



## **Zmiany udziału frakcji ChZT podczas oczyszczania ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich**

*Joanna Struk-Sokołowska  
Politechnika Białostocka*

### **1. Wstęp**

Efektywność procesów oczyszczania ścieków zależy w ogromnej mierze od specyfiki ścieków dopływających do oczyszczalni. Współczesne technologie oczyszczania ścieków obejmują zaawansowane metody. Wynika to ze złożoności wykorzystywanych transformacji biologicznych, różnorodności alternatywnych konfiguracji technologicznych oraz dynamicznego charakteru zachodzących zjawisk [20]. Ilość ścieków komunalnych w województwie podlaskim w 2009 roku wynosiła 40,6 hm<sup>3</sup>, z czego aż 99% (40,2 hm<sup>3</sup>) stanowiły ścieki wymagające oczyszczenia [18]. Znajomość charakterystyki danych ścieków umożliwia zwiększanie efektywności usuwania zanieczyszczeń w świetle wymagań określonych prawem. Rozwiązywanie problemów eksploatacyjnych oraz opracowywanie strategii sterowania pracą urządzeń możliwe jest po szczegółowej analizie substancji zawartych w ściekach surowych. Określenie udziału zanieczyszczeń biodegradowalnych, uwzględniających związki biolo-

gicznie rozkładalne oraz substancji organicznych trudno- lub niepodlegających biologicznemu rozkładowi ma ogromne znaczenie przy biologicznym usuwaniu związków biogenych ze ścieków. Udział poszczególnych frakcji jest charakterystyczny dla danych ścieków, a wartości cytowane w literaturze nie odnoszą się do wszystkich ścieków [7]. Do głównych czynników wpływających na poszczególne frakcje ChZT ścieków z danego obszaru zalicza się poza szczelnością kanalizacji, retencją kanałową, zużyciem wody, ilością ścieków dowożonych – udział ścieków przemysłowych, a także strefę geograficzną. Na Podlasiu w 2009 roku ilość ścieków przemysłowych stanowiła  $7,1 \text{ hm}^3$ , z czego 93% ( $6,6 \text{ hm}^3$ ) wymagało oczyszczenia. Ścieki poprodukcyjne branży artykułów spożywczych i napojów, w tym ścieki mleczarskie miały aż 85% udział w ściekach przemysłowych, wymagających oczyszczenia.

Północno-wschodnia Polska jest regionem z największym pogłowiem krów mlecznych. Problem powstających tam ścieków mleczarskich i ich oczyszczenia nadal nie jest do końca rozwiązany. Dlatego celowym wydało się podjęcie badań nad intensyfikacją procesu oczyszczenia ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich. W tym celu określono zmiany frakcji ChZT w ściekach surowych oraz po kolejnych etapach mechaniczno-biologicznego oczyszczenia ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków z przemysłu mleczarskiego.

## 2. Charakterystyka ścieków z przemysłu mleczarskiego

Produkcja mleka w Polsce jest jedną z ważniejszych gałęzi produkcji rolniczej. Względy ekonomiczne powodują, że koncentruje się ona w Polsce centralnej i wschodniej. Rejony te skupiają ponad 78% pogłowia krajowego. W Polsce produkuje się rocznie prawie 12 mld litrów mleka [19]. Przyjmując wskaźnik ilości powstających ścieków na jednostkę produkcji na poziomie  $3,5 \text{ m}^3/\text{m}^3$  przerabianego mleka można oszacować, że w Polsce powstaje około  $92000 \text{ m}^3$  ścieków mleczarskich na dobę [4]. W zakładach przemysłowych przetwórstwa mleczarskiego powstają ścieki poprodukcyjne, których skład warunkuje profil produkcji, wykorzystywane surowce, poziom technologiczny, stosowane procesy mycia i dezynfekcji, ilość zużytej wody. Ścieki mleczarskie zawierają: tłuszcz rozpuszczony i skrzepiony, węglowodany (laktozę) oraz białko w formie koloidalnej i skrzepu, a także NaOH, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – pochodzące z procesów mycia. Wartość pH ścieków mleczarskich waha

się od 4,0 do 12,0. Charakteryzują się one także dużą zmiennością temperatury. Ścieki z przemysłu mleczarskiego powinny być kierowane do oczyszczalni indywidualnej, bądź na podczyszczalnię w celu eliminacji np.: tłuszczu, a także neutralizacji ścieków. Zakłady takie powinny posiadać zbiorniki uśredniające, umożliwiające regulowanie spustem ścieków do kanalizacji w zależności od przepływu, szczególnie, gdy nie ma możliwości wyrównania ładunku w sieci. Nierównomierność dopływającego wraz ze ściekami przemysłowymi ładunku stanowi obciążenie dla oczyszczalni komunalnych. Przed przyjęciem ścieków przemysłowych warto zbilansować układ oczyszczania pod kątem przyjęcia i efektywnego oczyszczenia ścieków dopływających do obiektu.

