spłukiwanego i osadu czynnego.

We wszystkich metodach biologicznego oczyszczania ścieków zachodzą następujące procesy:

- **rozkład substancji organicznych** do CO_2, H_2O i NH_3

- **nitryfikacja**, czyli utlenienie NH_3 za pomocą bakterii *Nitrosomonas* do azotynów,

  a następnie za pomocą bakterii *Nitrobacter* do azotanów,

- **denitryfikacja**, czyli przemiana azotanów do postaci azotu gazowego - N_2

Można je przedstawić w postaci uproszczonych równań reakcji enzymatycznych:

Równanie bezpośredniego utleniania

$$C_xH_yO_z + (x + \frac{1}{4}y - \frac{1}{2}z)O_2 \xrightarrow{\text{enzymy}} xCO_2 + \frac{1}{2}y\,H_2O + E_1$$

gdzie $C_xH_yO_z$ jest zastępczą formułą zanieczyszczeń organicznych, a E_1 to efekt energetyczny reakcji

Równanie biosyntezy komórek (asymilacji)

$$n(C_xH_yO_z) + nNH_3 + n(x + \frac{1}{4}y - \frac{1}{2}z - 5)O_2 \xrightarrow{\text{enzymy}}$$
$$\rightarrow (C_5H_7O_2N)_n + n(x-5)CO_2 + \frac{n}{2}(y-4)H_2O + E_2$$

gdzie $(C_5H_7O_2N)n$ jest zastępczą formułą substancji komórkowej mikroorganizmów oczyszczających ścieki, a E_2 to efekt energetyczny reakcji.

Równanie oddychania podstawowego

$$(C_5H_7O_2N)_n + 5nO_2 \xrightarrow{\text{enzymy}} 5nCO_2 + 2nH_2O + nNH_3 + E_3$$

E_3 to efekt energetyczny reakcji.

Większość bakterii grupy heterotrofów posiada zdolność oddychania zarówno tlenowego jak i azotanowego. Są zatem tzw. względnymi beztlenowcami. W warunkach tlenowych jako końcowy akceptor elektronów wykorzystują tlen atmosferyczny, a w warunkach beztlenowych azotyny i azotany. Przykładowy przebieg denitryfikacji przedstawia w wielkim uproszczeniu następujące równanie:

$$2NO_3^- + 2H^+ + 5[H_2] \xrightarrow[\text{aeruginosa}]{\text{Pseudomonas}} N_2\uparrow + 6H_2O + 1121kJ$$

Reakcja biegnie z przeniesieniem 10 elektronów i jest reakcją denitryfikacji całkowitej, najbardziej pożądanej z punktu widzenia jakości operacji.

1.3.3. Metoda osadu czynnego

Oczyszczanie ścieków za pomocą osadu czynnego polega na wytworzeniu w objętości ścieków kłaczków o wymiarze 50 - 100 µm o bardzo silnie rozwiniętej powierzchni. Kłaczki zbudowane są z mineralnego jądra koloru brązowego lub beżowego, a na powierzchni w śluzowej otoczce zawierają liczne bakterie z grupy heterotrofów takich jak *Acinetebacterium, Pseudomonas, Zoogloea, Enterobactericeae, Aeromonas, Flavobacterium, Achromobacter i Micrococus. Zanieczyszczenia organiczne są absorbowane na powierzchni kłaczków i mineralizowane na* skutek procesów metabolizmu zachodzących w mikroorganizmach. Aby zapewnić prawidłowy przebieg procesu, kłaczki powinny być równomiernie unoszone w masie ścieków przepływającej przez komorę napowietrzania. Metoda osadu czynnego wymaga doprowadzenia tlenu jako substratu bioutleniania zanieczyszczeń organicznych. Aby zagwarantować bakteriom warunki tlenowe, stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach powinno wynosić > 0,5 mg/dm^3.

Proces ten może być również stosowany do usuwania ze ścieków amoniaku, siarkowodoru i innych gazów w nich rozpuszczonych. Aktywizują się wówczas bakterie z grupy autotrofów, takie jak *Nitrosomonas, Nitrosococcus i Nitrobacter oraz Beggiatoa, Thiotrix, Thioploca i Thiobacillus thioparus*.

Powstawanie osadu czynnego w komorze napowietrzania wymaga czasu. Aby czas ten skrócić, można stosować szczepienie osadu przez dodanie pewnej jego ilości ze ścieków wcześniej oczyszczonych. Stałe utrzymanie kłaczków w stanie zawieszonym wymaga intensywnego mieszania zawartości reaktora. Stosuje się różne metody od mieszania mechanicznego po dysze napowietrzające, które łączą w działaniu funkcję mieszadeł i aeratorów (turbin napowietrzających), a także jedne i drugie razem. Proces mieszania i napowietrzania jest energochłonny. Nowoczesne konstrukcje mieszadeł i aeratorów poprzez odpowiednie dobranie kształtów łopat i dysz zapewniają napowietrzanie tzw. drobnopęcherzykowe, co poprawia skuteczność operacji przy optymalnym zużyciu energii elektrycznej.

Po zakończeniu procesu napowietrzania ścieki kierowane są do osadnika wtórnego, gdzie następuje oddzielenie osadu czynnego od cieczy. Nadmiarowy osad poddawany jest odwodnieniu i suszeniu, ciecz zrzucana do odbiorników jakimi mogą być np. stawy rybne, a następnie odprowadzana do cieków naturalnych. Stawy rybne stanowią również element kontroli jakości odprowadzanej wody. Mogą być też traktowane jako zbiorniki buforowe w przypadku awarii urządzeń oczyszczających. Woda w stawach ulega dalszemu samooczyszczeniu. Zaletą oczyszczania za pomocą osadu czynnego jest duża skuteczność przy niewielkim zapotrzebowaniu na teren (BZT_5 i zawiesiny do 95%, bakterie chorobotwórcze do 98%). Wadą - wrażliwość mikroorganizmów na związki toksyczne i inne czynniki wpływające na ich rozwój.

Sztuczne złoża biologiczne

Sztuczne złoże biologiczne składa się z rusztu, na którym ułożona została warstwa kruszywa, koksu, żużla, tufów wulkanicznych, kamienia, gruzu ceglanego itp. Obecnie coraz częściej znajdują zastosowanie kształtki wykonane ze spienionych tworzyw sztucznych. Ich niewielka masa nasypowa umożliwia konstruowanie lżejszych obudów, również z tworzyw sztucznych. Od dołu, przez ruszt złoże jest napowietrzane sprężonym powietrzem, od góry zaś zraszane ściekami. Zraszanie realizowane jest systemem przelewów, zraszaczami rotacyjnymi, młynkami Segnera itp. Istotne jest równomierne rozrzucenie cieczy na całą powierzchnię złoża. Procesy zachodzące na powierzchni wypełnienia złoża są podobne do procesów na powierzchni gleby pól irygacyjnych. Tworzy się błona biologiczna, w skład której wchodzą mikroorganizmy roślinne i zwierzęce. Ich działanie polega na utlenieniu i mineralizacji substancji zawartych w ściekach. Złoże po zbudowaniu nie jest aktywne. Jego dojrzewanie trwa kilka tygodni. Złoża zraszane mają grubość 1,5...3 m. Swoją aktywność utrzymują do temperatury 6 st. C. Poniżej aktywność złoża zanika. Ich praca charakteryzuje się wysokim stopniem oczyszczania. BZT_5 do 95%, zawiesiny do 92%, bakterie chorobotwórcze do 95%. Wysoka skuteczność oczyszczania jest okupiona stosunkowo niewysoką wydajnością.

