

KRYTERIA STABILIZACJI STĘŻONYCH ŚCIEKÓW I OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Oczyszczanie ścieków powoduje powstawanie i gromadzenie się osadów ściekowych i to zarówno w pierwszej fazie metod mechanicznych, jak i w fazie oczyszczania biochemicznego. Unieszkodliwianie osadów jest jednym z dominujących problemów współczesnej technologii oczyszczania ścieków. Osady wydzielone ze ścieków miejskich uważać można za zagęszczone ścieki, gdyż zawartość wody może w nich wynosić ponad 97,5%. Jednocześnie znamy ścieki, w których stężenie substancji organicznej wyrażone poprzez ChZT jest wyższe niż osadów ściekowych. Przykłady wysoko stężonych ścieków organicznych zawiera tabela 1.

Tabela 1

PRZYKŁADY WYSOKO STĘŻONYCH ŚCIEKÓW ORGANICZNYCH

Lp.	Rodzaj ścieków	ChZT mg O ₂ /dm ³	BZT ₅ mg O ₂ /dm ³
1.	Ścieki z przemysłowej hodowli świń (gnojowica)	40.000	18.000
2.	Ścieki celulozowe — ługi powtarzalne	25.000—50.000	9.000—18.000
3.	Ścieki cukrownicze	20.000	15.000
4.	Ścieki z produkcji brzojskiej drożdżowej	10.000	6.000

Osady ściekowe i bardzo stężone ścieki wymagają innych metod unieszkodliwiania aniżeli ścieki miejskie. Gdyby przyjąć, że najszluszniejszą metodą unieszkodliwiania stężonych ścieków organicznych i osadów ściekowych jest ich rolnicze wykorzystanie, czy to jako nawozu, zawierającego związki biogenne, jak azot, fosfor, potas, czy też jako środka wzbogacającego glebę w humus, należałoby tak prowadzić proces oczyszczania tych ścieków, aby uzyskać w możliwie krótkim czasie ich stabilizację, a ich użytkowanie rolnicze było korzystne dla gleby i nieszkodliwe dla środowiska.

Tak więc wyraźnie zarysowuje się potrzeba opracowania odrębnych metod traktowania stężonych ścieków, których unieszkodliwianie powinno być związane z ich rolniczym użytkowaniem i wykorzystaniem cennej zawartości substancji organicznych. Wydaje się, że bardziej celowy byłby tu proces nie mineralizacji tych ścieków i osadów, lecz ich biostabilizacja. Z przeglądu literatury wynika, że problem stabilizacji osadów ściekowych i stężonych ścieków mimo swej dużej wagi, dopiero w ostatnim piętnastolecu znalazł odbicie w pracach badawczych.

Bardzo obszerne badania nad procesem stabilizacji prowadził Mudrack [1]. Według jego założeń stabilizacja ma na celu doprowadzenie osadów do takiej postaci, aby łatwo się odwadniały i aby zostały usunięte uciążliwe dla otoczenia zapachy. Z tych założeń wynika zasadnicza różnica między stabilizacją a mineralizacją, gdyż pod pojęciem mineralizacji rozumiemy przejście wysokoenergetycznych związków organicznych w ubogie energetycznie związki mineralne (CO₂, H₂O, NH₃, NO₃, SO₄). Mudrack podaje również sposoby ustalania stopnia stabilizacji i przyjmuje następujące kryteria:

- a) ubytki suchej substancji i straty przy prażeniu
- b) ilość gazu w próbie na fermentację
- c) zdolność odwadniania
- d) intensywność oddychania osadu
- e) aktywność enzymatyczna osadów.

Mudrack uważa, że stosowanie pierwszego wskaźnika wymaga dokładnego rozpoznania składu chemicznego osadów surowych, przy czym szczególnie ważny jest stosunek substancji ulegającej biodegradacji do substancji jej nie ulegającej. Jest to zrozumiałe, gdyż w trakcie prażenia, utlenianiu zupełnie ulega całość substancji organicznej, natomiast w procesach biochemicznych tylko rozkładalna substancja organiczna zostaje utleniona, jako źródło energii dla bakterii, część natomiast pozostaje niezmieniona.

Rüffer [2] stopień stabilizacji uważa za wystarczający, jeżeli spełnione są trzy podstawowe warunki:

- zapotrzebowanie tlenowe powinno wynosić poniżej 0,1 kg O₂/kg smo · d
- próba na zagniewanie z octanem ołowiu nie wykazuje zabarwienia w ciągu 6 tygodni
- zawartość tłuszczów ekstrahowanych eterem powinna wynosić poniżej 65 mg/g · s · m.

Stalman [3] w swoich badaniach nad stabilizacją osadów uważał, że celem procesu ma być: zmniejszenie zdolności do zagniewania osadów, zmniejszenie ich ilości i polepszenie odwadnialności. Autor stwierdza, że po 7—14 dniowym napowietrzaniu wartość straty przy prażeniu dochodziła do 25%. Azot organiczny po 14 dniach napowietrzania zmniejszał się o 50%. Osad po wyżej wymienionym okresie napowietrzania nie ulegał fermentacji metanowej, a odwadnialność na poletkach była tym lepsza,

im większa była intensywność napowietrzania. Malina [4] za ustabilizowany osad czynny uważa taki, który zredukował 75% swej organicznej masy początkowej. Obszerne badania nad stabilizacją osadów prowadził Kempa [5]. Autor ustosunkował się krytycznie do wskaźnika podanego przez Malinę — uważając, że może on być sprawdzalny do ścieków miejskich, nie można go jednak stosować dla ścieków przemysłowych, co udowodnił na przykładzie ścieków z przemysłu tekstylnego. Równie krytycznie ustosunkował się do wskaźnika Ruffera, wg którego zawartość lipidów w osadzie ustabilizowanym nie może być większa niż 65 mg/g.s.m. Jest to szczególnie istotne dla osadów o znikomej ilości początkowej tłuszczów, w których mimo końcowej zawartości lipidów mniejszej niż 65 mg/g.s.m. osadu, stopień stabilizacji może nie być dostateczny. Kempa zaproponował stosowanie ilorazu stabilizacji:

$$IS = \frac{C \times H}{\text{popiół}}$$

(C i H oznacza się za pomocą analizy elementarnej).

Zajmował się również problemem stabilizacji osadów ściekowych w niskich temperaturach 4–14°C (przeciętna 8°C). Stwierdził on, że nawet w temperaturze 5°C możliwa jest stabilizacja. Niedogodność stanowi dłuższy czas reakcji [6].

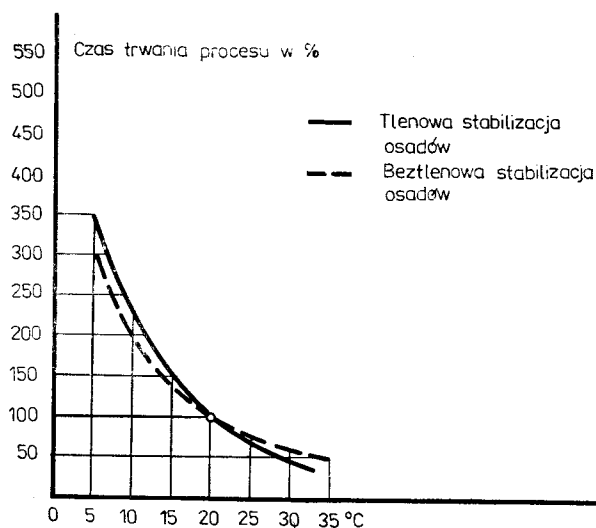
Lawton i Norman [7] wykazali w swoich badaniach prowadzonych w temp. 15°, 20°, 35°C, że biodegradacja substancji organicznej zachodzi szybciej ze wzrostem temperatury, przy czym wpływ temperatury uwidacznia się najbardziej w pierwszych piętnastu dniach stabilizacji, natomiast przy dalszym prowadzeniu procesu wpływ ten wyraźnie maleje.