### **3. Charakterystyka oczyszczalni ścieków w Olecku, przyjmującej ścieki mleczarskie bez procesu podczyszczenia i wyrównania ładunku**

Zaprojektowana w 1993 roku, mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Olecku, została oddana do użytku w styczniu 1995 roku. Maksymalna dobowa przepustowość oczyszczalni wynosi  $5870 \text{ m}^3$ . Rzeczywista ilość ścieków dopływających do oczyszczalni to  $Q_{d\acute{s}r} = 3000 \text{ m}^3/\text{d}$ .

Ścieki surowe dopływają do oczyszczalni z kanalizacji miejskiej oraz są dowożone w ilości  $6000 \text{ m}^3/\text{r}$  do punktu zlewnego (o przepustowości  $162 \text{ m}^3/\text{d}$ ), zlokalizowanego w budynku oczyszczania mechanicznego. Stacja oczyszczania mechanicznego o przepustowości  $120 \text{ dm}^3/\text{s}$  składa się z urządzenia Rotomat firmy Huber. Do odwadniania skratek służy zintegrowana z sitem prasa hydrauliczna. Mechanicznie oczyszczone ścieki trafiają do podziemnej, cylindrycznej przepompowni pośredniej o średnicy 10 m i wysokości czynnej 1,9 m. Z przepompowni ścieki tłoczone są do komór sekwencyjnych biologicznych reaktorów. Proces oczyszczania biologicznego prowadzony jest w układzie cyklicznym, w 6 komorach cylindrycznych o średnicy 10 m, wysokości czynnej 11,13 m, pojemności  $847 \text{ m}^3$ .

Reaktory SBR wyposażone są w choinkowe ruszty napowietrzające, drobnopęcherzykowe. Sprężone powietrze do komór SBR dostarczane jest na głębokość 6m, 6 dmuchawami o wydajności  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ , spręż 70 kPa. Czas trwania pojedynczego cyklu każdego reaktora wynosi od 6 do 8 godzin, warunki tlenowe zmieniają się w zakresie  $0 \div 5 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ ,

wiek osadu od 19 do 25 dni. Fazy procesowe sekwencyjnych reaktorów biologicznych obejmują:

- anaerobową fazę defosfatacji,
- aerobową fazę utleniania związków węgla organicznego i nityfikacji,
- anoksydacyjną fazę denityfikacji wtórnej z możliwością dozowania PIX w końcowym stadium fazy,
- przedmuch osadu czynnego,
- sedymentację osadu czynnego z pomiarem zalegania osadów,
- dekantację ścieków oczyszczonych.

Sklarowane ścieki odprowadzane są do 3 stawów stabilizacyjnych. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Lega. Osad nadmierny z bioreaktora odprowadzany jest hydrostatycznie do zagęszczacza lejowego o wysokości 9 m, średnicy 6 m i pojemności 170 m<sup>3</sup>, a następnie zagęszczany wirówką i poddawany autotermicznej tlenowej stabilizacji (ATSO) ulegając przekształceniu w biomasę wykorzystywaną przyrodniczo.

W ciągu doby w każdym z 6 reaktorów odbywają się 3, 4 cykle. Ładunek (BZT<sub>5</sub>) dopływający na komory osadu czynnego wynosi 1580 kg O<sub>2</sub>/d, ładunek zawiesin 1500 kg/d [17].

Zakład mleczarski w Olecku, odprowadzający ścieki do oczyszczalni komunalnej, powstał w 1927 roku. W ostatnich latach zrealizowano inwestycje, mające na celu dostosowanie produkcji i warunków przetwórstwa mleka do wymogów Unii Europejskiej. Należą do nich m. in. oddane do użytku w 2004 roku urządzenia do zagęszczania serwatki oraz w 2005 roku wymiana całej instalacji chłodniczej. Wiodącym produktem OSM w Olecku są sery typu holenderskiego. Produkowane są tam również masło, mleko spożywcze, twarogi, śmietana, maślanka i cukierki krówki [21].

#### **4. Frakcje ChZT w odniesieniu do powszechnie stosowanych parametrów określających materię organiczną w ściekach**

Do parametrów charakteryzujących substancje organiczne zawarte w ściekach powszechnie zaliczane są wskaźniki tj.: Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (BZT<sub>5</sub>), Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT), Ogólny Węgiel Organiczny (OWO).