Złoża spłukiwane (wysokoobciążone). Są to złoża o podobnej budowie. Grubość warstwy wypełnienia wynosi 2...4 m. Ze względu na większe objętościowe obciążenie złoża mineralizacja zanieczyszczeń nie zachodzi na nich całkowicie. Powstają na nich duże ilości kłaczkowatej błony biologicznej, która jest częściowo unoszona przez odpływające ścieki. Nadają się do oczyszczania ścieków o niewielkim stężeniu. W przypadku ścieków stężonych należy stosować recyrkulację. Stopień oczyszczenia wynosi ok. 65% BZT_5.

Biomembranowe oczyszczanie ścieków.

Jest to jedna z metod oczyszczania, polegająca na zblokowaniu modułów ultrafiltracyjnych z reaktorem biologicznym osadu czynnego [10]. Mieszanina ścieków z osadem czynnym ulega w tym procesie zatężeniu, gdyż na zewnątrz odprowadzany jest permeat pozbawiony całkowicie zawiesin, a retentat zawracany jest w całości bądź w części do bioreaktora. Pozwala to na stosowanie o wiele większych stężeń osadu czynnego niż w klasycznym procesie. Prędkość odpływu ścieków oczyszczonych jest stała i zależy od wydajności modułów ultrafiltracyjnych. Niezbędne jest zatem stosowanie zbiorników buforujących okresowe (dzień - noc) wahania dopływu ścieków.

Technika ultrafiltracyjna wymaga stosowania urządzeń ciśnieniowych, niezbędny jest szybki przepływ oczyszczanych ścieków stycznie do powierzchni membrany. Pojawiają się problemy związane z tzw. polaryzacją stężeniową membran. Moduły muszą być okresowo myte, lub w przypadku utraty właściwości - wymieniane. W powiązaniu z technikami odwróconej osmozy ze ścieków daje się usuwać również sole mineralne.

Roślinne oczyszczalnie ścieków

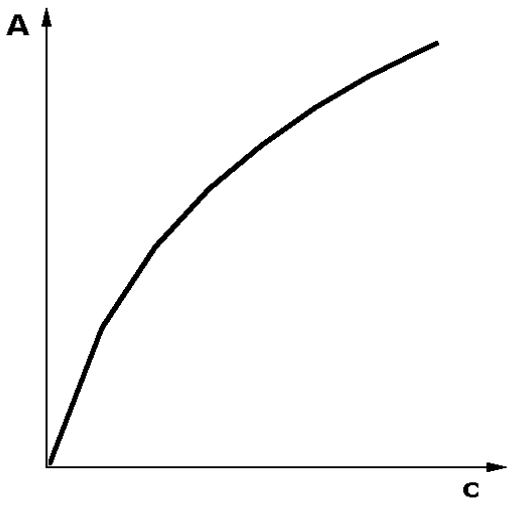
W ostatnich latach jako alternatywa dla małych "technicznych" oczyszczalni ścieków, szczególnie dla jednego lub grupy budynków, pojawiły się oczyszczalnie ścieków z wykorzystaniem roślin. Jest to stosunkowo młoda technologia. Pierwsza tego typu oczyszczalnia powstała w latach pięćdziesiątych XX wieku w Izraelu, a w Europie pierwsze prace badawcze zostały podjęte równolegle w Instytucie Limnologii Maxa Planka w Plon oraz R. w Instytucie Gleboznawstwa Uniwersytetu w Getyndze w latach sześćdziesiątych XX wieku.

1.3.4. Metody fizykochemiczne

Typowy proces oczyszczania ścieków składa się - na ogół - z czterech stopni oczyszczania: mechanicznego, biologicznego, usuwania związków biogennych i tzw. odnowy wody. Złoże spłukiwane może stanowić - obok instalacji osadu czynnego - drugi stopień oczyszczania.

Pomimo stosowania oczyszczania wielostopniowego w ściekach mogą pozostać jednak pewne zanieczyszczenia nie ulagające rozkładowi. Te substancje zwykło się określać nazwą związków refrakcyjnych. Usuwanie ich odbywa się metodami innymi niż biologiczne, np. przez sorpcję na węglu aktywowanym. Jest to skuteczna, ale jednocześnie bardzo droga metoda. Pewnego rodzaju rozwiązaniem mogą być próby uzyskiwania szczepów bakteryjnych działających selektywnie na konkretny związek chemiczny. Pozwala to na rozkład tych substancji w specjalnie prowadzonych procesach z mikroorganizmami immobilizowanymi na nośniku, np. piance poliuretanowej. Te same szczepy można stosować do regeneracji węgla aktywowanego, co pozwoli na wielokrotne jego użycie.

Sorpcja na węglu aktywowanym



Pochłanianie zanieczyszczeń na powierzchni sorbenta, jakim jest n.p. węgiel aktywowany, nazywamy adsorpcją. Jest to typowy proces pomiędzy fazą ciekłą i stałą doprowadzony do stanu równowagi. Matematycznym i graficznym wyrazem tego jest równanie i wykres tzw. izotermy adsorpcji

$$A = K c^{n}$$

gdzie: A - ilość pochłoniętej substancji na jednostkę adsorbenta, c - równowagowe stężenie adsorbowanej substancji w roztworze, K i n - są to współczynniki określone na drodze doświadczalnej. Wielkość ta jest zależna od rodzaju sorbenta, jakości i stężenizanieczyszczeń w ściekach i temperatury procesu.

Stężenie równowagowe należy pojmować jako takie, w którym szybkość adsorpcji jest równa szybkości desorpcji z powierzchni sorbenta. Ten prosty opis może służyć do charakteryzowania zjawisk tzw. adsorpcji monomolekularnej, tj. odpowiadającej teorii Freundlicha.

Więcej na temat oczyszczaniu wody metodą sorpcji można poczytać w materiałach: http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1993/Debowski_3-1993.pdf.

1.3.5. Przykłady rozwiązań oczyszczalni ścieków

Opisane powyżej metody znajdują zastosowanie w nowoczesnych technologicznie instalacjach oczyszczania ścieków, których przykładem może być oczyszczalnia typu "Bioset". Praca instalacji (rys.3.) polega na separacji zanieczyszczeń mechanicznych na gęstej kracie samoczyszczącej z możliwością prasowania wychwyconych odpadów, sedymentacji łatwo odpadających zanieczyszczeń w piaskowniku pionowym, a następnie w separatorze piasku.