Jako produkt aerobowej stabilizacji osadów otrzymali oni biologicznie stabilną substancję podobną do humusu. Osad posiadał najlepsze właściwości odwadniające po czasie napowietrzania dłuższym od pięciu dni. Ciecz nadośadowa przy stabilizacji aerobowej wykazywała w stosunku do cieczy z nad osadu fermentowanego anaerobowo stosunkowo niskie BZT₅. Gruntowne badania na temat wpływu temperatury na proces stabilizacji przeprowadził Müller — Neuhaus [8, 9].

Przy temperaturach 5, 15, 25, 35°C przebadali następujące parametry:

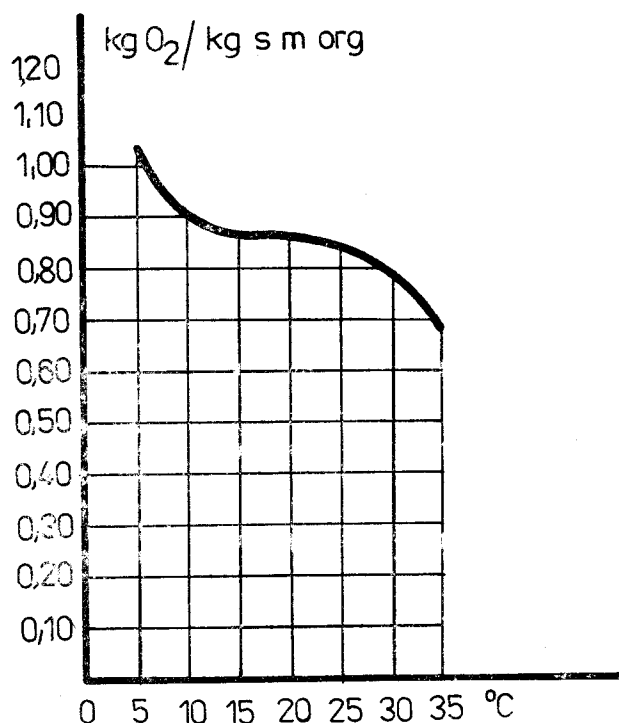
- a) objętość osiadłego osadu
- b) indeks osadu
- c) odwadniałość osadu
- d) biodegradację organicznej substancji
- e) ubytek tłuszczów
- f) aktywność oddychania
- g) wytwarzanie siarkowodoru.

Przyjmując, że przy 20°C w procesie tlenowym i beztlenowym, czas stabilizacji wynosi 100%, autor uzyskał wykres pozwalający porównać efekt stabilizacji aerobowej i anaerobowej (rys. 1). Z tego wykresu wynika duża zgodność obu krzywych, przy czym dla stabili-



Rys. 1 Czas trwania procesu stabilizacji aerobowej i anaerobowej w różnych temperaturach

zacji aerobowej w wyższych temperaturach wymagany jest krótszy czas procesu. Ze wzrostem temperatury spada zapotrzebowanie tlenu, co ma wpływ na opłacalność procesu (rys. 2).



Rys. 2 Zapotrzebowanie tlenu jako funkcja temperatury

Badając aspekt ekonomiczny tych dwóch metod Müller-Neuhaus przeprowadził porównanie objętości komór stabilizacji tlenowej i WKF zakładając, że te ostatnie są podgrzewane do temperatury 30–35°C. Wyniki porównania zawiera tabela 2.

Z powyższego zestawienia wynika, że objętość komory stabilizacyjnej tlenowej (KS) dla temperatury 10°C jest taka sama jak objętość ko-

Tabela 2

**STOSUNEK OBJĘTOŚCI KOMORY FERMENTACJI DO OBJĘTOŚCI
KOMORY STABILIZACJI W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY
PROCESU**

Temperatura procesu °C	5	10	15	20	25	30	35
Objętość komory sta- bilizacji (KS) m ³	364	221	143	100	72	52	42
Objętość komory fermentacyjnej w 30—35°C (WKF) m ³	220	220	220	220	220	220	220
Stosunek komory fer- mentacji do komory stabilizacji	0,6	1,0	1,5	2,2	3,1	4,2	5,2

mory fermentacyjnej (WKF) w 30—35°C. Ze wzrostem temperatury objętość komory stabilizacyjnej tlenowej maleje i w 35°C wynosi zaledwie 0,25—0,20 objętości WKF, w tej samej temperaturze.

Zdaniem Müllera-Neuhaus w naszej strefie klimatycznej, mimo wyraźnych dodatnich wyników, nie opłaca się rozdzielcza tlenowa stabilizacja osadów, gdyż wiązałoby się to z koniecznością doprowadzenia energii cieplnej z zewnątrz, aby utrzymać temperaturę na stałym poziomie.

Cytowane wyżej prace dotyczą procesu stabilizacji, prowadzonego przez organizmy mezofilowe, zarówno aerobowe, jak i anaerobowe.

Aerobowa, termofilowa metoda stabilizacji dopiero na przestrzeni ostatnich kilku lat znajduje coraz większe rozpowszechnienie [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Badania własne

Proces biodegradacji prowadzony przy udziale mikroorganizmów termofilowych pozwala na ustabilizowanie wysoko stężonych ścieków organicznych, jak np. gnojowice [18] lub ścieki celulozowe [19], przy czym spełniony jest warunek samoogrzania się ścieków do temperatur optymalnych dla organizmów termofilowych, tj. 55—60°C, a nawet w przypadku stabilizacji dwustopniowej [20, 21] zachowana być może autarkia energetyczna całego układu.

Ażeby określić stopień stabilizacji badanych ścieków, posłużono się szeregiem wskaźników, a mianowicie:

- 1) określeniem zapachu i barwy
- 2) określeniem zdolności do zagniwania
- 3) ilorazem stabilizacji wg Kempy
- 5) określeniem zdolności ścieków ustabilizowanych do fermentacji metanowej
- 6) oznaczeniem stosunku BZT₅/ChZT odniesionego do ubytku BZT₅ w czasie wg Lolla
- 7) ubytkiem BZT₅ i ChZT w czasie

8) aktywnością dehydrogenez mierzoną testem TTC

9) intensywnością oddychania (pobór tlenu i wydzielanie CO₂)

10) analizą spektralną w podczerwieni.

Powyższe wskaźniki sprawdzone dla 53 serii badawczych, obejmujących wysoko stężone ścieki organiczne, takie jak: gnojowica świńska — z przemysłowej hodowli trzody i ścieki celulozowe — z produkcji celulozy metodą siarczaniową i siarczynową. Oba rodzaje ścieków charakteryzuje wysokie stężenie substancji organicznych, na podkreślenie zasługuje jednak odrębność tych związków. W gnojowicy zawarta jest stosunkowo duża ilość związków węglowodanowych łatwo rozkładalnych, a także związki białkowe w postaci niecałkowicie przetrawionej paszy.

