

# **Wpływ dozowania chlorku poliglinu PAX 18 na usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków ze szczególnym uwzględnieniem azotu w oczyszczalni w Tczewie**

Autorzy:

Mariusz Pepliński

Ryszard Lidzbarski

ZW i K Sp. z o. o. Tczew

Oczyszczalnia Ścieków

## **Wstęp.**

Oczyszczalnia ścieków w Tczewie została oddana do eksploatacji wiosną 1998 roku. W roku 2002 obciążenie oczyszczalni wynosiło 178 tyś. RLM (Równoważna Liczba Mieszkańców). W ściekach surowych, dopływających do oczyszczalni znaczny jest udział ścieków z Pomorskiej Fabryki Drożdży w Tczewie. Schemat technologiczny oczyszczalni przedstawiono na rys. 1. Instalacja technologiczna oczyszczalni wyposażona jest w stację dozowania koagulantów w trzech miejscach: na wejściu komory nityfikacji, do koryta rozdziału ścieków z komory nityfikacji przed osadnikami końcowymi oraz do komór tlenowej stabilizacji osadu i grawitacyjnego zagęszczania osadu. Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych dla oczyszczalni w Tczewie przedstawiono w tab.1.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002r. (Dz. U. Nr 212, poz. 1799) zaostrzyło wymogi jakości oczyszczania ścieków dla oczyszczalni o wielkości powyżej 100 tyś. RLM-ów. Tym samym prawodawstwo polskie zostało dostosowane do wymogów Unii Europejskiej. Oczyszczalnia ścieków w Tczewie aktualnie miałaby trudności w spełnieniu tych zaostrzonych kryteriów, zwłaszcza w odniesieniu do azotu ogólnego. Okres zimowy dodatkowo nie sprzyja uzyskaniu zadowalających wyników w tym zakresie.

Mając powyższe na uwadze podjęto wspólnie z Kemipolem próbę zastosowania różnych koagulantów w celu zbadania możliwości poprawienia jakości pracy oczyszczalni ścieków w Tczewie.

**Tab.1. Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych dla oczyszczalni w Tczewie.**

<b>Wskaźnik</b>	<b>Jednostka</b>	<b>Wartości w/g pozwolenia wodnoprawnego obowiązuje od 1.01.2000r.</b>	<b>Wartość w/g wymogów Rozporządzenia M.Ś. z dnia 29.11.2002r.</b>
BZT <sub>5</sub>	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	15	15 lub 90% red.
ChZT	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	150	125 lub 75% red.
Zawiesina ogólna	g/m <sup>3</sup>	50	35 lub 90% red.
Azot ogólny	gN/m <sup>3</sup>	30	10 lub 85% red.
Fosfor ogólny	gP/m <sup>3</sup>	1,5	1,0 lub 90% red.

## Test w skali laboratoryjnej.

Celem badań było przetestowanie wybranych koagulantów w zakresie efektywności usuwania biogenów ze ścieków ze szczególnym uwzględnieniem obniżenia stężenia azotu w ściekach oczyszczonych poniżej  $10\text{gN/m}^3$  oraz poprawy charakterystyki sedymentacyjnej osadu w okresie zimowym.

Badania laboratoryjne przeprowadzono w okresie od 19.12.2002 do 23.12.2002r. Do badań wykorzystano osad czynny pobrany na odpływie z komory nityfikacji.

Wybrane wyniki badań najskuteczniejszych koagulantów zamieszczono w tab. 2, a jakość cieczy nadosadowej w tab. 3.