Żaden z powyższych parametrów nie obrazuje jednak udziału poszczególnych form substancji organicznej w ściekach z podziałem na substancje rozpuszczone i cząsteczkowe. Określenie tych form z dodatkowym uwzględnieniem biodegradowalności i braku podatności na biologiczny rozkład jest natomiast możliwe dzięki specjacji materii organicznej za pomocą ChZT. Fizyczno-chemiczna metoda wyznaczania udziału frakcji w całkowitym ChZT ścieków opiera się na rozdziale przez wirowanie, filtrację i mikrofiltrację.

Podział ChZT całkowitego ścieków na frakcje związków organicznych obrazuje wzór [2, 6, 8, 11, 13, 15]:

$$\text{ChZT} = S_S + S_I + X_S + X_I,$$

gdzie:

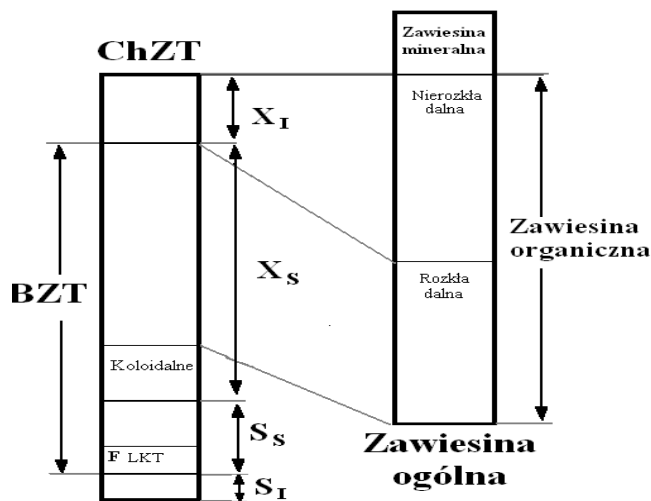
$S_S$  – ChZT związków rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych,

$S_I$  – ChZT związków rozpuszczonych, nieulegających biologicznemu rozkładowi (inertne),

$X_S$  – ChZT związków cząsteczkowych biologicznie wolno rozkładalnych,

$X_I$  – ChZT związków cząsteczkowych biologicznie nierozkładalnych (inertne) [2, 3].

Frakcje niebiodegradowalne ( $S_I$  i  $X_I$ ) nie podlegają zmianom pod wpływem różnych rodzajów bakterii o specyficznych wymaganiach. W procesie osadu czynnego stężenie frakcji rozpuszczonej ( $S_I$ ) w odpływie z reaktorów jest równe stężeniu w dopływie. Natomiast frakcja cząsteczkowa ( $X_I$ ) gromadzi się w systemie, w wyniku wbudowywania w biomase. Przy długim wieku osadu frakcja ta może stanowić znaczną część stężenia suchej masy osadu czynnego. Udział frakcji biodegradowalnych ( $S_S$  i  $X_S$ ) ulega zmianie pod wpływem działania mikroorganizmów i ma duży wpływ na dynamiczne zachowanie procesu (np.: zapotrzebowanie tlenu). Frakcje te mają główne znaczenie w projektowaniu systemów biologicznego usuwania azotu i fosforu. Frakcję rozpuszczoną ( $S_S$ ) stanowią substancje bezpośrednio przyswajane przez mikroorganizmy, metabolizowane dla potrzeb syntezy i pozyskiwania energii. Natomiast frakcja cząsteczkowa ( $X_S$ ) przed sorbcją i wykorzystaniem wymaga rozbitcia przez enzymy zewnątrzkomórkowe [7].



**Rys. 1.** Schemat zależności pomiędzy ChZT, a zawiesziną i relacją do BZT [7]  
**Fig. 1.** The scheme of relationship between COD and suspension, and their relation to BOD [7]

## 5. Materiał i metodyka badań

Celem pracy było wyznaczenie frakcji ChZT i ich zmian oraz udziałów procentowych w całkowitym ChZT ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich, dopływających do mechaniczno-biologicznej oczyszczalni w Olecku. Badania przeprowadzono na przełomie wiosny i lata 2010 roku, w próbkach ścieków: surowych I, po oczyszczaniu mechanicznym II, z poszczególnych faz procesowych SBR III-VI oraz oczyszczonych VII. Dokonano 4 poborów próbek z przesunięciem czasowym 2 tygodniowym. Podane w tabelach 1 i 2 wartości wskaźników są średnią z uzyskanych wyników. W próbkach ścieków oznaczono  $ChZT_{Cr}$ ,  $BZT_5$ , węgiel całkowity, węgiel nieorganiczny oraz ogólny węgiel organiczny, przed i po wydzieleniu zanieczyszczeń rozpuszczonych. Rozdziału dokonywano poprzez odwirowanie w wirówce przy  $RMP = 3000$  obr/min przez 10 min, dekantację i sączenie przez sączek membranowy z włókna szklanego o porach wielkości  $0,45 \mu m$ .