W ściekach celulozowych przeważa substancja organiczna trudno rozkładalna (między innymi cykliczne związki aromatyczne typu lignin), obok których występuje stosunkowo niewielka ilość substancji ulegającej biodegradacji (hemicelulozy, cukry, kwasy organiczne), natomiast całkowicie brak jest związków białkowych.

Uzyskane wyniki dla poszczególnych kryteriów stabilizacji przedstawiono poniżej:

ad. 1 Zapach i barwa

Mimo subiektywnej cechy jaką stanowi zapach, zaobserwowano we wszystkich seriach badawczych pewną prawidłowość. Przy tlenowej, termofilowej stabilizacji gnojowicy świńskiej, początkowy, bardzo nieprzyjemny fekalny zapach ścieków utrzymywał się przez okres 2 dób, a później ustępował miejsca zapachowi ziemnotorfiastemu. Barwa ścieków była szaro-zielonkawa. W miarę prowadzenia procesu pogłębiała się, aby po około 2 dobach przejść w intensywnie brązową, charakterystyczną dla związków humusowych. Dwudobowy okres występowania zapachu gnilnego i zmiany barwy dobrze koresponduje z innymi wskaźnikami stabilizacji.

ad. 2 Zagniwalność

Zagniwalność ścieków jest cechą charakteryzującą ich trwałość i polega na określeniu czasu, w którym zostaje zużyty tlen i rozpoczęte procesy gnilne, powodujące przejście błękitu metylowego w bezbarwną leukozasadę.

Oznaczenie zagniwalności, jako miernika stabilizacji ma charakter orientacyjny i w praktyce procesowej jest nie do przyjęcia, ponieważ na odpowiedź czekać nieraz należy kilkanaście dni. Zależność między czasem powstania warunków anaerobowych, a względną trwałością

Tabela 3

**ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY CZASEM POWSTANIA WARUNKÓW ANAEROBOWYCH A WZGLĘDNA
TRWAŁOŚCIĄ W TEMPERATURZE 20°C**

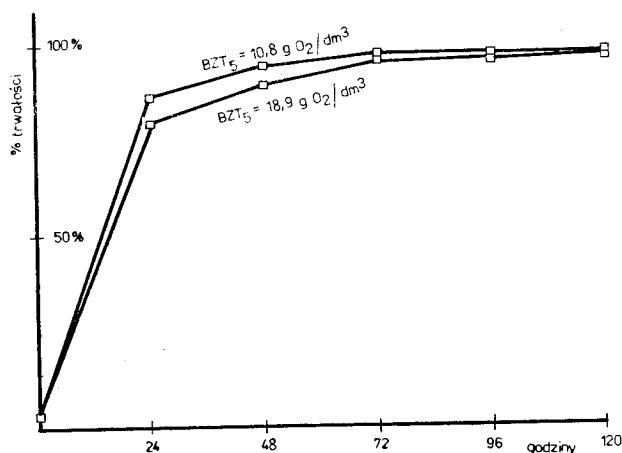
Czas odbarwie- nia ścieków dni	0,5	1,0	1,5	2	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	9,0	10	11	12	13	14	16
Względna trwałość w %	11	21	30	37	44	50	60	68	75	80	87	90	92	94	95	96	97

ścieków w temperaturze 20°C podaje tabela 3. Gnojowica świńska jest bardzo podatna na proces zagniwania, przeciętny czas odbarwienia próbki zamykał się w przedziale 2,5—5 godzin, czyli zgodnie z tabelą trwałości ścieków była poniżej 10⁰/. Po poddaniu gnojowicy procesowi tlenowej, termofilowej stabilizacji, jej względna trwałość już po 1 dobie zwiększyła się do około 90⁰/. Zależność między czasem powstania warunków anaerobowych, a względną trwałością gnojowicy przedstawia tabela 4 i rys. 3.

Tabela 4
ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY CZASEM POWSTANIA WARUNKÓW ANAEROBOWYCH, A WZGLĘDNĄ TRWAŁOŚCIĄ GNOJOWICY ŚWIŃSKIEJ

Gnojowica świńska	Stężenie początkowe BZT ₅ =18,8 g O ₂ /dm ³					
Czas stabilizacji w h	0	24	48	72	96	120
Czas odbarwienia próby w dobach	5 godz.	9	13	18	19	19
— względna trwałość ścieków w %	10	87	95	98	98,5	98,5

Gnojowica świńska	Stężenie początkowe BZT ₅ =18,9 g O ₂ /dm ³					
Czas stabilizacji w h	0	24	48	72	96	120
Czas odbarwienia próby w dobach	3,5	7	10	17	18	17
Względna trwałość ścieków w %	10	80	90	97,5	98	97,5



Rys. 3 Zależność między czasem powstania warunków anaerobowych a trwałością gnojowicy

ad. 3 Ubytek substancji organicznej

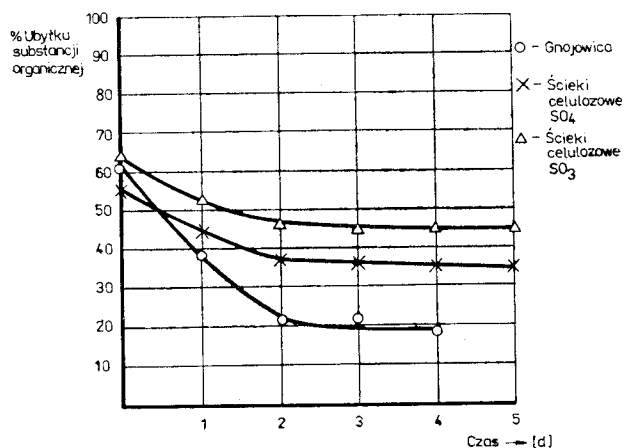
Ubytek substancji organicznej w procesie tlenowej, termofilowej stabilizacji trwa nieprzerwanie, przy czym jej zawartość zmniejsza się w czasie prawie liniowo. Maksymalny ubytek masy ogólnej wynosił około 60⁰/o wartości początkowej dla gnojowicy i około 40⁰/o dla ścieków celulozowych. (patrz tabela 5 i 6 oraz rys. 4).

ad. 4 Iloraz stabilizacji

W oparciu o wcześniejsze badania Kempy [5] sprawdzono dla określenia stopnia stabilizacji bezwymiarowy iloraz stabilizacji, zarówno dla gnojowicy świńskiej, jak i ścieków celulozowych, siarczanowych i siarczynowych. Ubytek węgla i wodoru określono przy pomocy analizy elementarnej w analizatorze typu Perkin-

Tabela 5
ZAWARTOŚĆ SUBSTANCJI ORGANICZNEJ W ŚCIEKACH PODDAWANYCH STABILIZACJI

Czas stabilizacji ścieków w h	0	24	48	72	96	120
Zawartość substancji organicznej w gnojowicy świńskiej	9,5 g/dm ³	6,23	3,19	3,2	3,1	3,3
Zawartość substancji organicznej w ściekach celulozowo-siarczanowych	15,9 g/dm ³	14,1	11,9	11,3	11,1	11,1
Zawartość substancji organicznej w ściekach celulozowo-siarczynowych	27,9 g/dm ³	23,2	20,8	20,0	20,1	20,9



Rys. 4 Ubytek substancji organicznej w procesie stabilizacji termofilowej

Tabela 6
ZAWARTOŚĆ SUBSTANCJI ORGANICZNEJ PRZEDSTAWIONA W % SUCHEJ MASY

Czas stabilizacji ścieków w h	0	24	48	72	96	120
Zawartość substancji organicznej w gnojowicy świńskiej %	60,2	39,4	20,1	20,2	19,6	20,8
Zawartość subst. organicz. w ściekach celulozowych SO ₄	50,6	44,9	37,8	35,9	35,03	35,03
Zawartość materii organicz. w ściekach celulozowych siarczynowych w %	63,5	52,8	47,3	45,5	45,7	45,5

-Elmer 240. Uzyskane dane zestawiono w tabeli 7.