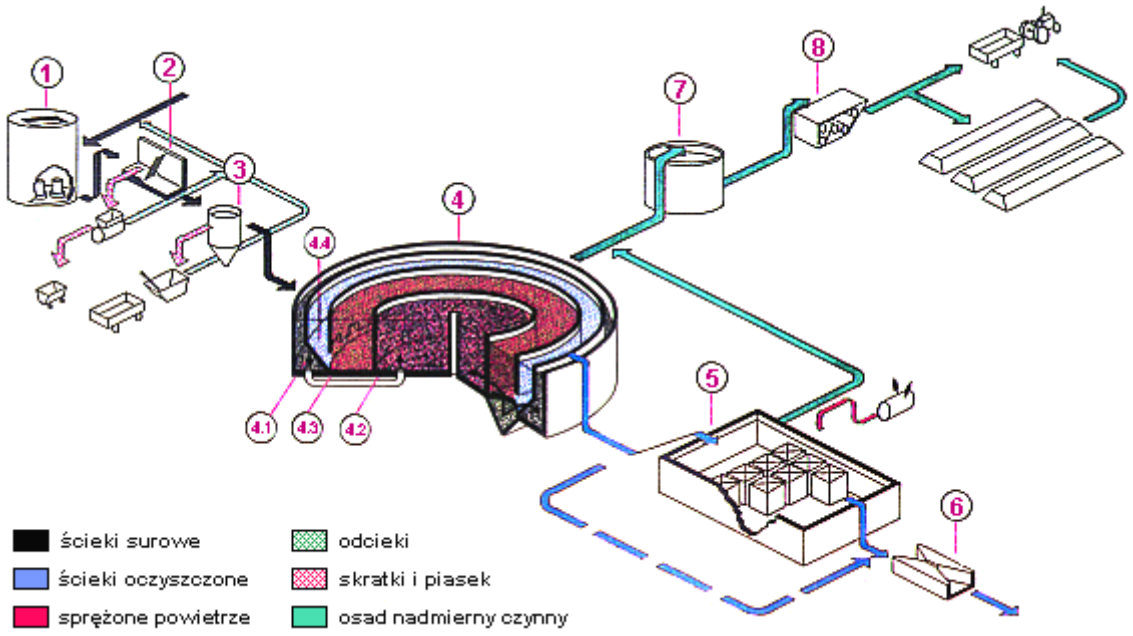
Kolejną operacją jest wielofazowe oczyszczanie metodą osadu czynnego w systemie jednoosadowym, komór obiegowych z recyrkulacją wewnętrzną (redukcja związków biogennych na drodze biologicznej, bez stosowania reagentów chemicznych). Duża głębokość komór (6,5 m), powierzchniowy sposób napowietrzania z intensywnym mieszaniem powodują, że ścieki przechodzą przez strefy o różnym potencjale oksydo-redukcyjnym i podlegają naprzemiennie procesom biologicznej defosfatacji, nitryfikacji i denirtyfikacji. Następnie prowadzona jest sedymentacja końcowa i dwustopniowe zagęszczanie osadu z recyrkulacją wewnętrzną - samoczynną z osadnika oraz wymuszoną za pomocą pomp zatapialnych z głębokich lejów osadowych. Odwadnianie osadu przebiega w sposób naturalny w lagunach trzcinowych lub mechaniczne.

Większość procesów oczyszczania biologicznego prowadzona jest w jednym, wielofunkcyjnym zbiorniku żelbetowym (4) o średnicy od 12 do 48 metrów i głębokości czynnej 6,5 m. Całość wyposażenia zanurzonego na stałe pod zwierciadłem cieczy wykonana jest z materiałów nie korodujących (przede wszystkim tworzywa sztuczne, a elementy złączne z nie korodującej stali jakościowej). Elementy ponad zwierciadłem ścieków wykonane są ze stali o zwykłej jakości i zabezpieczane farbami o odpowiedniej odporności.

Instalacja umożliwia również chemiczne strącanie nadwyżki fosforu w przypadku nietypowych proporcji związków węgla do fosforu, higienizację odwodnionego osadu za pomocą wapna oraz biologiczną przeróbkę odwodnionego osadu na biohumus z wykorzystaniem dżdżownic. Możliwe jest również prowadzenie dezynfekcji w przypadku wykorzystania ścieków oczyszczonych jako źródła wody.

W instalacji można uzyskać następującą skuteczność oczyszczania: Tabela 1.

Redukcja [%]				
BZT_5	ChZT	Zawiesina	Fosfor ogólny	Azot ogólny
95-99	90-93	93-95	80-95	90-95



Rys 3.

Oczyszczalnia jest sterowania systemem komputerowym z prowadzeniem wielu pomiarów i optymalizacją procesu. Przy przepustowości kilkunastu tysięcy m^3/dobę wymaga zatrudnienia około 10 osób przy pracy ciągłej, trzyzmianowej.

Usunięcie 1 kg ładunku BZT_5 ze ścieków komunalnych pochłania 1,9 - 2,5 kWh (w przeliczeniu na działanie całej oczyszczalni), natomiast oczyszczenie 1 m^3 ścieków około 0,35 - 0,45 kWh przy BZT_5 ścieków surowych przy 300 mg O_2/dm^3.

Przykładem innego rozwiązania jest urządzenie typu BIOSTYRR®. Jest to proces biologicznego oczyszczania ścieków działający na zasadzie złoża biologicznego. Kultury bakterii, które rozkładają zanieczyszczenia zawarte w ściekach osiadają na granulowanym wypełnieniu z polistyrenu. Oczyszczalnie są zaprojektowane jako złoża o przepływie z dołu do góry ze strefą niedotlenioną przy dnie i strefą tlenową na górze złoża. Ścieki są recyrkulowane ponad złożem. Specyfika metody polega na:

- Trzech procesach prowadzonych w jednym zbiorniku, tzn. nie ma osadnika wtórnego

- Wysokiej efektywności procesu

- Zwartej budowie urządzenia i małym zapotrzebowaniu terenu

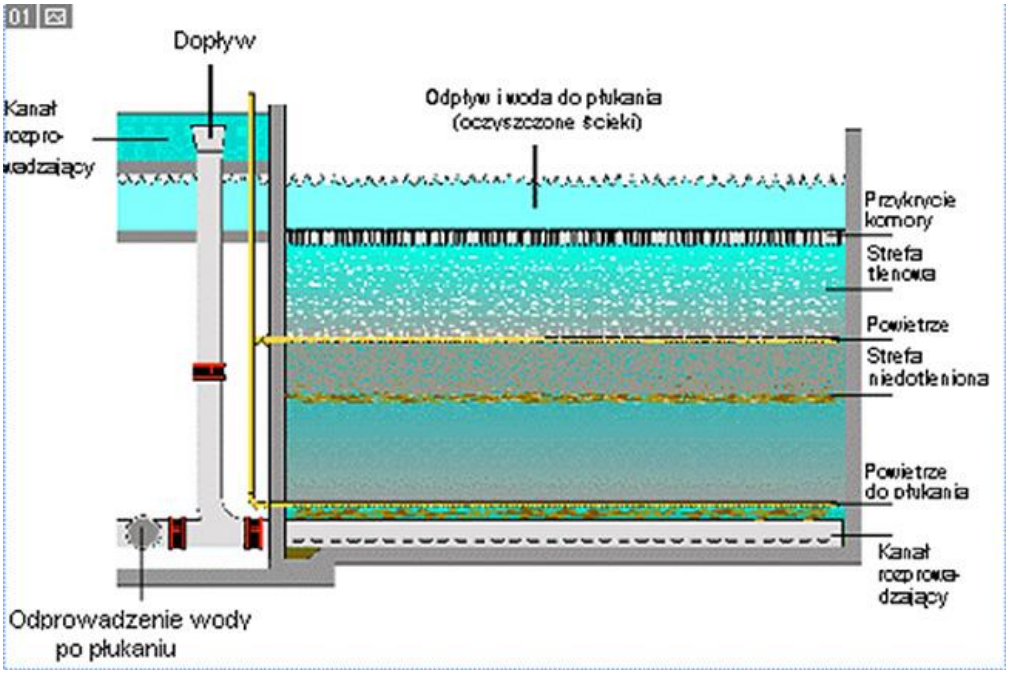
- Możliwości instalowania na istniejących oczyszczalniach

- Małej wrażliwości na temperaturę

- Braku uciążliwych zapachów, ponieważ na powierzchni złoża są tylko ścieki oczyszczone nasycone tlenem

W oczyszczalni systemu BIOSTYRR® usuwanych jest wiele zanieczyszczeń organicznych i związków biogennych, np. azot. Osad i małe cząsteczki zawiesiny są zatrzymywane na filtrze. Wszystkie te procesy zachodzą w jednym niewielkim zbiorniku - nazywanym komorą. Oznacza to, że oczyszczalnia BIOSTYRR wymaga bardzo mało miejsca w porównaniu z konwencjonalnymi oczyszczalniami.

System BIOSTYRR® daje dużą swobodę wyboru procesu. Urządzenie może pracować jako złoże z usuwaniem tylko związków organicznych lub jako złoże nitryfikacyjne i/lub denitryfikacyjne z recyrkulacją lub bez niej. Konfiguracja jest uzależniona od wymaganej jakości ścieków oczyszczonych. Jeżeli wymagane jest usuwanie azotu ogólnego, system BIOSTYRR® może być zaprojektowany do łącznego prowadzenia nitryfikacji/denitryfikacji lub też denitryfikacja może być prowadzona na osobnym złożu.