Średni dobowy dopływ ścieków surowych do oczyszczalni w analizowanym okresie wahał się od  $2850 m^3/d$  do  $3120 m^3/d$ , natomiast udział ścieków mleczarskich wahał się od 14 do 20%.

Metodyka wyznaczenia frakcji ChZT w ściekach została opracowana na podstawie niemieckiego zbioru zasad, wytycznych ATV-DVWK-A131P [22].

Organiczne zanieczyszczenia rozpuszczone obliczono na podstawie:

$$S_{\text{ChZT}} = S_s + S_I [\text{mg O}_2/\text{dm}^3]$$

gdzie:

$S_s$  – ChZT zw. rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych,

$S_I$  – ChZT zw. rozpuszczonych, nieulegających biologicznemu rozkładowi.

W celu określenia  $S_{\text{ChZT}}$  – oznaczono ChZT ścieków surowych po procesie wirowania i filtracji. Określenie frakcji rozpuszczonej biologicznie nierozkładalnej  $S_I$  polegało na oznaczeniu ChZT próbki ścieków oczyszczonych sączonych, według metodyki przedstawionej powyżej. Frakcja związków rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych  $S_s$  wyznaczona została z różnicy:

$$S_s = S_{\text{ChZT}} - S_I [\text{mg O}_2/\text{dm}^3]$$

Frację zanieczyszczeń cząsteczkowych biologicznie wolno rozkładalnych  $X_S$  wyznaczono z równania:

$$X_S = \text{BZT}_C - S_s [\text{mg O}_2/\text{dm}^3]$$

gdzie:

$\text{BZT}_C$  – BZT całkowite,

$S_s$  – ChZT zw. rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych.

BZT całkowite obliczono na podstawie oznaczonego doświadczalnie  $\text{BZT}_5$  ścieków. Kinetyka pierwszej fazy rozkładu BZT, opisana równaniem reakcji I rzędu:

$$\text{BZT}_t = \text{BZT}_C (1 - 10^{-k \cdot t}),$$

gdzie:

$\text{BZT}_t$  – zapotrzebowanie tlenu po czasie  $t$ ,

$k$  – stała szybkości reakcji,  $\text{d}^{-1}$ , dla substancji zawartych w ściekach bytowych mieści się w przedziale  $0,1 \div 0,3/\text{d}$ , przyjmuje się, że średnia jej wartość wynosi  $0,23/\text{d}$  [9],

$\text{BZT}_C$  – zapotrzebowanie całkowite tlenu dla I fazy rozkładu [12].

Przyjmując  $t = 5$  [d] oraz  $k = 0,23$  [ $d^{-1}$ ] uzyskano uproszczony wzór:  $BZT_c = BZT_5/0,6$ .

Całkowite stężenie substancji organicznych cząsteczkowych określono na podstawie zależności podanej w wytycznych ATV-131 [15]:

$$X_I = A \cdot X_{ChZT}, [\text{mg O}_2/\text{dm}^3],$$

gdzie:

$X_{ChZT}$  – całkowite stężenie substancji organicznych cząsteczkowych  
 $X_{ChZT} = X_s + X_I$

$A$  – współczynnik zmieniający się w zakresie od 0,2 do 0,35 w zależności od rodzaju ścieków, względnie czasu zatrzymania ścieków w osadniku wstępnym, dla badanych ścieków przyjęto  $A = 0,25$ , dlatego:  $X_I = 0,25 \cdot X_{ChZT}$ .

Podstawiając do równania powyższe zależności stężenie substancji organicznych cząsteczkowych obliczono na podstawie:

$$X_{ChZT} = X_s / 0,75 [\text{mg O}_2/\text{dm}^3]$$

Frację cząsteczkową biologicznie nierozkładalną  $X_I$  określono z różnicy uzyskanych wartości  $X_{ChZT}$  i  $X_s$ :  $X_I = X_{ChZT} - X_s$  [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ]

## 6. Dyskusja uzyskanych wyników

Wyznaczony w badaniach skład ścieków dopływających do oczyszczalni w Olecku, charakteryzujący substancje organiczne w nich zwarte podano w tabeli 1. Dodatkowo określono zmiany wartości po kolejnych stopniach oczyszczania. Średnie ChZT ścieków komunalnych dopływających do oczyszczalni przekraczało  $1100 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , co stanowi wartość większą niż prezentowane w badaniach frakcjonowania ścieków za pomocą CHZT Dymaczewskiego [5], Myszograj [12], Płucienik-Koropcuk [15], Sadeckiej [16] oraz Pasztor i in. [14] w większości oczyszczalni węgierskich.  $BZT_5$  wynosiło  $600 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , co stanowi wartość dwukrotnie większą, od przedstawionej przez Sadecką, Płucienik-Koropcuk [16].