Miernik stabilizacji w postaci bezwymiarowego ilorazu stabilizacji sprawdził się dla obu rodzajów ścieków. Po 4 dobach stabilizacji iloraz zmniejszył się i wyniósł 0,3—0,4 wartości początkowej, co świadczy o pełnym ustabilizowaniu ścieków.

ad. 5 Zdolność ścieków ustabilizowanych do fermentacji metanowej

Jako kolejne kryterium stopnia ustabilizowania ścieków zastosowano sprawdzenie zdolności ścieków po procesie tlenowej, termofilowej stabilizacji do fermentacji metanowej. Wyniki zestawiono w tabeli 8. Ścieki ustabilizowane poddane fermentacji metanowej w identycz-

**ZESTAWIENIE ILORAZU STABILIZACJI
DLA GNOJOWICY I ŚCIEKÓW CELULOZOWYCH**

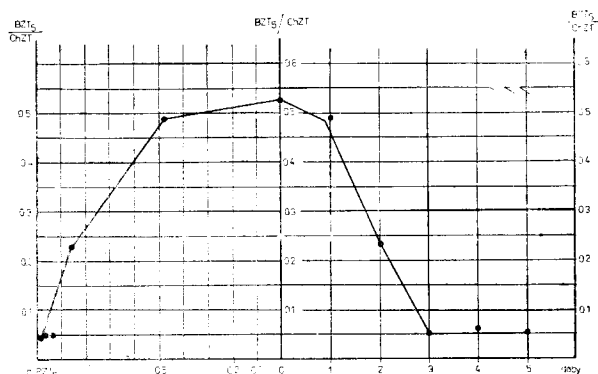
Tabela 7

Rodzaj ścieków	IS= $\frac{C \cdot H}{\text{popiół}}$		IS= $\frac{C \cdot H}{\text{popiół po 4 dobach procesu}}$
	1	2	3
gnojowica świńska ChZT początkowe=26,4 g O ₂ /dm ³		14,13	4,9
gnojowica świńska ChZT początkowe=28,2 g O ₂ /dm ³		8,81	2,3
gnojowica świńska ChZT początkowe=13,0 g O ₂ /dm ³		12,74	3,61
gnojowica świńska ChZT początkowe=12,6 g O ₂ /dm ³		11,44	3,62
gnojowica świńska ChZT początkowe=39,2 g O ₂ /dm ³		17,62	8,24
ścieki celulozowe siarczanowe ChZT początkowe=29,4 g O ₂ /dm ³		4,69	3,12
ścieki celulozowe siarczanowe ChZT początkowe=53,4 g O ₂ /dm ³		8,90	4,96
ścieki celulozowe siarczanowe ChZT początkowe=28,3 g O ₂ /dm ³		4,83	3,05
ścieki celulozowe siarczanowe ChZT początkowe=31,1 g O ₂ /dm ³		6,98	4,16
ścieki celulozowe siarczanowe ChZT początkowe=23,1 g O ₂ /dm ³		4,11	2,70
ścieki celulozowe siarczynowe ChZT początkowe=16,8 g O ₂ /dm ³		3,89	2,10
ścieki celulozowe siarczynowe ChZT początkowe=41,8 g O ₂ /dm ³		7,68	4,12
ścieki celulozowe siarczynowe ChZT początkowe=46,8 g O ₂ /dm ³		8,46	4,23
ścieki celulozowe siarczynowe ChZT początkowe=21,85 g O ₂ /dm ³		6,19	2,93
ścieki celulozowe siarczynowe ChZT początkowe=27,8 g O ₂ /dm ³		7,99	3,16

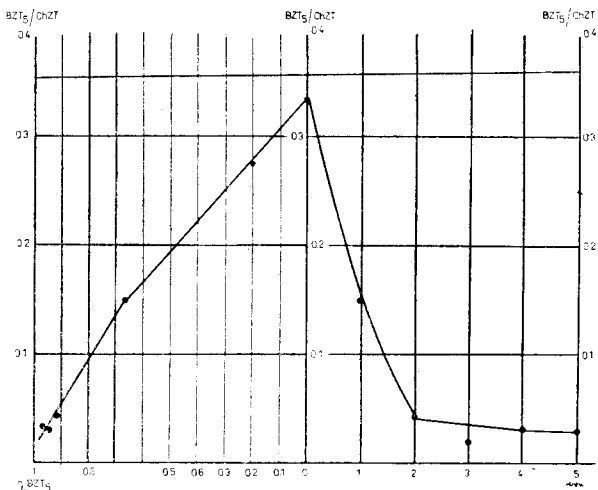
Tabela 8

**WYNIKI FERMENTACJI METANOWEJ ŚCIEKÓW SUROWYCH
I STABILIZOWANYCH**

Gnojowica świńska			Ścieki celulozowe siarczanowe			Ścieki celulozowe siarczynowe		
Czas trwania procesu	Ilość gazu		Czas trwania procesu	Ilość gazu		Czas trwania procesu	Ilość gazu	
	ścieki surowe	ścieki stab.		ścieki surowe	ścieki stab.		ścieki surowe	ścieki stab.
doby	cm ³	cm ³	doby	cm ³	cm ³	doby	cm ³	cm ³
1	—	—	1	410	—	1	200	—
2	—	100	2	620	—	2	610	—
3	250	280	3	900	150	3	1130	—
4	810	620	4	1750	500	4	1600	—
5	1250	890	5	2550	750	5	2250	210
6	1800	1100	6	3100	1100	6	2900	460
7	2400	1250	7	3980	1900	7	3600	1320
8	3150	1410	8	4800	2250	8	4450	1800
9	3900	1630	9	5150	2500	9	5100	1890
10	4450	1800	10	6600	2500	10	6250	2300
11	4810	1970	11	7400	2500	11	6900	2340
12	5500	2000	12	7650	2550	12	7800	2340
13	5740	2050	13	8350	2550	13	8500	2340
14	5910	2050	14	8800	—	14	9000	—
15	6320	—	15	9500	—	15	9450	—
16	6500	—	16	9780	—	16	9750	—
17	6680	—	17	10480	—	17	10000	—
18	6820	—	18	10690	—	18	10270	—
19	7100	—	19	11150	—	19	10500	—
20	7270	—	20	11480	—	20	10700	—
21	7360	—	21	11620	—	21	11050	—
22	7590	—	22	11910	—	22	11150	—
23	7750	—	23	12200	—	23	11410	—
24	7910	—	24	12250	—	24	11520	—
25	8100	—	25	12310	—	25	11590	—
26	8210	—	26	12400	—	26	11650	—
27	8230	—	27	12400	—	27	11650	—
28	8250	—	28	12400	—	28	11910	—
29	8250	—	29	12480	—	29	11920	—
30	8270	—	30	12600	—	30	11920	—
31	8280	—	31	12600	—	31	11920	—
32	8280	—	32	12600	—	32	11920	—
100%	24,75%		100%	19,8%		100%	19,6%	