**Tab.2. Porównanie skuteczności działania koagulantów w zakresie usuwania biogenów i zawiesiny ze ścieków. Wyniki testu w skali laboratoryjnej.**

Rodzaj koagu – lantu	Dawka [ $\text{g/m}^3$ ]	Opada - lność osadu po 30 min. [ $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ]	Indeks objęto - ściowy osadu [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Ciecz nadosadowa			
				Mętność [NTU]	Azot ogólny (całkowity) [ $\text{gN/m}^3$ ]	Fosfor ogólny [ $\text{gP/m}^3$ ]	Fosfo - rany [ $\text{gP/m}^3$ ]
próba„,0”	-	300	59	25,5	15	0,99	0,25
PAX-16	100	310	61	9,0	10	0,46	n.b.
PAX-18	100	310	61	10,5	12	0,50	n.b.
PIX-XL-2	100	300	59	11,8	10	0,32	n.b.
PAX-16	75	310	61	10,0	11	0,32	n.b.
PAX-18	75	310	61	5,9	9	0,34	n.b.

n.b. – nie badano

**Tab.3.Skład cieczy nadosadowej niesączonej i sączonej bez dodawania środków chemicznych. Wyniki testu w skali laboratoryjnej.**

Rodzaj próby	Fosfor ogólny [ $\text{gP/m}^3$ ]	Azot Kjeldahla (TKN) [ $\text{gN/m}^3$ ]	Azot amonowy [ $\text{gN-NH}_4/\text{m}^3$ ]	Azot azotanowy [ $\text{gN-NO}_3/\text{m}^3$ ]	Azot ogólny (całkowity) [ $\text{gN/m}^3$ ]
ciecz nadosadowa niesączone-„,0”	0,99	7,5	2,7	4,8	15
ciecz nadosadowa przesączone- „,0”	0,34	4,5	2,7	4,8	12

Uzyskane wyniki wskazują na bardzo dobre właściwości sedymentacyjne osadu czynnego bez dodawania środków chemicznych, pomimo zimowej pory roku. Nie mniej w okresie późno – jesiennym i zimowym, zwłaszcza od stycznia do marca, kiedy występuje zmniejszona prędkość sedymentacji osadu i opadalność osadu w leju Imhoffa wzrasta do  $500\text{cm}^3/\text{dm}^3$  wskazane jest wspomaganie chemiczne sedymentacji.

Najlepszą jakość cieczy nadosadowej uzyskano stosując koagulant PAX, który odznacza się lepszymi właściwościami koagulacyjnymi zdyspergowanej zawiesiny w

porównaniu z PIX-em 113. Na uwagę zasługują również środek chemiczny PIX–XL-2, będący mieszaniną siarczanu żelazowego PIX-113 i 2% emulsji polimeru kationowego.

Na podstawie wykonanego testu w skali laboratoryjnej przypuszczano, że koagulanty z grupy PAX prawdopodobnie zwiążą część azotu organicznego występującego w postaci koloidalnej. Potwierdzeniem tego były niższe stężenia azotu ogólnego w cieczy nadosadowej po dodaniu PAX-u (tab.2) w porównaniu ze składem cieczy nadosadowej przesączonej (tab.3).

## Test w skali technicznej.

### Celem badań była:

ocena skuteczności dozowania chlorku poliglinowego PAX-18 na usuwanie ze ścieków biogenów, w szczególności azotu do wartości poniżej  $10\text{gN/m}^3$  i określenia stopnia jego redukcji na wyjściu oczyszczalni oraz ocena możliwości uzyskania w okresie zimowym w sposób ciągły w ściekach oczyszczonych zawiesiny ogólnej poniżej  $35\text{g/m}^3$  i BZT<sub>5</sub> poniżej  $15\text{gO}_2/\text{m}^3$ .

### Program badań obejmował:

\* analizę parametrów chemicznych ścieków surowych i oczyszczonych, w tym:

- azotu Kjeldahla, amonowego, azotanowego,
- fosforu ogólnego i fosforanów,
- BZT<sub>5</sub> i ChZT,
- zawiesiny ogólnej.

\* badanie właściwości sedymentacyjnych osadu,

\* obserwacje mikroskopowe osadu czynnego.

Badania przeprowadzono w okresie od 3.02.2003 do 26.02.2003r.

Miejsce dozowania środka chemicznego: koryto rozdziału ścieków z komory nityfikacji do osadników końcowych.