**Tabela 1.** Zmiany wartości BZT<sub>5</sub>, ChZT, OW, O<sub>2</sub>N oraz O<sub>2</sub>W w ściekach z oczyszczalni w Olecku  
**Table 1.** Changes of BOD<sub>5</sub>, COD, TC, TIC and TOC values in wastewater from WWTP in Olecko

Parametr	jednostka	I surowe	II po ocz. mech.	III SBR K4	IV SBR K4	V SBR K4	VI SBR K4	VII oczysz- czone
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	600,00	620,00	100,00	70,00	40,00	44,00	11,00
	odchylenie st.	± 63,24	± 36,51	± 21,60	± 18,26	± 9,13	± 11,43	± 4,08
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1174,00	1221,00	246,20	180,30	120,90	124,20	50,50
	odchylenie st.	± 197,22	± 215,66	± 41,53	± 33,28	± 31,90	± 35,82	± 6,06
ChZT*	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	596,00	601,00	68,80	39,20	36,90	40,00	25,10
	odchylenie st.	± 143,80	± 86,29	± 14,83	± 9,42	± 10,71	± 6,81	± 3,78
Węgiel całkowity	mg OW/dm <sup>3</sup>	842,71	995,08	182,76	161,95	156,06	166,12	141,72
	odchylenie st.	± 49,46	± 76,40	± 61,24	± 60,60	± 41,63	± 30,32	± 13,94
Węgiel całkowity*	mg OW/dm <sup>3</sup>	580,78	625,87	139,95	133,47	143,38	148,80	131,66
	odchylenie st.	± 53,34	± 81,35	± 32,17	± 25,14	± 21,90	± 6,54	± 7,85
Węgiel nieorganiczny	mg O <sub>2</sub> N/dm <sup>3</sup>	115,45	123,16	123,82	116,14	110,21	110,09	102,51
	odchylenie st.	± 16,63	± 23,36	± 48,87	± 44,77	± 28,49	± 32,31	± 11,04
Węgiel nieorganiczny*	mg O <sub>2</sub> N/dm <sup>3</sup>	80,56	60,36	98,07	96,68	103,41	110,67	104,79
	odchylenie st.	± 21,33	± 13,45	± 21,21	± 11,72	± 12,62	± 7,23	± 17,39
Ogólny węgiel org.	mg O <sub>2</sub> W/dm <sup>3</sup>	720,31	871,92	58,95	45,80	45,85	56,03	39,21
	odchylenie st.	± 43,82	± 67,37	± 31,23	± 16,42	± 14,59	± 15,11	± 4,58
Ogólny węgiel org.*	mg O <sub>2</sub> W/dm <sup>3</sup>	500,22	565,51	41,88	36,80	39,97	38,13	26,87
	odchylenie st.	± 31,65	± 68,14	± 11,36	± 18,64	± 7,14	± 10,18	± 13,43

\* – po filtracji 0,45µm

Na pompownię pośrednią usytuowaną za obiektem oczyszczania mechanicznego trafiają odcieki z wirówek zagęszczających osad, powodujące okresowe wzrosty parametrów ścieków. Dlatego też, maksymalne wartości BZT<sub>5</sub> oraz ChZT, OW, OWO odnotowano w ściekach po mechanicznym oczyszczaniu, zarówno w próbkach przed jak i po wydzieleniu zanieczyszczeń rozpuszczonych. Natomiast maksymalne stężenie ogólnego węgla nieorganicznego przekraczające 120 mg/dm<sup>3</sup> w ściekach przed wydzieleniem zanieczyszczeń rozpuszczonych zaobserwowano w próbkach pobranych z SBR (fazy defosfatacji), podczas gdy w próbkach po odwirowaniu i sączeniu największe jego wartości ponad 110 mg/dm<sup>3</sup> odnotowano w fazie denitryfikacji.

Udziały frakcji ChZT po kolejnych etapach oczyszczania podano w tabeli 2. Wyniki badań próbek ścieków oraz wykonane obliczenia wykazały, że w ściekach surowych frakcje ChZT charakteryzujące substancje rozpuszczone S<sub>T</sub> wynosiły 596 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, gdyż S<sub>T</sub> = S<sub>S</sub>+S<sub>I</sub>, gdzie: S<sub>S</sub> = 571 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, a S<sub>I</sub> = 25 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i miały ponad 50% udział w całkowitym ChZT, co odróżnia je od ścieków surowych poddawanych frakcjonowaniu ChZT prezentowanych w artykułach [10÷15]. Natomiast frakcje substancji organicznych cząsteczkowych ścieków surowych kształtowały się na poziomie X<sub>S</sub> = 429 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, X<sub>I</sub> = 143 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, mając blisko 49% udział w całkowitym ChZT, stanowiąc wartości bardzo zbliżone do prezentowanych przez Dymaczewskiego [5], natomiast znacznie mniejszy od wyznaczonych w oczyszczalniach węgierskich przez Pastora i in. [14].