Rys. 5 Diagram stabilizacji dla gnojowicy świńskiej



Rys. 6 Diagram stabilizacji dla ścieków celulozowych

nych warunkach, jak ścieki surowe dały za-
ledwie 20—24% tej ilości gazu, jaka powstała
przy fermentowaniu ścieków surowych. Świad-
czy to o zużyciu substancji organicznej jako
substratu pokarmowego podczas procesu tleno-
wego. Ta niewielka ilość wydzielonego gazu
potwierdza wysoki stopień stabilizacji ście-
ków.

ad. 6 Stosunek BZT₅/ChZT odniesiony do ubytku BZT₅ w czasie wg Lolla (12)

Diagramy stabilizacji sporządzono dla gnojo-
wicy i dla ścieków celulozowych (rys. 5 i 6).
Przyjmując za techniczną granicę stabilizacji
stosunek BZT₅/ChZT=0,1 dla gnojowicy otrzy-
mano tę wartość po około 2,5 doby.
Jednocześnie w tym samym czasie nastąpił
ubytek ładunku BZT₅ wynoszący ponad 80%
ładunku wyjściowego (patrz tab. 9).

Tabela 9

**PRZEBIEG PROCESU STABILIZACJI TLENOWEJ, TERMOFILOWEJ
GNOJOWICY ŚWIŃSKIEJ**

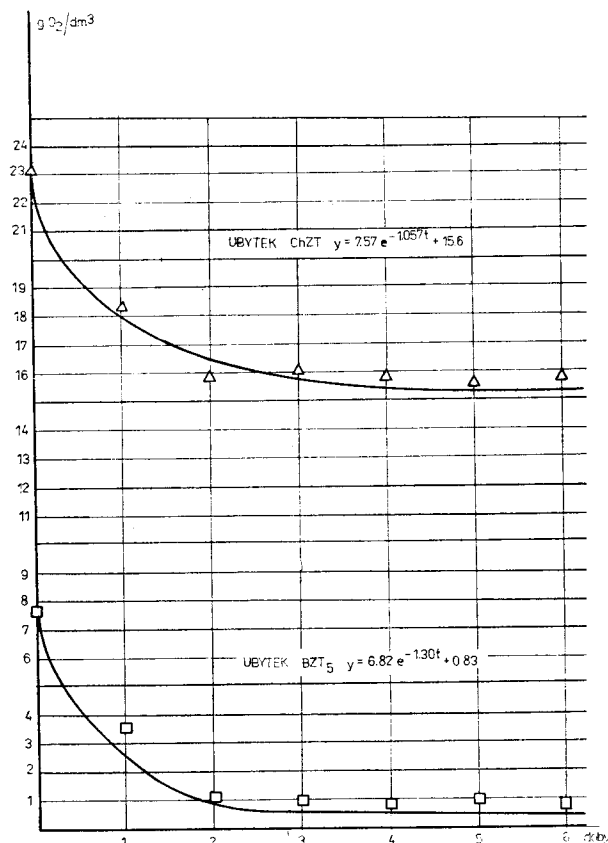
Czas trwania procesu	Temp. substratu	Ciśn.	pH	ChZT		BZT ₅	
				g O ₂ /dm ³	ubytek w %	g O ₂ /dm ³	ubytek w %
doby	°C	atn.					
0	18	—	7,12	26,4	—	13,8	—
1	55	3	7,99	14,5	45,1	7,2	47,9
2	55	3	8,19	9,10	65,6	2,13	84,6
3	55	3	9,57	7,2	72,8	0,40	97,2
4	55	3	9,81	7,2	72,8	0,41	97,2
5	55	3	9,73	7,12	73,1	0,39	97,2

Dla ścieków celulozowych wartość stosunku BZT₅/ChZT uzyskano już po 36 godzinach stabilizacji i ubytek ładunku dla tego okresu wynosił 90% wartości początkowej. (tab. 10). Przebieg krzywych zarówno po lewej jak i prawej stronie wykresu dla ścieków celulozowych jest bardziej stromy, aniżeli dla gnojowicy, co wiąże się z krótszym okresem uzyskania technicznej granicy stabilizacji.

Tabela 10

PRZEBIEG PROCESU STABILIZACJI TIENOWEJ, TERMOFILOWEJ ŚCIEKÓW CELULOZOWYCH							
Czas trwania procesu	Temp. substratu	Ciśn.	pH	ChZT		BZT ₅	
doby	°C	atn.		g O ₂ /dm ³	ubytek w %	g O ₂ /dm ³	ubytek w %
0	18,2	0	7,52	29,4	—	9,8	—
1	55	3	7,84	21,8	25,9	3,4	65,4
2	55	3	7,9	19,0	35,4	0,91	90,8
3	55	3	8,3	18,9	35,8	0,52	94,7
4	55	3	8,8	18,92	35,8	0,50	94,9
5	55	3	8,9	18,9	35,8	0,50	94,9

ad. 7 Krzywa ubytku ChZT i BZT₅ w czasie Ubytek ładunku ChZT i BZT₅ w czasie służyć może jako miernik stabilizacji, zwłaszcza jeżeli przedstawimy ten ubytek na wykresie (rys. 7). Linie ubytku ChZT i BZT₅ charakteryzują się dość stromym spadkiem przez okres 1—2 dób, a następnie biegną prawie równoległe do osi czasu. Punkt przegięcia krzywych można przyjąć jako techniczną granicę stabilizacji.



Rys. 7 Krzywa ubytku ChZT i BZT₅, jako miernik stabilizacji ścieków

Tabela 11

ZMIANY AKTYWNOŚCI ENZYMATYCZNEJ I INTENSYWNOŚCI ODDYCHANIA BAKTERII TERMOFILOWYCH W PROCESIE STABILIZACJI GNOJOWICY ŚWIŃSKIEJ