Opis procesu BIOSTYRR®

Zasada działania systemu jest następująca: ścieki są pompowane do kanału rozdzielającego, skąd są doprowadzane na dno komory. Następnie ścieki przepływają do góry przez złoże. Najpierw przez strefę niedotlenioną, gdzie zachodzi zarówno denitryfikacja, jak i filtracja, tzn. zatrzymywanie zawiesin na materiale wypełniającym złoże. Kiedy ścieki przepływają przez napowietrzaną strefę tlenową, amoniak jest przekształcany w azotyny, a potem w azotany w wyniku procesu nitryfikacji. Ścieki zawierające azotany są recyrkulowane i mieszane ze ściekami surowymi. Mieszanina tych ścieków jest następnie zawracana do dołu komory złoża. Przemiany azotanów wymagają obecności związków węgla w strefie niedotlenionej. Znaczna część związków węgla znajdujących się w ściekach surowych jest usuwana wraz z osadem już podczas ich mechanicznego oczyszczania. Dlatego, może wystąpić konieczność dodawania źródła węgla w postaci etanolu lub metanolu. W tym samym czasie, kiedy nitryfikacja zachodzi w strefie tlenowej, w strefie niedotlenionej zachodzi proces denitryfikacji. Dzięki recyrkulacji ścieków azotany ze strefy tlenowej są redukowane do azotu gazowego w strefie niedotlenionej. Kiedy ścieki przepływają przez materiał wypełniający złoże, zatrzymywana jest zawiesina powodując stopniowe zatykanie złoża. Żeby poruszyć zatrzymany osad i usunąć go, złoże jest przepłukiwane w odwrotnym kierunku przy pomocy ścieków i powietrza. Usunięty osad może być skierowany ponownie do części mechaniczno-chemicznej oczyszczalni i oddzielony wraz z osadem wstępnym.

Jak działa największa w Polsce oczyszczalnia ścieków "Czajka" w Warszawie można się dowiedzieć pod linkiem: https://www.mpwik.com.pl/download.php?id=813

2. Część doświadczalna

Reaktor osadu czynnego zespolony ze złożem spłukiwanym, oznaczony Nr 1

Reaktor osadu czynnego typu *airlift*, oznaczony jako Nr 2

Reaktory Nr 1 i Nr 2 połączone ze sobą

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z operacją oczyszczania ścieków na wysokoobciążonym złożu spłukiwanym zespolonym z reaktorem osadu czynnego. Oczyszczane będą ścieki mleczarskie. Ścieki mleczarskie zawierają zanieczyszczenia organiczne, a mianowicie w różnym stosunku kazeinę i inne białka, laktozę (cukier mlekowy) oraz tłuszcze.

Jednym z możliwych składów ścieków oczyszczanych w ćwiczeniu jest wodny roztwór mleka, lub wodny roztwór serwatki (cieczy powstającej przy produkcji sera w mleczarniach), a więc imitujące składem ścieki mleczarskie. Należy zaznaczyć, że generalnie w mleczarniach serwatka powinna być przerabiana np. na koncentraty paszowe, a pewne jej ilości trafiające do ścieków mogą pochodzić tylko z sytuacji awaryjnych oraz wód używanych do mycia naczyń, aparatów, zbiorników i rurociągów pracujących w zakładzie.

Przeciętny skład chemiczny serwatki ilustruje Tabela 2, z której treści tabeli wynika, że skład serwatki zależy m. in. od metody koagulacji białka.

Tabela 2

Składniki	**Serwatka**		
[w %]	**podpuszczkowa**	**kwasowa**	**kazeinowa**
Sucha masa	7,3	7,3	4,5-6,4
Tłuszcz	0,4	0,4	0,02-0,05
Białko	1,1	1,0	0,4-0,6
Laktoza	5,0	4,2	4,0-5,0
Popiół	0,6	0,8	0,4-0,6

Przykładowy skład ścieków z mycia rurociągów do transportu mleka.

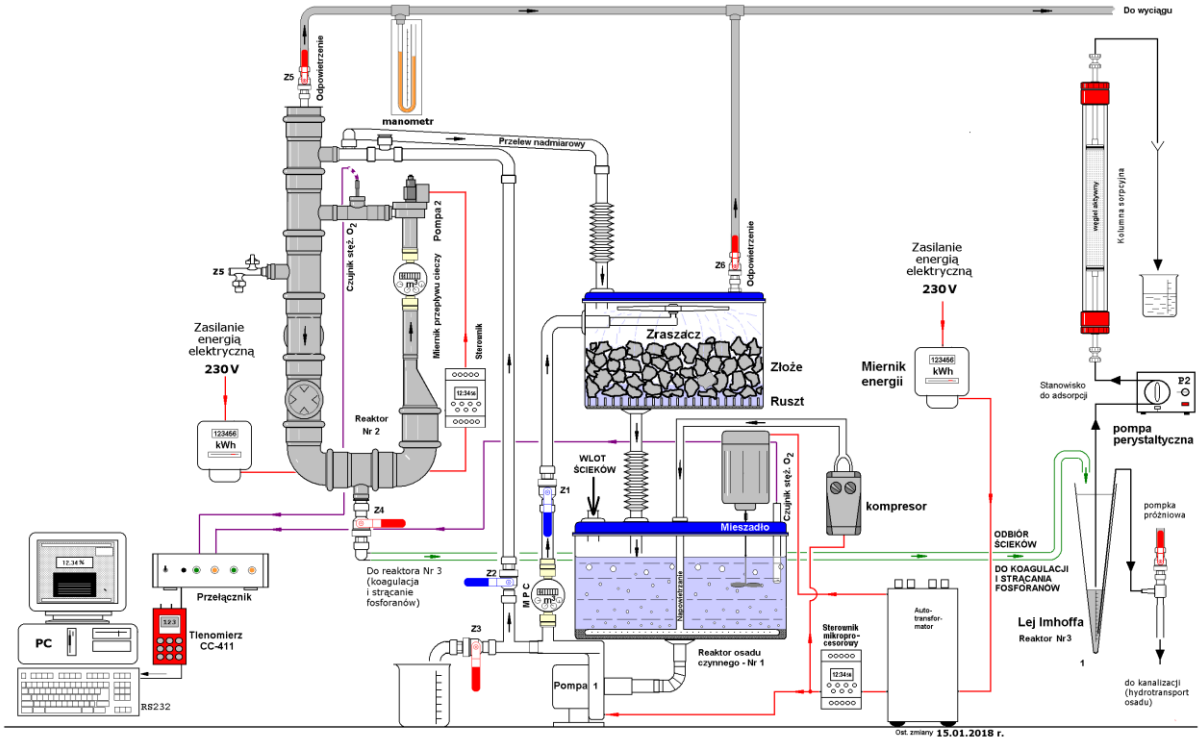
Oznaczenie	**Wartość**
pH	9.6
Utlenialność [mg O_2 / dm^3]	290
ChZT [mg O_2 / dm^3]	1200
BZT_5 [mg O_2 / dm^3]	515
Ekstrakt eterowy [mg / dm^3]	160
Zawiesiny [mg / dm^3]	480

Przykładowy skład mleka UHT

Oznaczenie	**Udział**
Laktoza	4.7%
Tłuszcze	~3.2%
Białka	~3%
Sole mineralne	0.8%
Woda	do 100%

W ćwiczeniu będzie oczyszczany wodny roztwór mleka tłustego imitujący wody popłuczynowe z mycia aparatury mleczarskiej.