Analizując zmiany udziału poszczególnych frakcji (tabela 2) możliwe jest stwierdzenie, że frakcje biodegradowalne w ściekach surowych stanowiły ponad 85% całkowitego ChZT, gdyż: S<sub>S</sub> = 571 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> oraz X<sub>S</sub> = 429 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, co jest udziałem bardzo zbliżonym do wyników (seria I: 90%, seria II: 84%, seria III: 85%) uzyskanych przez Arslan i Ayberka 2003 [1], w biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Turcji, o Qdśr = 66960 m<sup>3</sup>/d, oraz znacznym udziale ścieków z przemysłu chemicznego, farmaceutycznego i drożdżarskiego. Dominującą frakcją ChZT w ściekach surowych była frakcja związków rozpuszczonych, łatwo biodegradowalnych, decydująca o powodzeniu procesów denitryfikacji i defosfatacji, odmiennie niż w wynikach prezentowanych przez Mąkinia [10], Myszograj [11], Myszograj i in. [13], Płciennik-Koropczuk [15], Pasztor i in. [14]. Ponad 40% udział frakcji S<sub>S</sub> w ściekach surowych odnotował natomiast Pasztor i in. [14] w ściekach z oczyszczalni w węgierskim Vaszprem (tabela 4).

**Tabela 2.** Frakcje ChZT [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ] oraz ich procentowy udział [%] w ściekach z oczyszczalni w Olecku  
**Table 2.** COD fractions [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ] and their percentage share [%] in wastewater from WWTP in Olecko

Frakcje ChZT	jednostka	I surowe	II po ocz. mech.	III SBR K4	IV SBR K4	V SBR K4	VI SBR K4	VII oczyszczone
$S_s$	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ / [%]	571,0 / 48,9	576,0 / 47,5	43,7 / 18,8	14,1 / 8,0	11,8 / 10,7	14,9 / 12,6	0,0 / 0,0
$S_i$	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ / [%]	25,0 / 2,2	25,0 / 2,1	25,0 / 10,7	25,0 / 14,2	25,0 / 22,8	25,0 / 21,2	25,0 / 50,6
$X_s$	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ / [%]	429,0 / 36,7	457,4 / 37,8	123,0 / 52,9	102,6 / 58,3	54,9 / 49,9	58,4 / 49,6	18,3 / 37,0
$X_i$	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ / [%]	143,0 / 12,2	152,0 / 12,6	41,0 / 17,6	34,2 / 19,5	18,3 / 16,6	19,5 / 16,6	6,1 / 12,4
$\Sigma$ ChZT	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	1168,0	1210,0	232,7	175,9	110,0	117,8	49,4
$(\text{ChZT} - \Sigma\text{ChZT} / \text{ChZT}) \cdot 100$	[%]	0,51	0,90	5,48	2,44	9,02	5,15	2,18

Znaczący udział (prawie 40%) w ściekach surowych miała frakcja związków cząsteczkowych biologicznie wolno rozkładalnych  $X_S$ . Stężenie frakcji związków rozpuszczonych niepodatnych na rozkład biologiczny, opuszczających system w odpływie, wynosiło  $25 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  i nie ulegało zmianom po kolejnych stopniach mechaniczno-biologicznego oczyszczania. W wyniku procesów biochemicznych zachodzących w SBR nastąpił wzrost udziału frakcji  $X_S$  oraz  $X_I$  (tabela 2). Zmiany udziału frakcji  $S_S$  i  $X_I$  wynikają z hydrolizy frakcji cząsteczkowej wolno biodegradowalnej [6].

W ściekach oczyszczonych frakcje ChZT substancji cząsteczkowych miały ponad 49% udział w ChZT całkowitym i kształtowały się na poziomie:  $X_S = 18,3 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , a  $X_I = 6,1 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Oczywiście konsekwencją zmniejszenia udziału frakcji  $X_S$  i  $X_I$ , usuwanych ze ścieków z osadem nadmiernym, był wzrost udziału w ściekach oczyszczonych frakcji  $S_I$  z 21,1 do 50,6% (tabela 2). Łącznie frakcje inertne ( $S_I$  i  $X_I$ ) w ściekach oczyszczonych stanowiły 63%, natomiast frakcja związków rozpuszczonych biologicznie rozkładalnych  $< 1\%$ .