I seria ChZT=27,6 g O ₂ /dm ³					II seria ChZT=39,2 g O ₂ /dm ³					III seria ChZT=28,2 g O ₂ /dm ³				
Czas trwania procesu	Wyniki pomiarów wymiany gazowej		Aktywność dehydrogenaz	Wzrost bakterii	Czas trwania procesu	Wyniki pomiarów wymiany gazowej		Aktywność dehydrogenaz	Wzrost bakterii	Czas trwania procesu	Wyniki pomiarów wymiany gazowej		Aktywność dehydrogenaz	Wzrost bakterii
doby	mg O ₂ /dm ³ h	mg CO ₂ /dm ³ h	μMTF/dm ³	komórki bakt./dm ³	doby	mg O ₂ /dm ³ h	mg CO ₂ /dm ³ h	μMTF/dm ³	komórki bakt./dm ³	doby	mg O ₂ /dm ³ h	mg CO ₂ /dm ³ h	μMTF/dm ³	komórki bakt./dm ³
0	140	90	210	5,7.10 ¹²	0	120	80	516	4,7.10 ¹²	0	75	50	260	4,5.10 ¹²
1/2 doby 12 godz.	389	216	520	7,4.10 ¹²	—	—	—	—	—	1/4 doby 6 godz.	113	98	280	3,3.10 ¹²
1 doba	620	397	1100	11,3.10 ¹²	1	517	326	1032	8,8.10 ¹²	12 godz.	640	410	860	7,0.10 ¹²
2	740	512	1250	12,3.10 ¹²	2	366	198	890	8,0.10 ¹²	1	1128	820	1400	12,4.10 ¹²
3	649	393	1160	12,3.10 ¹²	3	349	159	866	6,8.10 ¹²	2	1250	790	1532	14,3.10 ¹²
4	375	216	1100	11,5.10 ¹²	4	320	126	780	5,7.10 ¹²	3	1050	530	1450	13,2.10 ¹²
5	186	207	858	10,2.10 ¹²	5	280	80	500	5,3.10 ¹²	4	920	390	1266	10,9.10 ¹²
6	264	139	766	6,1.10 ¹²	6	140	40	350	4,1.10 ¹²	5	690	310	950	7,0.10 ¹²
										6	180	250	410	6,1.10 ¹²