2.1 Opis aparatury



(plik ze schematem aparatury w wysokiej rozdzielczości dostępny jest na platformie Kampus)

Aparatura składa się z dwóch bioreaktorów - Nr 1, w skład którego wchodzi złoże zraszane znajdujące się w pojemniku (wymiary złoża: 0,25 m x 0,35 x 0,1 m). Nad złożem jest umieszczony rotacyjny zraszacz. Materiałem wypełniającym złoża jest koks (właściwą nazwą jest "koksik", w odróżnieniu od koksu hutniczego) o granulacji 20 - 50 mm. Koks jest substancją porowatą, co zwiększa powierzchnię, na której rozwija się błona biologiczna. Poniżej pojemnika ze złożem jest umieszczony zbiornik, który pełni funkcję bioreaktora osadu czynnego. Zawartość zbiornika jest mieszana za pomocą mieszadła napędzanego silnikiem elektrycznym. Intensywność mieszania można regulować za pomocą odpowiedniej sekcji transformatora. Na dnie zbiornika umieszczony jest system perforowanych rur, przez które płynie powietrze natleniające ścieki. Mała średnica otworów pozwala (w założeniu) uzyskać natlenianie drobnopęcherzykowe. Tlen z powietrza jest głównym substratem bioreakcji zachodzących w aerobowych procesach oczyszczania ścieków.

Z lewej znajduje się cyrkulacyjny reaktor Nr 2. Wewnątrz reaktora znajdują się ścieki oczyszczane metodą beztlenową.

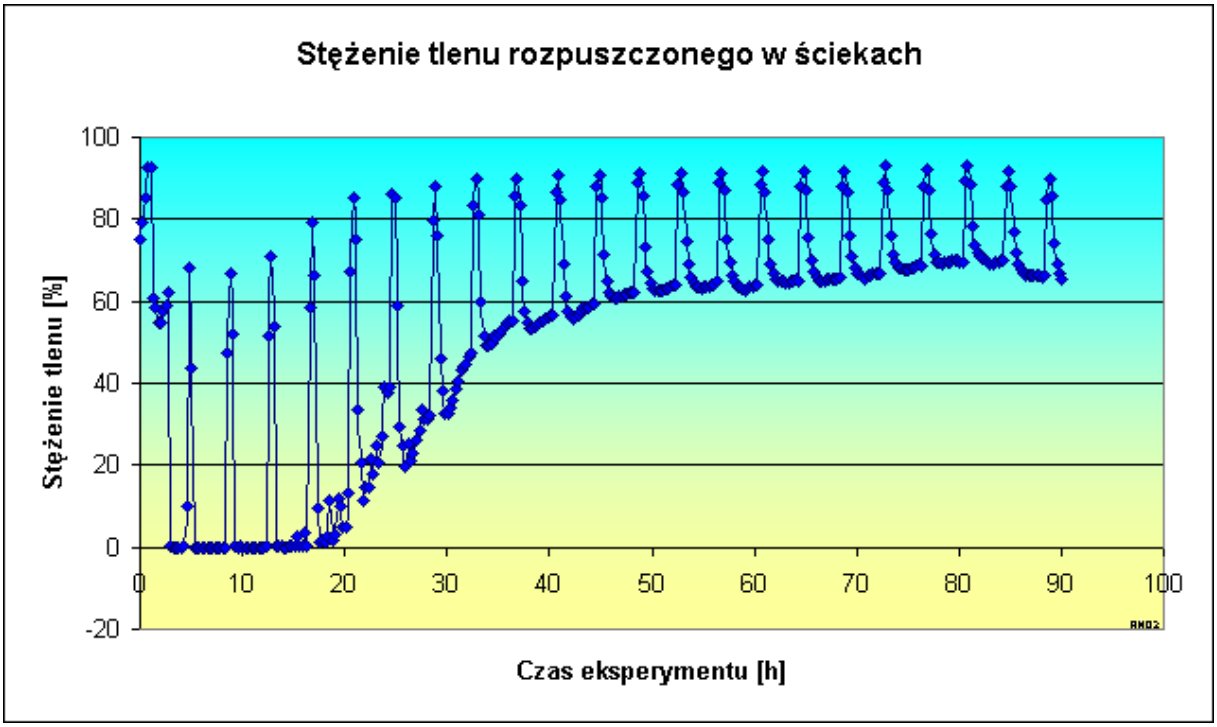
Po prawej znajduje się stanowisko koagulacji ścieków i chemicznego strącania fosforanów.

Powyżej - kolumna sorpcyjna umożliwiająca usuwanie ze ścieków m.in. związków refrakcyjnych, siarkowodoru, substancji barwnych itp. Kolumna o pojemności ok. 0,8 l i wysokości ok. 0,75 m wypełniona jest węglem aktywnym SAR-1A zawierającym srebro w ilości ok. 0,3% jako substancję bakteriostatyczną.

Pomiary stężenia tlenu w funkcji czasu pozwalają ocenić postęp reakcji zachodzących w oczyszczalni. Czujniki połączone przez sekwencyjny przełącznik współpracują z mikrokomputerowym

pH/tlenomierzem typu CC-411 z komputerem PC. Zestaw pomiarowy pozwala na samoczynną rejestrację wyników pomiarów stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze Nr 1 i Nr 2 i następnie ich graficzną prezentację w postaci krzywych w układzie współrzędnych prostokątnych.

Typową krzywą zależności stężenia tlenu rozpuszczonego w funkcji czasu trwania eksperymentu Można obejrzeć poniżej:



Zbiornik osadu czynnego jest wyposażony w skalę objętości oraz zawór Z3 służący do pobierania próbek analitycznych. W otwór w dnie zbiornika został wmontowany elastyczny króciec ssawny zasilający pompę Nr 1. Wyjście pompy połączono z przepływomierzem cieczy, skąd przez zawór Z1 ścieki są kierowane rurą do zraszacza, który rozbija strumień cieczy na drobne krople, a te opadając na powierzchnię złoża równomiernie je zraszają.

Dodatkowo do wyjścia pompy Nr 1 dołączony jest bocznik zamknięty zaworem Z2, który umozliwia przepompowanie części ścieków oczyszczonych w warunkach tlenowych do reaktora Nr 2. Końcówka bocznika wyposażona jest w przelew nadmiarowy, który uniemożliwia przepełnienie reaktora Nr 2. Nadmiar pompowanych ścieków powraca do pojemnika złoża zraszanego, a następnie spływa do reaktora osadu czynnego.

Pompę Nr 1 napędza silnik elektryczny zasilany przez transformator regulacyjny włączany i wyłączany programowanym sterownikiem mikrokoprocesorowym. Pomiar ilości energii zużytej do napędu silników pompy, mieszadła i kompresora powietrza - a w efekcie do oczyszczania ścieków - umożliwia odpowiedni miernik Nr 1 (popularnie zwany "licznikiem kilowatogodzin prądu jednofazowego").

Konstrukcja reaktora Nr 2 umożliwia prowadzenie reakcji oczyszczania ścieków w warunkach tlenowych i beztlenowych, we współprądzie i w przeciwprądzie. Cyrkulację mozna wymuszać przepływem powietrza (pompa Cotrella) lub pompą wirnikową - pompa Nr 2 - umieszczoną na górze po prawej stronie reaktora.

W obecnej konfiguracji wykorzystywany jest wyłącznie jako reaktor pracujący w warunkach beztlenowych, a cyrkulację wymusza praca pompy nr 2.

Pompę Nr 2 napędza silnik elektryczny zasilany przez regulator napięcia, włączany i wyłączany oddzielnym, programowanym sterownikiem mikrokoprocesorowym. Energia zużyta do napędu silnika pompy mierzona jest licznikiem Nr 2. W rurociag cyrkulacyjny wbudowano miernik przepływu cieczy.