Udział procentowy wyznaczonych w badaniach frakcji ChZT surowych ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich, dopływających do oczyszczalni w Olecku porównano z danymi literaturowymi i podano w tabelach 3 i 4.

Na podstawie powyższych zestawień można zauważyć, że wyznaczone w badaniach frakcje ChZT surowych ścieków z oczyszczalni w Olecku odbiegają od przedziałów prezentowanych w literaturze, zarówno polskiej jak i zagranicznej. Największe różnice widoczne są w procentowym udziale frakcji substancji rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych  $S_S$ . Prawie tak duży udział frakcji  $S_S$  w ściekach surowych był odnotowany jedynie w badaniach prowadzonych w Politechnice Poznańskiej przez Dymaczewskiego oraz przez Pasztorę w Uniwersytecie Pannonia w Vaszprem.

**Tabela 3.** Udział frakcji w całkowitym ChZT ścieków surowych w porównaniu z danymi polskich autorów

**Table 3.** Content of fractions in the total COD of raw wastewater in comparison to Polish references

Fracja ChZT	Myszograj Sadecka [13]	Mąkinia [10]	Dymaczewski [5]	Sadecka Płuciennik- Koropczuk [16]	Myszograj [11]	Płuciennik-Koropczuk [15]	Dane własne
	2004	2006	2008	2009	2005	2009	2010
	Qdśr=2822m <sup>3</sup> /d	Qdśr=18000m <sup>3</sup> /d RLM=370000	Qdśr=100260m <sup>3</sup> /d RLM=1026000	Qdśr=51225 m <sup>3</sup> /d	Qdśr=2654m <sup>3</sup> /d- 2851m <sup>3</sup> /d	Qdśr=51225 m <sup>3</sup> /d RLM=195000	Qdśr=3000 m <sup>3</sup> /d RLM=30970
	Polska Sulechów	Polska Gdańsk	Polska Poznań	Polska Zielona Góra	Polska Sulechów	Polska Zielona Góra	Polska Olecko
	%	%	%	%	%	%	%
<b>S<sub>s</sub></b>	25,9	13,0÷16,0	30,2÷46,9	24,6	22,0÷27,0	24,6	48,9
<b>S<sub>t</sub></b>	2,6	5,4÷6,8	6,5÷8,0	5,5	1,0÷3,0	5,7	2,2
<b>X<sub>s</sub></b>	53,6	23,1÷27,6	37,1÷40,9	52,4	54,0÷56,0	52,3	36,7
<b>X<sub>t</sub></b>	17,9	11,5÷13,1	4,0÷12,0	17,5	18,0÷19,0	17,4	12,2

**Tabela 4.** Udział frakcji w całkowitym ChZT ścieków surowych w porównaniu z danymi autorów węgierskich  
**Table 4.** Content of fractions in total COD of raw wastewater in comparison to Hungarian references

Autor	Pasztor, Thury, Pulai [14]											Dane własne
Rok	2009											2010
QdśrOŚ	Qdśr = 100÷15000 m <sup>3</sup> /d											Qdśr = 3000 m <sup>3</sup> /d
Rodzaj ścieków	Ścieki komunalne z minimalnym udziałem ścieków przemysłowych											ść kom + mlecz.
Kraj	Węgry											Polska
Miasto	Harskut	Liter	Nagyvazsony	Bakonybel	Borzavar	Dudar	Padrag	Epleny	Szapar	Zirc	Vaszpre	Olecko
COD	987,0	443,0	765,0	1092,0	1362,0	867,0	582,0	977,0	665,0	280,0	490,0	1174,0
Fracja ChZT	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
S <sub>s</sub>	20,4	17,3	20,0	27,3	26,8	13,0	10,0	25,4	30,4	10,1	40,7	48,9
S <sub>i</sub>	5,7	5,3	3,3	2,4	3,2	6,5	10,8	2,1	5,4	3,9	2,2	2,2
X <sub>s</sub>	57,5	64,8	47,3	37,9	48,0	48,2	54,8	41,4	35,9	65,5	46,1	36,7
X <sub>i</sub>	16,5	12,6	29,4	32,5	22,1	32,3	24,4	31,1	28,3	20,6	11,1	12,2

Frakcja substancji rozpuszczonych niebiodegradowalnych  $S_I$  w całkowitym ChZT ścieków surowych kształtuje się na poziomie zbliżonym do prezentowanych przez Myszograj [11], Myszograj, Sadecką [13], i Pasztorą i in. [14] (oczyszczalnie ścieków w Bakonybel, Epleny, Vaszprem), natomiast wyznaczona w badaniach frakcja substancji cząsteczkowych ulegających wolnej biodegradacji  $X_S$  mieści się w przedziale przedstawionym przez Pastora i in. [14] w ściekach z oczyszczalni w Bakonybel oraz Szapar, a także jest bardzo zbliżona do uzyskanej przez Dymaczewskiego [5]. Frakcja niebiodegradowalna organicznych związków cząsteczkowych  $X_I$  wyznaczona w badaniach odpowiada udziałom autorstwa Mąkinia [10] – w oczyszczalni Gdańsk Wschód, a także Pasztorą i in. [14] – w oczyszczalniach w Liter i Vaszprem oraz Dymaczewskiego [5] – w Centralnej Oczyszczalni Ścieków dla Poznania.