Uwaga: temp. 55°C

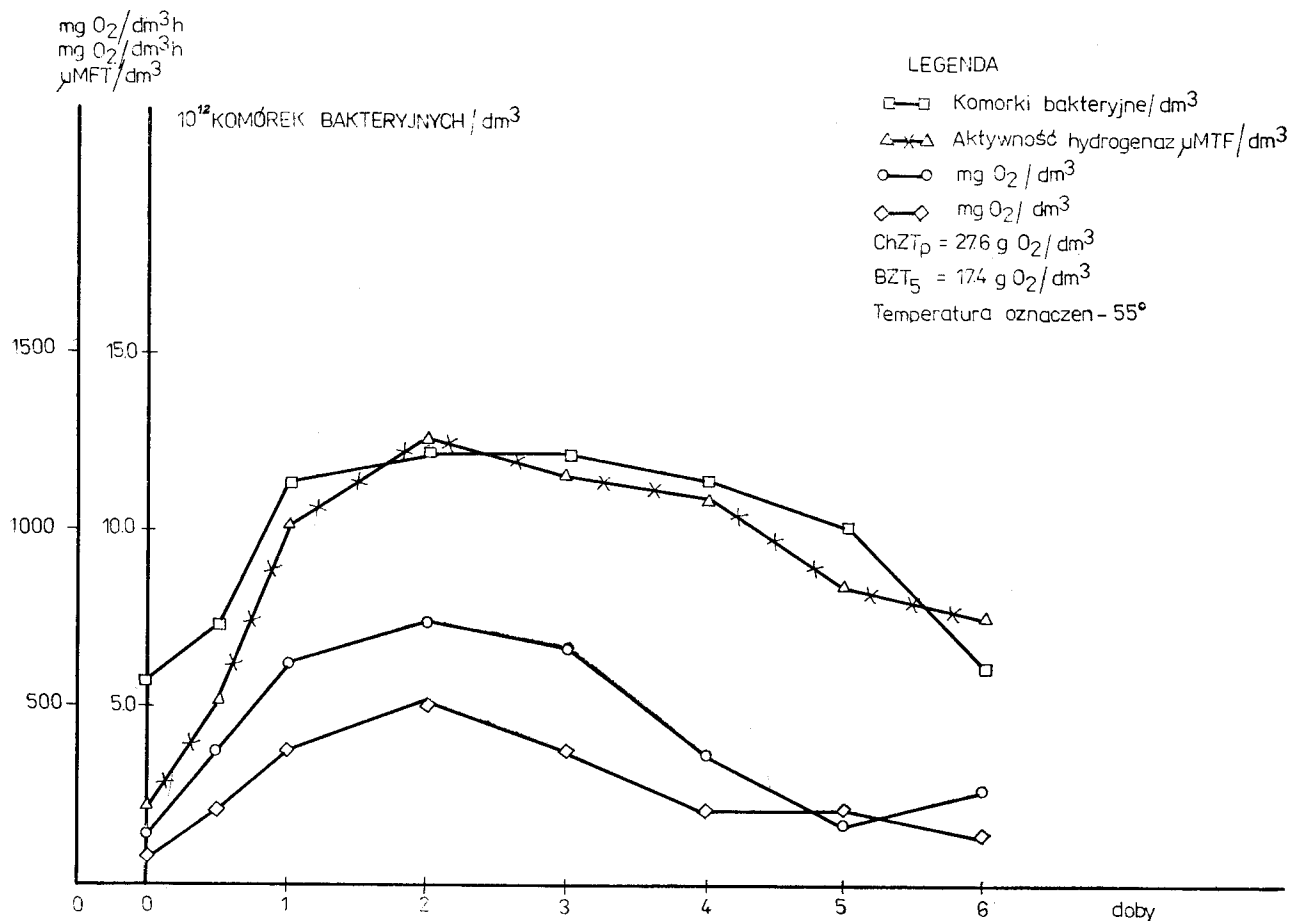
temp. 65°C

temp. 55°C

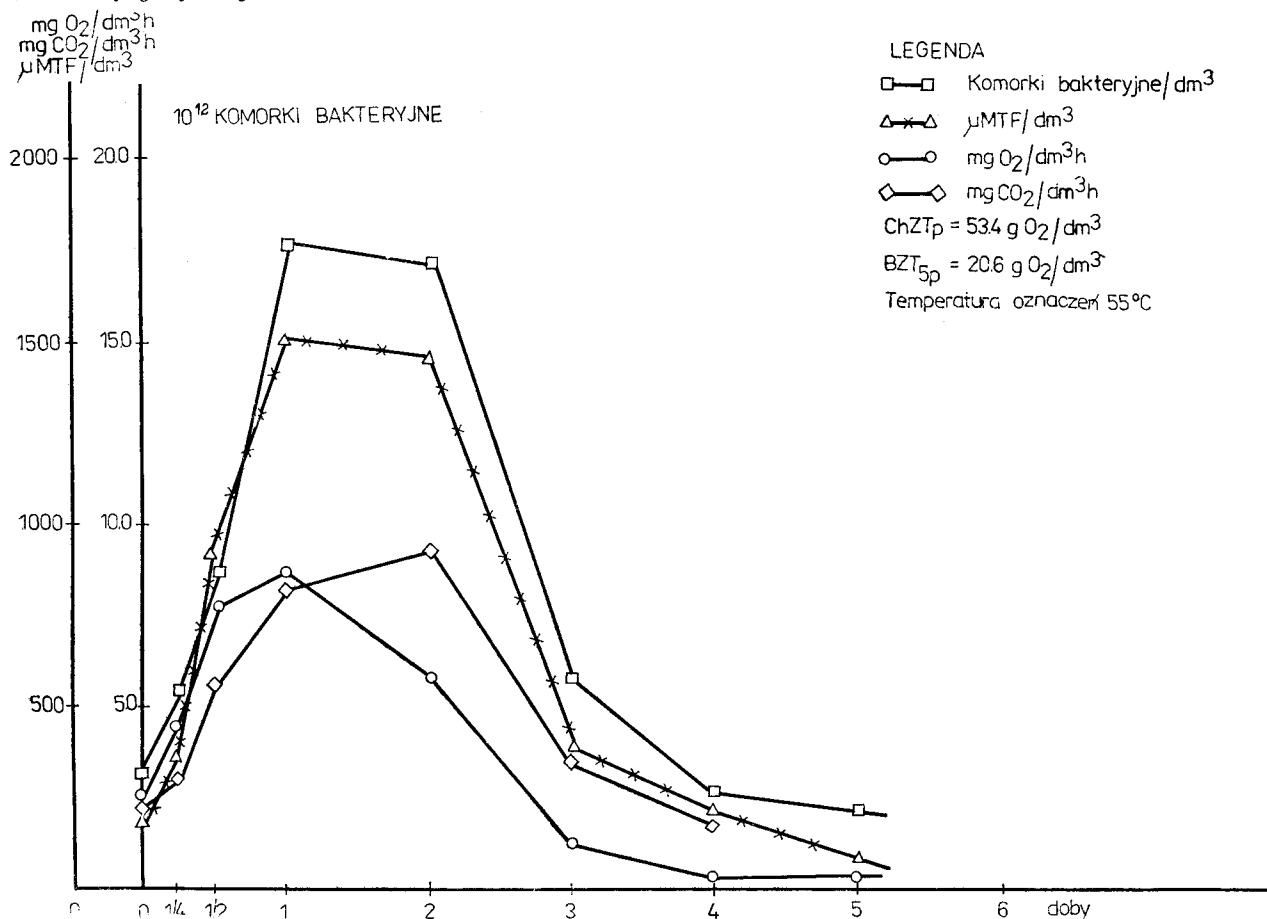
Tabela 12

ZMIANY AKTYWNOŚCI ENZYMATYCZNEJ I INTENSYWNOŚCI ODDYCHANIA BAKTERII TERMOFILOWYCH W PROCESIE STABILIZACJI ŚCIEKÓW CELULOZOWYCH

Seria I ChZT p=23,17 g O ₂ /dm ³					Seria II ChZT p=53,4 g O ₂ /dm ³				
Czas trwania procesu	Wyniki pomiarów wymiany gazowej		Aktywność dehydrogenaz	Wzrost bakterii	Czas trwania procesu	Wyniki pomiarów wymiany gazowej		Aktywność dehydrogenaz	Wzrost bakterii
doby	mg O ₂ /dm ³ h	mg CO ₂ /dm ³ h	μMTF/dm ³	Komórki bakter./dm ³	doby	mg O ₂ /dm ³ h	mg CO ₂ /dm ³ h	μMTF/dm ³	Komórki bakter./dm ³
0	170	110	60	5,7.10 ¹²	0	250	210	190	3,2.10 ¹²
1/4	150	95	40	5,3.10 ¹²	1/4	450	300	350	5,4.10 ¹²
1/2	225	140	75	3,2.10 ¹²	1/2	780	560	910	8,9.10 ¹²
1	350	200	640	10,3.10 ¹²	1	875	830	1510	17,8.10 ¹²
2	340	320	760	10,8.10 ¹²	2	590	940	1450	17,2.10 ¹²
3	130	50	80	3,1.10 ¹²	3	118	350	390	5,3.10 ¹²
4	110	40	60	2,8.10 ¹²	4	35	190	216	2,6.10 ¹²
5	70	20	40	2,2.10 ¹²	5	31	126	80	2,1.10 ¹²



Rys. 8 Zmiany aktywności enzymatycznej i intensywności oddychania bakterii termofilowych w procesie stabilizacji gnojowicy



Rys. 9 Zmiany aktywności enzymatycznej i intensywności oddychania bakterii termofilowych w procesie stabilizacji ścieków celulozowych

ad. 8 i 9 Aktywność dehydrogenaz i intensywność oddychania (pobór tlenu i wydzielanie CO_2)

Intensywność zabarwienia przy określaniu aktywności dehydrogenaz testem TTC oznaczono na spektrofotometrze typu „Specol”. Pobór tlenu i wydzielanie CO_2 oznaczono w aparacie Warburga. Wyniki badań uzyskane dla gnojowicy zestawiono w tabeli 11 i zobrazowano na rys. 8, natomiast dla ścieków celulozowych w tabeli 12 i na rys. 9.

Analiza wykresów dla ścieków celulozowych i gnojowicy odzwierciedla odrębność związków organicznych, w tych ściekach zawartych. Dla gnojowicy otrzymano krzywe rozciągnięte w czasie, o bardziej spłaszczonym przebiegu, aniżeli w ściekach celulozowych. Ta odmiennosć spowodowana jest obecnością substancji białkowych w gnojowicy, która podlega rozkładowi w drugiej fazie procesu stabilizacji. Efektem tego zjawiska jest dłuższy okres utrzymania aktywności enzymatycznej bakterii termofilowych. Maksimum aktywności i największa intensywność oddychania przypada na 2 dobę procesu stabilizacji. W ściekach celulozowych maksimum aktywności enzymatycznej i intensywności oddychania, po początkowych nieznacznych zahamowaniach,

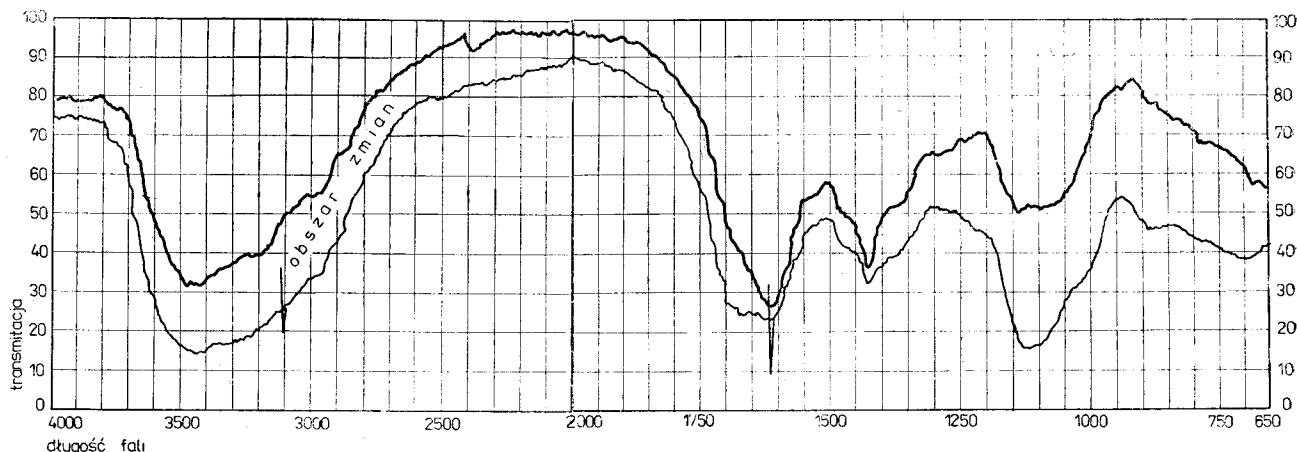
również przypada na 2 dobę stabilizacji, po tym okresie następuje wyraźny, gwałtowny spadek powyższych oznaczeń, spowodowany wyczerpaniem łatwo rozkładalnych substratów i brakiem związków o charakterze białkowym.

ad. 10 Analiza spektralna w podczerwieni

W celu określenia występowania poszczególnych grup funkcyjnych w stężonych ściekach oraz ewentualnej zmiany tych grup, bądź całkowitego ich zaniku w procesie tlenowej termofilowej stabilizacji postanowiono zastosować analizę spektralną w podczerwieni. W dostępnej literaturze spotkało się tylko w dwóch pozycjach z wynikami badań osadów ściekowych analizowanych tym sposobem [4, 22].