Reaktor Nr 2 wyposażony jest w czujnik tlenu rozpuszczonego połączony przez przełącznik sekwencyjny z tlenomierzem i komputerem PC. Posiada króćce do załadunku reagentów i pobierania próbek do analiz - króciec z zaworem Z5 (króciec górny połączony jest rurociągiem z reaktorem Nr 1), króćce rewizyjne oraz zawór Nr 4 do opróżniania / przesyłania ścieków. Otwarcie zaworu Nr 4 umożliwia przepływ ścieków po drugim - beztlenowym - cyklu oczyszczania rurociągiem do leja Imhoffa. W leju Imhoffa prowadzona jest koagulacja oraz reakcje strącania fosforanów. Sklarowaną ciecz pompuje się z leja do kolumny z węglem aktywnym, gdzie zachodzi sorpcja.

Zestaw ćwiczeniowy wyposażony został w Fotometr PF-12 i programowalny termostat NANOCOLOR® Vario 3 do analizy ChZT metodą chromianową.

2.2 Zasada działania instalacji

Oczyszczanie ścieków na złożach biologicznych jest naśladownictwem oczyszczania na gruntach naturalnych. Są to procesy aerobowe, czyli zachodzące z pełnym dostępem tlenu z powietrza. W biologicznym oczyszczaniu ścieków główną rolę odgrywają mikroorganizmy takie jak: bakterie, grzyby, pleśnie, glony i pierwotniaki. W złożach są one przyczepione do materiału wypełniającego, tworząc aktywną błonę biologiczną. Proces tlenowego rozkładu zanieczyszczeń przedstawia się zwykle w postaci uogólnionych reakcji utleniania, asymilacji i autooksydacji substancji komórkowej.

Powierzchnia wypełnienia złoża jest pokryta błoną biologiczną, utworzoną na bazie handlowego produktu służącego do biologicznego oczyszczania ścieków w oczyszczalniach przydomowych. W zbiorniku ścieków znajduje się pewna objętość wcześniej oczyszczonych ścieków.

Powierzchnia i objętość złoża, wydajność pompy użytej w zestawie, a także czas trwania zajęć powodują, że złoże musi pracować jako bardzo silnie obciążone [2]. Zastosowano więc cyrkulację ścieków w celu zintensyfikowania oczyszczania, w odróżnieniu od "prawdziwych" oczyszczalni , w których przepływ ścieków przez złoże następuje - na ogół - tylko raz. Oprócz kontaktu z błoną biologiczną ścieki ulegają zetknięciu z otaczającym powietrzem powodującym ich dodatkowe natlenienie. Proces ten jest intensyfikowany rozwinięciem powierzchni kontaktu międzyfazowego ciecz - gaz przez rozbicie strumienia na drobne krople w zraszaczu i na wypływie ze złoża. Oczyszczalnia pracuje nieprzerwanie przez cały semestr, a nie tylko w czasie zajęć.

Istnieje również możliwość oczyszczania ścieków z wyłącznym wykorzystaniem zbiornika z osadem czynnym. W tym przypadku nie uruchamia się pompy tłoczącej ścieki na złoże, a reakcje zachodzą w osadzie. Osad czynny powstaje z cząstek błony biologicznej wypłukiwanych wcześniej z powierzchni wypełnienia złoża. Aby zwiększyć aktywność osadu poprzez zapobieganie jego sedymentacji, miesza się intensywnie zawartość reaktora. Tlen dostarczany jest wówczas do środowiska reakcji wyłącznie

przez napowietrzenie za pomocą kompresora i perforowanych rur zanurzonych w ściekach. Operacja trwa kilkadziesiąt godzin.

Programując w odpowiedni sposób sterownik mikroprocesorowy można uzyskać naprzemienne cykle aerobowe i anaerobowe wymuszając reakcje utleniania, nitryfikacji i denitryfikacji. W warunkach beztlenowych nastepuje również rozkład związków siarki z wydzieleniem H_2S (zapach wyraźnie wyczuwalny po pierwszym cyklu beztlenowym). Można także wyłączyć kompresor i prowadzić oczyszczanie w warunkach anaerobowych.

W obecnej konfiguracji reaktor Nr 1 pracuje wyłącznie w warunkach tlenowych.

2.3 Przebieg ćwiczenia

Do zadań studentów należy:

1. Przesłanie rurociągiem określonej objętości ścieków oczyszczonych w poprzednich cyklach (tlenowym i beztlenowym) z reaktora Nr 2 do leja Imhoffa w celu ich koagulacji chemicznej i chemicznego strącenia fosforanów, a także usunięcia z reaktora Nr 2 ok 2 dm3 ścieków, aby zwolnić część objętości reaktora w celu...

2. Przepompowania takiej samej objętości ścieków z reaktora Nr 1 do reaktora Nr 2 i przeprowadzenia denitryfikacji,

3. Wprowadzenie takiej samej objętości nowych ścieków do reaktora Nr 1 (skład poda asystent) i oznaczanie ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu [2]) na początku i w czasie trwania procesu oczyszczania.

4. Odczytywanie stanu mierników zużycia energii elektrycznej; Odczytywanie stanu przepływomierzy w reaktorach Nr 1 i Nr 2 w chwili poboru próbek do analizy ChZT; Wprowadzanie tych wartości do arkusza Excel w funkcji czasu. Wpisu należy dokonać bezposrednio po odczycie. Wprowadzone wartości posłużą do wyliczenia bilansu hydraulicznego i energetycznego procesu oczyszczania. Czas jest odmierzany zegarem systemowym komputera.

5. Wykonywanie analiz na zawartość azotynów, azotanów i fosforanów w ściekach na kolejnych etapach oczyszczania. Szczegółowych instrukcji udzieli na bieżąco asystent.

6. W odpowiednim momencie wskazanym przez asystenta uruchomienie operacji sorpcji na węglu aktywnym w celu usunięcia ze ścieków m.in. związków refrakcyjnych.

7. Przedstawienie wyników analiz chemicznych w postaci graficznej (wykresy liniowe w funkcji czasu - zadanie domowe) i ich porównanie z przebiegiem krzywej tlenowej. Pozwoli to na wyciągnięcie wniosków o jakości pracy oczyszczalni.

I. Pobieranie ścieków po reakcjach tlenowych i beztlenowych z reaktora Nr 2 i uzupełnienie wolnej objętości w reaktorze Nr 2 ściekami po reakcjach tlenowych z reaktora Nr 1

Pod końcem rury spustowej reaktora 2 (znajduje się obok leja Imhoffa po prawej stronie aparatury) umieścić lej Imhoffa i otwierając zawór **Z4** pobrać 1 dm^3 ścieków. Z powodu intensywnego zapachu siarkowodoru lej przykryć. Następnie po przemieszczeniu leja na bok do plastykowego naczynia odebrać ok. 2,1 dm^3 ścieków. Postawić pod wyciągiem, a po opadnięciu osadu pobrać ok. 100 cm^3 cieczy jako próbkę do analizy na zawartość jonów PO_4^{3-} przed strącaniem i koagulacją, a także NO^{3-} w ściekach po denitryfikacji. Pozostałą objętość po zajęciach wylać do zlewu spłukując obficie wodą.
Następnie otworzyć zawór **Z2**. Jeśli operowanie zaworami zachodzi w czasie zraszania złoża (pompa 1 pracuje, zraszacz złoża obraca się, świecą się niebieskie diody sygnalizacyjne) odczekać, aż z końca rury przelewu nadmiarowego na złoże zacznie wypływać strumień ścieków (widać to w lewym, tylnum rogu pojemnika). Zamknąć zawór **Z2**.
Jeśli operowanie zaworami zachodzi w czasie, kiedy złoże nie jest zraszane, dla przyspieszenia operacji można dodatkowo zamknąc zawór **Z1** i przyciskiem "Pompa 1 - ręczne sterowanie" uruchomić pompę 1. Zwolnić przycisk, kiedy z końca rury przelewu nadmiarowego na złoże zacznie wypływać strumień ścieków.
Przestawić zawory **Z1 i Z2** do pozycji wyjściowych - **Z1** - otwarty, **Z2** - zamknięty.