Dawka PAX-u 18:

- $75\text{g/m}^3$  ścieków surowych lub  $1,2-3,3\text{gAl}^{+3}/\text{kg s. m.x d}$  (od 3.02.2003 do 12.02.2003)
- $100\text{g/m}^3$  lub  $1,4-4,1\text{gAl}^{+3}/\text{kg s. mx d}$  (od 13.02.2003 do 26.02.2003)

w stosunku do strumienia suchej masy osadu odpływającego do osadników wtórnych.

W tabeli 4 przedstawiono parametry technologiczne oczyszczanych ścieków.

**Tab.4. Parametry technologiczne oczyszczanych ścieków.**

Parametr	Jednostka	Wartość średnia	
		czerwiec- sierpień2002r.	luty 2003r. (test z PAX-em)
Stężenie osadu	$\text{g/dm}^3$	3,7	4,8
Tlenowy wiek	d	15	21
Wiek osadu	d	23	31
Obciążenie s.m. osadu ład. BZT <sub>5</sub> w komorze tlenowej	$\text{kgO}_2/\text{kgxd}$	0,184	0,104
Jednostkowa prędkość poboru tlenu przez s.m. osadu	$\text{gO}_2/\text{kgxh}$	32,8	13,5
Recyrkulacja zewnętrzna	%	115	101
Temperatura ścieków	$^{\circ}\text{C}$	22,8	12,5
Stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych	$\text{gN/m}^3$	81,7	98,0

Przy długim wieku osadu oraz wyższym stężeniu osadu w reaktorze, który jest utrzymywany zimą w oczyszczalni ścieków w Tczewie, kłaczkę wykazują tendencję do rozpadu na mniejsze fragmenty. Skutkuje to wynoszeniem drobnych kłaczków do odpływu i wzrostem stężenia zawiesiny i BZT<sub>5</sub> ścieków oczyszczonych. W okresie tym niejednokrotnie występowała sytuacja, kiedy stężenie zawiesiny w ściekach oczyszczonych było na niskim poziomie, a jednocześnie widoczne były kłaczkę osadu, które powodowały wzrost BZT<sub>5</sub>. Uzyskana stosunkowo niska wartość BZT<sub>5</sub> i zawiesiny w ściekach oczyszczonych w styczniu 2003 roku jest wynikiem skrócenia wieku osadu i obniżenia stężenia osadu (z 5,14g/l do 4,33g/l) w porównaniu ze styczniem 2002 roku, co jest korzystnym zjawiskiem dla bakterii heterotroficznych, wytwarzających śluzowate otoczki (kłaczkujących), odpowiedzialnych m.in. za tworzenie zwartych kłaczków i mineralizację związków organicznych.

Ścieki dopływające do oczyszczalni charakteryzują się znacznym udziałem łatwo rozkładalnych związków węgla oraz związków azotu, pochodzących ze ścieków drożdżowniczych. Związki azotu w ściekach surowych występują głównie w postaci rozpuszczonej i koloidalnej. Na efektywność procesu usuwania azotu ze ścieków ma wpływ m.in. ilość łatwo przyswajalnych związków węgla i związków azotu, a właściwie stosunek BZT<sub>5</sub> do azotu, obciążenie osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub> i temperatura ścieków. Proces denitryfikacji najintensywniej przebiega przy wyższym obciążeniu osadu i wyższej temperaturze ścieków, a więc w okresie letnim. Również szybkość procesu utleniania azotu organicznego do azotu amonowego przebiega sprawniej przy wyższej temperaturze ścieków. Poza tym, przy dłuższym wieku osadu utrzymywanym zimą, mniej azotu organicznego zostaje wbudowana w struktury komórkowe bakterii. Na uwagę zasługuje także wyższe stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych w okresie zimowym, które ma również wpływ na końcowy efekt usuwania azotu ze ścieków.