Ścieki analizowano w aparacie Zeiss UR-10 w stosowanym najczęściej zakresie liczb falowych od $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ i w zawiesinie KBr. Analizowano tylko te próby, które reprezentowały ścieki przed i po określonym czasie stabilizacji.

Celem tych badań miało być stwierdzenie jakie grupy funkcyjne są w ściekach obecne i jakie grupy ulegają podczas procesu stabilizacji zmianie. Rys. 10 przedstawia jeden z wielu spektrogramów uzyskanych dla gnojowicy przed i po procesie stabilizacji.



Rys. 10. Spektrogram IR dla gnojowicy

Analiza spektrogramu jest jednak bardzo utrudniona, gdyż obecność grup funkcyjnych bądź zmiany w tych grupach nie są przedstawione wyraźnie. Wskutek bardzo złożonej struktury ścieków otrzymano spektrogram „rozmyty”, pozbawiony wyraźnych ostrych pików w charakterystycznych pasmach. Zaznaczył się jedynie obszar zmian transmitancji po ustabilizowaniu ścieków.

Podsumowanie

Zaprezentowane powyżej kryteria stabilizacji pozwalają na dokładne określenie stopnia ustabilizowania wysoko stężonych ścieków i to zarówno podatnych na rozkład biochemiczny, jak gnojowica, jak również trudno rozkładalnych ścieków celulozowych. Stwierdzono dużą zgod-

ność między poszczególnymi kryteriami, np. zmniejszenie ilorazu stabilizacji do 0,3–0,4 wartości wyjściowej, dobrze koresponduje z kryterium Lolla — w tym samym czasie osiąga się stosunek $\text{BZT}_5/\text{ChZT}=0,1$, odpowiadający technicznej granicy stabilizacji. Przyjęcie dwudobowego okresu stabilizacji za wystarczający czas procesu potwierdzone zostało też pomiarem aktywności enzymatycznej bakterii termofilowych i intensywnością ich oddychania. Szczególnie wyraźnie spadek wartości tych oznaczeń po 2 dobach obserwuje się w ściekach celulozowych.

Analiza spektralna w podczerwieni pomimo swej czasochłonności jest mało komunikatywna. Na spektrogramach, jak to już wspomniano w przeważającej części występują piki miękkie, uniemożliwiające poprawną interpretację widma.

Uwzględniając pracochłonność oznaczeń, wydaje się, że najprostszym kryterium sprawdzającym stabilność ścieków jest oznaczenie ubytku ChZT i BZT w czasie. Przy czym szczególnie przydatna jest tu metoda uproszczonego oznaczenia BZT (23).

LITERATURA

1. K. MUDRACK: Die aerobe Schlammstabilisation, Münchner Beiträge zur Abwasser — Fischerei und Flussbiologie. Band 13, 1966 Oldenbourg Verlag München s. 290/314.
2. H. RÜFFER: Untersuchungen zur Charakterisierung aerobiologisch stabiler Schlämme. Von Wasser 1966, s. 254/332.
3. V. STALMAN: Versuche zur Mineralisierung von biologischen Schlamm. Wasser, Luft und Betrieb, 11, 1967 s. 411/415.
4. J. F. MALINA: Aerobic Digestion Design Process prepared for Poland — Project 26, WHO vol. IV „Waste Treatment Plant Design and Operational Control”. Austin Texas 1967.
5. E. S. KAMPA: Zur Bestimmung der Stabilisierungsgrenze in aerob behandelten Klärschlamm. Wasser, Luft und Betrieb 12, 1968. s. 472/475.
6. E. S. KEMPA: Über aerobe Schlammstabilisierung bei niedrigen Temperaturen. Wasser, Luft und Betrieb 18, 1969 s. 336/340.
7. G. W. LAWTON, J. O. NORMAN: Aerobic sludge digestion studies, Journal WPCF 36, 1964 s. 495/504.
8. G. MÜLLER-NEUHAUS: Untersuchungen über die getrennte Schlammstabilisierung und Folgen für die Praxis. Berichte aus dem Institut für Wasserwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. Technische Universität München 1971 Nr 5 s. 181/214.
9. G. MÜLLER-NEUHAUS: Die getrennte aerobe Schlammstabilisierung GWF — Wasser, Abwasser 1971 s. 392/395.
10. F. PÖPEL: Selbsterwärmung bei der aeroben Reinigung hochkonzentrierter Substrate mit Hilfe von Umwälzbelüftern. Landtechnische Forschung 18, 1970, Nr 5.
11. G. RINCKE: Auftreten und Einfluss thermophiler Prozesse bei der aeroben Stabilisation. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser Bd. 6 Aachen 1971 s. 23/35.
12. U. LOLL: Stabilisierung hochkonzentrierter organischer Abwässer und Abwässerschlämme durch aerob-thermophile Abbauprozesse. Dissertation Darmstadt 1974.
13. U. LOLL: Neue Aspekte zur getrennten aeroben Schlammstabilisation. Korrespondenz Abwasser 1977, Nr 6 s. 191/198.
14. G. A. SURUCU, E. S. K. CHIAN, R. S. ENGELBRECHT: Aerobic thermophilic treatment of high strength wastewaters. Journal WPCF V. 48, Nr 4, 1976 s. 669/679.
15. L. C. MATSCH, R. F. DRNEVICH: Autothermal aerobic digestion Journal WPCF, February 1977 s. 296/310.
16. L. C. MATSCH: Zweistufige aerobe — anaerobe Schlammbehandlung unter besonderer Berücksichtigung des erforderlichen Energieaufwandes und des zu erwartenden Gasandrangs. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 45 (1981) s. 317.
17. K. D. MEYER, H. REIMANN: Duale Schlammstabilisierung — optimale Energierrückgewinnung aus Klärschlamm. Korrespondenz Abwasser Nr 6, 1982 s. 411/416.
18. M. GRACZYK, S. T. KOŁACZKOWSKI: Aerobowa, termofilowa stabilizacja wysoko stężonych ścieków. Gaz, woda i technika sanitarna. Nr 5 1980 str. 134/137.
19. M. GRACZYK: Tlenowy, termofilowy rozkład wysoko stężonych ścieków organicznych łatwo i trudno rozkładalny. Praca doktorska. Politechnika Wrocławska 1978.
20. M. GRACZYK: Energetycznie optymalna stabilizacja stężonej gnojowicy z ferm przemysłowych. Ochrona Środowiska. Nr 402 — tom I (XIV) 1983 str. 3/9.
21. M. GRACZYK: Dwustopniowa stabilizacja osadów ściekowych — autarkia energetyczna układu. Gaz, woda i technika sanitarna — w druku.
22. E. S. KEMPA: Systematyka osadów ściekowych. Prace naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1976.
23. S. T. KOŁACZKOWSKI: Dogodna metoda oznaczania BZT. Gaz, woda i technika sanitarna Nr 7/8 1975.