II. Przygotowanie części ścieków do chemicznego strącania jonów PO_4^{3-} i koagulacji chemicznej. Analizy towarzyszące.

Pobraną wg pkt I próbkę o objętości 100 cm^3 przesączyć.

Analiza #1 - oznaczanie fosforanów przed strącaniem

Do kuwety w kolorymetrze odpipetować 3 cm^3 przesączu jako roztwór odniesienia, w gnieździe filtrów umieścić filtr interferencyjny 400 nm, zablokować dopływ światła do układu pomiarowego przyciskiem **"Dark"** (z lewej strony przyrządu), potencjometrem "ZERO" ustawić wskazania multimetru na wartość zerową transmitancji. Następnie zwolnić przycisk **"Dark"** i pokręcając potencjometrem "%" ustawić wartość 100% transmitancji na wyświetlaczu multimetru.
Do kuwety z roztworem odniesienia odpipetować **360 µl** odczynnika Aquamerck® Phosphat Reagent, zamieszać bagietką i odczytać wynik.
Niewykorzystaną objętość przesączu odstawić na półkę w celu późniejszego wykanania analizy na zawartość jonów NO_3^- w ściekach po denitryfikacji.

III. Strącanie jonów fosforanowych i koagulacja chemiczna ścieków

Do ścieków w leju Imhoffa dodać dodać 5 cm^3 roztworu koagulanta chemicznego (10% roztwór $Al_2(SO_4)_3$) celem

strącenia fosforanów i koagulacji zawiesin.
Ścieki zamieszać, przykryć i pozostawić do opadnięcia osadów.

Siarczan glinowy reaguje z jonami fosforanowymi tworząc nierozpuszczalny fosforam glinu. W wyniku hydrolizy części soli powstaje nierozpuszczalny wodorotlenek glinu $Al(OH)_3$, który tworzy dodatnio naładowane połączenia (hydrokompleksy) skutecznie destabilizujące koloidy obecne w oczyszczanych ściekach.

IV. Sorpcja

Po opadnięciu osadów w leju Imhoffa umieścić końcówkę przewodu ssącego na głębokości 1 - 2 cm powyżej górnej granicy osadu. Uruchomić pompę perystaltyczną i ustawić szybkość tłoczenia wg wskazówek asystenta. Pod wylot przewodu odprowadzającego ścieki po sorpcji podstawić odbieralnik - zlewkę o objętości 500 cm^3. Co pewien czas obserwować objętość cieczy w odbieralniku, czy się nie przelewa. Gdy objętość odebranej cieczy wyniesie ok. 500 cm^3, odebrać pozostałą liość ścieków do drugiej zlewki o pojemności ok. 500 cm^3. Gdy cała objętość ścieków zostanie przetłoczona, zatrzymać pompę perystaltyczną. Z uzyskanej próbki wykonać analizę ChZT wg przepisu analitycznego bez stosowania rozcieńczenia wstępnego - metoda 022. Usunąć osad z leja Imhoffa stosując końcówkę ssacą wodnej pompki próżniowej. Lej przepłukac kilkakrotnie ciepłą wodą, oczyścić ścianki, zawiesinę odessać podobnie jak osad.
Z danych o parametrze ChZT oznaczonym dla ostatniej próby po oczyszczaniu biologicznym uzyskanych przez ćwiczących w poprzednim tygodniu i danych uzyskanych z analizy obliczyć % zmniejszenie parametru ChZT w operacji adsorpcji na węglu aktywowanym i całkowite zmniejszenie dla oczyszczalni (dla wszystkich etapów łącznie).

Analiza #2 (fosforany)

Ze zlewki 500 ml z oczyszczonymi ściekami pobrać ok. 50 ml cieczy. Dalej postępować podobnie jak w czasie **analizy #1**
Ciecze z kuwet wylać ostrożnie (związki szkodliwe) do zbiornika na odpady analityczne. Kuwety przemyć kilkakrotnie wodą destylowaną i postawić do góry dnem na bibule.
Wyłączyć kolorymetr.

V. Przygotowanie nowej porcji ścieków do oczyszczania

Do naczynia o objętości 2500 cm^3 wlać 50 - 300 cm^3 mleka (objętość poda asystent) i uzupełnić wodą z kranu do objętości równej objętości ścieków odebranych uprzednio z reaktora Nr 2. Powstały roztwór wlać do dolnego zbiornika reaktora Nr 1 i odczekać kilka minut w celu wymieszania nowego ładunku z zawiesiną osadu czynnego znajdującego się wewnątrz zbiornika.

VI-a. Analiza ChZT metodą chromianową - pomiar fotometryczny;

Odczyt stanu licznika kWh zużycia energii Nr1

Odczyt stanu licznika m^3 przepływu ścieków przez złoże

(czyli nabór danych do bilansów: energetycznego i hydraulicznego reaktora Nr 1)

Aby wykonać analizę ChZT należy:

1. Do polietylenowego naczynia pobrać około 1,5 dm^3 ścieków otwierając zawór kulowy Z3 i zawrócić je do obiegu wlewając górnym króćcem znajdującym się w pokrywie reaktora osadu czynnego w celu uśrednienia składu strumienia ścieków. Króciec zamknąć korkiem.
2. Ponownie pobrać ok. 50 cm^3 ścieków i przesączyć.
3. W kolbie miarowej 250 cm^3 rozcieńczyć przesącz wodą destylowaną w stosunku podanym przez asystenta.
4. Z opakowania NANOCOLOR® Test 0-26 lub Test 0-22 (asystent dokona wyboru) wyjąć jedną próbówkę, wstawić ukośnie w stojaku, odkręcić korek.
5. Odmierzyć 2 ml rozcieńczonego roztworu ścieków używając pipety jednomiarowej lub nastawnej i powoli wkroplić ciecz do próbówki kierując strumień na ściankę.
6. Zakręcić korek i trzymając za zakrętkę (próbówka silnie się nagrzewa) wstrząsać.
7. Wstawić probówkę do jednego z gniazd termostatu i zamknąć osłonę bezpieczeństwa.
8. Włączyć termostat i przyciskami programowania wybrać czas i temperaturę ogrzewania – 160^o C; 30 min., następnie nacisnąć przycisk OK.

c. d. pod ilustracją.

9. Czekać do sygnału dźwiękowego informującego o rozpoczęciu ogrzewania w temperaturze 160 ^{o} C, a następnie drugiego sygnału informującego o zakończeniu ogrzewania.

10. Wyjąć próbówkę chwytając za zakrętkę **(wysoka temperatura!)**, a następnie na 10 min pozostawić w stojaku.

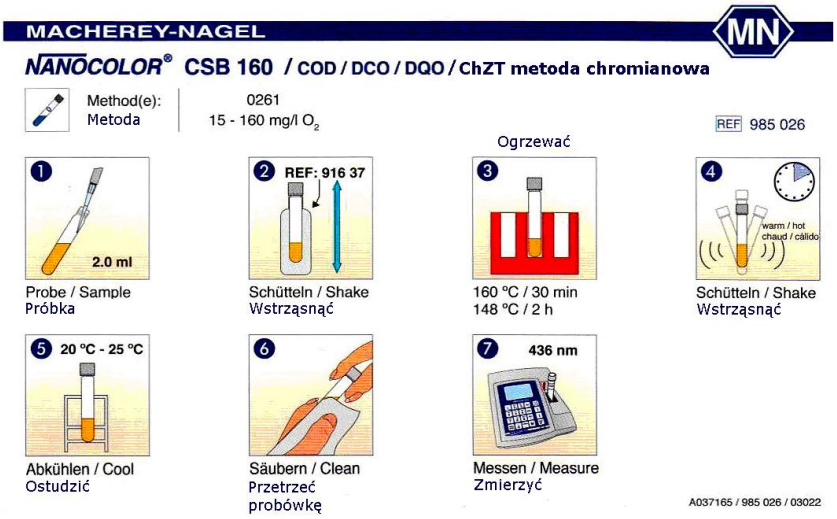
11. Po 10 min. wstrząsnąć zawartością próbówki i ponownie pozostawić w stojaku do całkowitego ostygnięcia (ok. 10 min.)