W okresie poprzedzającym bezpośrednio dozowanie chlorku poliglinowego PAX-18, podstawowe wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych przedstawiono w tab. 5 i 6, a właściwości sedymentacyjne osadu w tab. 7.

**Tab.5. Stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych, w okresie poprzedzającym wykonanie testu z PAX-em 18.**

Okres badań	BZT <sub>5</sub> [gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	Fosfor ogólny [gP/m <sup>3</sup> ]	Azot ogólny [gN/m <sup>3</sup> ]		Zawiesina ogólna [g/m <sup>3</sup> ]
			[gN/m <sup>3</sup> ]	Red. [%]	
czerwiec-sierpień 2002r.	13	0,96	9,7	88	28
wrzesień-listopad 2002r.	12	0,82	13,6	83	28
grudzień 2002r.	14	0,55	20,8	81	30
styczeń 2003r.	13	0,59	16,9	82	35

**Tab.6. Stężenia poszczególnych form azotu w ściekach oczyszczonych, w okresie poprzedzającym wykonanie testu z PAX-em 18.**

Okres badań	Azot Kjeldahla [gN/m <sup>3</sup> ]	Azot amonowy [gN-NH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> ]	Azot azotanowy [gN-NO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> ]
czerwiec-sierpień 2002r.	5,3	1,3	4,4
wrzesień-listopad 2002r.	8,2	1,2	5,4
grudzień 2002r.	15,0	3,6	5,8
styczeń 2003r.	10,8	1,6	6,1

**Tab.7. Zdolność osadu do sedymentacji, w okresie poprzedzającym wykonanie testu z PAX-em18.**

Okres badań	Opadalność osadu w leju po 30 min. [cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]	Indeks objętościowy osadu [cm <sup>3</sup> /g]
czerwiec-sierpień 2002r.	277	76
wrzesień-listopad 2002r	308	72
grudzień 2002r.	500	108
styczeń 2003r.	410	92

W związku ze spadkiem efektywności usuwania azotu ze ścieków zimą, postanowiono proces biologicznego oczyszczania ścieków wspomóc chemicznie, w celu sprawdzenia na ile reagent chemiczny jest w stanie związać azot organiczny występujący w postaci koloidalnej. Uważano również, że koagulant może chemicznie odciążać defosfatację biologiczną i pozostawić więcej związków węgla dla procesu denitryfikacji, a tym samym zwiększyć intensywność procesu denitryfikacji zimą. Wyniki badań ścieków surowych i oczyszczonych w okresie testu z zastosowaniem PAX-u 18 zaprezentowano w tab. 8 i 9.

**Tab.8. Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach surowych, w okresie testu w skali technicznej z PAX-em 18 w 2003 roku.**

Badany parametr	Jednostka	Data poboru	
		5.02	11.02
pH	-	7,6	7,8
ChZT	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	1416	1241
BZT <sub>5</sub>	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	600	850
Azot Kjeldahla	gN/m <sup>3</sup>	101	95,0
Azot amonowy	gN-NH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup>	62,0	59,4
Azot azotanowy	gN-NO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	0,08	0,04
Fosfor ogólny	gP/m <sup>3</sup>	11,8	18,6
Fosforany	gP/m <sup>3</sup>	7,5	7,8
Zawiesina ogólna	g/m <sup>3</sup>	355	440

**Tab.9. Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych, w okresie dozowania PAX-u18 w 2003 roku.**

Badany parametr	Jednostka	Data poboru					
		5.02	6.02	11.02	12.02	17.02	23.02
pH	-	7,8	7,7	7,7	7,6	7,7	n.b.
ChZT	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	n.b.	94	n.b.	93	86	n.b.
BZT <sub>5</sub>	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	11	12	12	n.b.	12	17
Azot Kjeldahla	gN/m <sup>3</sup>	8,0	5,0	8,0	7,0	4,0	7,0
Azot amonowy	gN-NH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup>	1,1	1,8	0,95	1,45	0,98	1,11
Azot azotanowy	gN-NO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	7,5	7,0	7,2	6,6	6,6	5,6
Fosfor ogólny	gP/m <sup>3</sup>	n.b.	0,42	n.b.	0,45	0,38	n.b.
Fosforany	gP/m <sup>3</sup>	n.b.	0,10	n.b.	0,17	0,15	n.b.
Zawiesina ogólna	g/m <sup>3</sup>	5,0	6,0	11	17	12	43