12. Włączyć fotometr przyciskiem I/0. Posługując się klawiaturą numeryczną wprowadzić numer metody (022 lub 026).

13. Probówkę wyjąć ze stojaka, przetrzeć ręcznikiem papierowym lub ściereczką. Postępując zgodnie z instrukcjami pojawiającymi się na wyświetlaczu wstawić próbówkę w gniazdo pomiarowe i nacisnąć przycisk M.

14. Odczytać wynik w [mg O_2 / l].

15. Postępować analogicznie podczas kolejnych analiz ChZT.

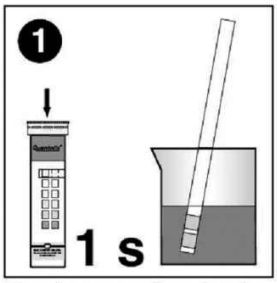


Obrazkowa instrukcja analizy ChZT dostarczana przez producenta

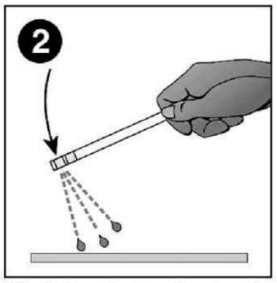
VI-b. Przygotowanie do analizy na zawartość azotanów

Analiza #1

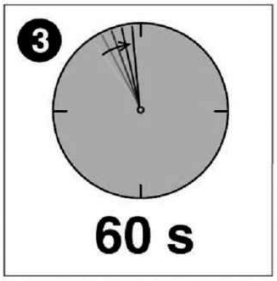
Przeprowadzić analizę na zawartość azotanów / azotynów paskami Quantofix® wg instrukcji producenta.



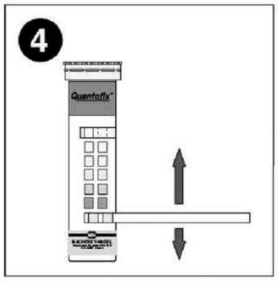
Pasek zanurzyć na 1 sek.



Nadmiar cieczy strząsnąć



Odczekać 60 sekund



Porównać ze skalą barw

QUANTOFIX® Azotan/Azotyn

pl

Zawartość:
1 puszka aluminiowa zawiera 100 pasków testowych

Wskazówki ogólne:
Należy zawsze pobierać tylko potrzebną ilość pasków testowych. Po pobraniu pasków puszkę należy natychmiast szczelnie zamknąć. Nie dotykać pól testowych.

Sposób użycia:
1. Obydwa pola pasków testowych należy na 1 sekundę zanurzyć w roztworze testowym (pH 1–9).
2. Strząsnąć nadmiar cieczy.
3. Odczekać 60 sekund.
4. Paski testowe należy porównać ze skalą kolorów. W przypadku obecności jonów azotanu zewnętrzny papierek testowy (na końcu paska) zabarwia się na kolor czerwonofioletowy. Pole testowe na końcu przeciwnym (w stronę zakończenia uchwytu) wskazuje stężenie azotynu.

Zakłócenia (Azotan):
Jeżeli pole testowe azotynu zabarwi się na kolor czerwonofioletowy, to próba na obecność azotanu uległa zakłóceniu. Aby zakłócenie azotynem usunąć, należy do 10 mL badanego roztworu testowego dodać 1 łyżkę miarową kwasu sulfaminowego (REF 918 973), ponownie wstrząsnąć i po dwóch minutach test powtórzyć. W ten sposób można wykryć 10 mg/L azotanu nawet przy 1000 mg/L azotynu.

Zakłócenia (Azotyn):
Roztwory silnie kwaśne (pH < 1) muszą być buforowane octanem sodowym, roztwory alkaliczne muszą być nastawiane kwasem cytrynowym na wartość pH wynoszącą ok. 3–5. Poniższe jony prowadzą do zakłóceń dopiero w większym stężeniu:

> 1000 mg/L Br^-, BrO_3^-, Cl^-, ClO_3^-, ClO_4^-, F^-, J^-, $Mo_7O_{24}^{6-}$, NO_3^-, OCN^-, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, WO_4^{2-}, octan, szczawian, winian, cytrynian, bursztynian, Ag^+, Al^{3+}, As^{3+}, Ba^{2+}, Be^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, K^+, Li^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Na^+, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}, Tl^+, Zn^{2+}, > 250 mg/L $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, > 100 mg/L $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $S_2O_4^{2-}$, SCN^-, askorbiniany.

Warunki przechowywania:
Paski testowe należy chronić przed światłem słonecznym i wilgocią. Puszkę przechowywać w miejscu chłodnym i suchym (w temperaturze nie przekraczającej +30 °C). Przy prawidłowym składowaniu laseczki testowe są przydatne do użytku do daty podanej na opakowaniu.

MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG · Neumann-Neander-Str. 6–8 · 52355 Düren · Niemcy
Tel.: +49 24 21 969-0 · Fax: +49 24 21 969-199 · info@mn-net.com · ***www.mn-net.com***

VII. Następne analizy pracy oczyszczalni

Po upływie 2...2,5 godziny pracy oczyszczalni należy pobrać kolejną próbkę ścieków. Należy postępować wg procedury opisanej w punktach VI-a **"Analiza ChZT..."** z tą różnicą, że aby utrzymać stężenie roztworu analitycznego w granicach oznaczalności metody, z każdą następną analizą należy zwiększać objętość przesączu użytego do rozcieńczenia.

VIII. Opracowanie wyników

1. Po wykonaniu ostatniej analizy ChZT, program samoczynnego naboru danych zostanie zatrzymany przez asystenta pod koniec tygodnia, a wyniki przesłane drogą mailową.

2. Korzystając z otrzymanych plików **.xls** oraz **.txt** zawierających wyniki pomiarów stężenia tlenu rozpuszczonego oraz wyniki analiz prowadzonych w trakcie pracowni, narysować krzywe tlenowe dla reaktora Nr 1 i Nr 2 w układzie współrzędnych prostokątnych (oś Y w [%] tlenu rozpuszczonego, oś X czas [h]), najlepiej na jednym układzie współrzędnych (Seria 1, Seria 2). Na podstawie przebiegu minimów stężenia tlenu rozpuszczonego oszacować optymalny czas pracy reaktora Nr 1. Samoczynny pomiar stężenia tlenu jest prowadzony w czasie dłuższym, niż optymalny.

3. Za pomocą tego samego programu wykonać wykres ChZT = f(t) i współczynnk jakości pracy oczyszczalni w funkcji czasu (**Arkusz 2**). Pożądane jest wykonanie wykresów ilustrujących zależność wszystkich wyników uzyskanych w arkuszu kalkulacyjnym w kolumnach "Wyniki" od czasu. Porównać przebiegi wymienionych funkcji i znaleźć korelację między krzywą ChZT = f(t), a krzywą tlenową (pkt. 2)

To samo dotyczy zmian stężenia fosforanów (**Arkusz 3**) i azotanów (**Arkusz 17**). W tym przypadku mają to być wykresy słupkowe.

4. Wyciągnąć wnioski.