gdzie: n.b. – nie badano

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na znaczne obniżenie zawartości azotu organicznego w ściekach oczyszczonych w porównaniu do grudnia 2002 roku i stycznia 2003 roku. Pozostały azot organiczny w ściekach oczyszczonych z pewnością występuje w postaci rozpuszczonej i trudnorozkładalnej biologicznie, na co wskazuje niska zawartość zawiesiny w tych ściekach.

Nie uzyskano natomiast znaczącej poprawy redukcji zawartości azotu azotanowego w ściekach, choć zaobserwowano tendencję spadkową (z 7,5 do 5,5 gN-NO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) pod koniec testu. Przyczyną tego mógł być zbyt krótki okres trwania testu, który powinien wynosić przynajmniej tyle, co wiek osadu – 31 dni, aby nastąpiła całkowita wymiana osadu z układu biologicznego. Natomiast test trwał 23 dni. Poza tym należałoby utrzymywać niższe stężenie osadu w reaktorze (wyższe obciążenie osadu ład. BZT<sub>5</sub>), co jest korzystnym zjawiskiem dla bakterii denitryfikacyjnych.

Odnotowany również spadek zawartości fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych z 0,59 gP/m<sup>3</sup> (styczeń) do wartości 0,38 gP/m<sup>3</sup> świadczy o tym, że część fosforu usuwana była również na drodze chemicznej, pozostawiając jednocześnie więcej związków węgla dla procesu denitryfikacji.

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań można jednoznacznie stwierdzić, że w efekcie dozowania koagulantu PAX 18 odnotowano wyraźną obniżkę stężenia zawiesiny w ściekach oczyszczonych oraz uzyskano na odpływie z oczyszczalni stabilną wartość BZT<sub>5</sub> poniżej 15 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> w sposób ciągły.

Podczas trwania testu wzrosło stężenie osadu czynnego w reaktorze z 4,58g/l do wartości 5,64g/l (tab.10) pod koniec testu, co związane było z większym przyrostem osadu nadmiernego zimą oraz dozowaniem koagulantu i zbyt małą ilością osadu odbieranego z bloku biologicznego. Prowadzenie procesu technologicznego oczyszczania ścieków przy wyższym stężeniu osadu w komorze, a tym samym niższym obciążeniu osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub> (dłuższy wiek osadu) doprowadziło do rozluźnienia struktury osadu i wynoszenia kłaczków do odpływu z oczyszczalni. Efektem tego był wzrost stężenia zawiesiny (43g/m<sup>3</sup>) oraz BZT<sub>5</sub> do wartości 17gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> w ściekach oczyszczonych. W wyniku dozowania PAX-u 18 nie osiągnięto na wyjściu z oczyszczalni stężenia azotu ogólnego poniżej 10gN/m<sup>3</sup>, uzyskano natomiast redukcję zawartości azotu w ściekach oczyszczonych na poziomie 86% (tab.11), co oznacza spełnienie zaostrożonych wymogów usuwania azotu ze ścieków.

Przez cały okres trwania testu nie odnotowano wpływu działania PAX-u 18 na zmniejszenie liczebności bakterii nitkowatych. Indeks objętościowy osadu kształtował się na poziomie 102-115cm<sup>3</sup>/g, a indeks nitkowatych wg skali Jenkinsa wynosił 3, tzn. mikroorganizmy nitkowate obserwowano we wszystkich kłaczkach, z niewielką gęstością (1 do 5 nitek na kłaczek). Nie stwierdzono znacznego zaniku kożucha w układzie biologicznym, ponieważ powierzchnia reaktora i osadnika wtórnego pokryta była pierwotnie kożuchem tylko w niewielkim stopniu. Brak wpływu PAX – 18 na spadek liczebności bakterii nitkowatych i rozkład kożucha można tłumaczyć zbyt małą jego dawką. Zalecana dawka – 3gAl<sup>3+</sup>/kg s.m.xd była spełniona tylko w godzinach nocnych, a więc mogło to nie wystarczyć.

Pod koniec testu zaobserwowano pogorszenie struktury kłaczków osadu czynnego. Osad czynny charakteryzował się wówczas luźną strukturą z perforacjami, choć były również skupiska gąbczaste. Prawdopodobnie było to związane z obniżeniem obciążenia osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub>, a tym samym wydłużeniem wieku osadu, przy którym spadła liczebność bakterii kłaczkujących, odpowiedzialnych za prawidłową strukturę osadu czynnego.

**Tab.10. Zdolność osadu do sedymentacji, w okresie dozowania PAX-u 18 w 2003 roku.**

Badany parametr	Jednostka	Data poboru							
		5.02	6.02	10.02	12.02	13.02	18.02	20.02	27.02
Stężenie osadu	g/dm <sup>3</sup>	4,58	4,45	4,87	4,54	4,70	4,99	4,96	5,64
Opadalność osadu w leju Imhoffa	cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	500	500	495	480	510	580	580	650
Indeks objętościowy	cm <sup>3</sup> /g	109	113	102	106	109	116	117	115

**Tab.11. Uzyskany efekt ekologiczny, w okresie dozowania PAX-u18 w 2003 roku (wartości średnie).**

Rodzaj zanie - czyszczeń	Jednostka	Stężenie ścieków surowych	Stężenie ścieków oczyszczonych	Dopuszczalne stężenie ścieków oczyszczonych wg Poz. w-p	Dopuszczalne stężenie ścieków oczyszczonych wg.R.M.Ś (z dnia 29.11.2002r.)	Stopień redukcji %
ChZT	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> min.%red.	1329	91	<b>150</b>	125 lub 75	93
BZT <sub>5</sub>	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> min.%red.	725	13	<b>15</b>	15 lub 90	98
Fosfor ogólny	gP/m <sup>3</sup> min.%red.	15,2	0,42	<b>1,5</b>	1 lub 90	97
Azot ogólny	gN/m <sup>3</sup> min.%red.	98,1	13,3	<b>30</b>	10 lub 85	86
Zawiesina ogólna	g/m <sup>3</sup> min.%red.	398	16	<b>50</b>	35 lub 90	96

**Uwaga:** BZT<sub>5</sub> w ściekach oczyszczonych oznaczono bez dodawania inhibitora nityfikacji.

### **Wnioski końcowe.**

1. Dozowanie chlorku poliglinu PAX-18 w okresie zimowym pozwoliło na stabilną pracę oczyszczalni ścieków w zakresie usuwania zawiesiny i BZT<sub>5</sub>, zgodnie z zastrzonymi kryteriami Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 29.11.2002 roku.
2. Nie udało się uzyskać na wyjściu oczyszczalni stężenia azotu ogólnego poniżej 10gN/m<sup>3</sup>. Uzyskano natomiast jego 86-cio % redukcję, co oznacza spełnienie zastrzonych wymogów w zakresie usuwania azotu.
3. Oczyszczalnia ścieków w Tczewie metodą biologiczną osiąga stężenie fosforu w ściekach oczyszczonych poniżej 1 gP/m<sup>3</sup>. Dozowanie PAX – u 18 dodatkowo obniżyło stężenie fosforu poniżej 0,5 gP/m<sup>3</sup> na wyjściu oczyszczalni.
4. Nie odnotowano istotnego wpływu PAX-u 18 na liczebność bakterii nitkowatych, co sugeruje że w oczyszczalni ścieków w Tczewie występują bakterie odporne na działanie tego środka chemicznego.