W celu kolejnej analizy porównawczej uzyskane wyniki frakcjonowania za pomocą ChZT po kolejnych etapach biologiczno-mechanicznego oczyszczania zestawiono z wartościami prezentowanymi przez Myszograj [11] i podano w tabeli 5.

**Tabela 5.** Zmiany frakcji ChZT w ściekach po kolejnych stopniach oczyszczania

**Table 5.** Changes of the COD fractions in wastewater after subsequent stages of treatment

Frakcja ChZT	Myszograj S. 2005			Dane własne 2010		
	surowe	oczyszcz. mech.	oczyszcz. biolog.	surowe	oczyszcz. mech.	oczyszcz. biolog.
	%	%	%	%	%	%
$S_S$	22÷27	37÷44	<1	48,9	47,4	< 1
$S_I$	1÷3	3÷13	39÷59	2,2	2,1	50,6
$X_S$	54÷56	37÷45	31÷46	36,7	37,8	37,0
$X_I$	18÷19	12÷15	10÷15	12,2	12,6	12,4

Największe różnice widoczne są w udziale frakcji biodegradowalnych ( $S_S$  i  $X_S$ ) ścieków surowych. Po procesie oczyszczania mechanicznego rozbieżności dotyczą frakcji rozpuszczonej łatwo biodegradowalnej, natomiast wyznaczona w badaniach frakcja substancji rozpuszczonych nie ulegających biologicznemu rozkładowi jest nieznacznie mniejsza od prezentowanej przez Myszograj [11]. Frakcje ChZT ścieków oczyszczonych analizowanych w 2005 i w 2010 roku mają takie same udziały procentowe.

## 7. Wnioski

1. W całkowitym ChZT surowych ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków z przemysłu mleczarskiego dominuje frakcja związków rozpuszczonych łatwo biodegradowalnych. Może być ona usuwana bezpośrednio przez mikroorganizmy lub dyfundować do kłaczków osadu czynnego. Duży udział frakcji wpływającej na powodzenie procesów denitryfikacji i defosfatacji klasyfikuje ścieki komunalne z dużym udziałem ścieków mleczarskich jako intensywnie podatne na rozkład biologiczny.
2. Badane ścieki z Olecka charakteryzowała duża zawartość rozpuszczonych substancji łatwo biodegradowalnych  $S_S$  (blisko 50%), związana najprawdopodobniej z dużym udziałem w surowych ściekach komunalnych ścieków z przemysłu mleczarskiego. Frakcja  $S_S$  zawiera produkty fermentacji metanowej (lotne kwasy tłuszczowe) oraz substancje łatwo fermentujące, dlatego też celowym wydaje się sprawdzenie udziału LKT w ściekach dopływających do oczyszczalni w Olecku, a następnie przeliczenie na  $ChZT_{LKT}$  w kolejnym cyklu badawczym.
3. Po oczyszczaniu mechanicznym powinno nastąpić zmniejszenie udziału frakcji cząsteczkowej ( $X_S+X_I$ ) oraz wzrost ilości substancji rozpuszczonych. Oczekiwanego efektu nie odnotowano, co spowodowane było zawracaniem cieczy osadowych z przeróbki osadów do przepompowni pośredniej – miejsca poboru próbki II. W kolejnym cyklu badawczym, próbki ścieków oczyszczonych mechanicznie pobierane będą przed obiektem przepompowni pośredniej w celu sprawdzenia wpływu oczyszczania mechanicznego na zmiany udziału frakcji ChZT.
4. W wyniku procesów biochemicznych zachodzących w SBR nastąpił wzrost udziału frakcji  $X_S$  oraz  $X_I$ . Zmiany udziału frakcji  $S_S$  i  $X_I$  wynikają z hydrolizy frakcji cząsteczkowej wolno biodegradowalnej.
5. Niewielki udział (12,4%) frakcji cząsteczkowej niebiodegradowalnej w ściekach oczyszczonych pozwala stwierdzić, że zachodzące procesy oczyszczania mechanicznego i biochemicznego w oczyszczalni ścieków w Olecku działają z dużą efektywnością.



## Literatura

1. **Arslan A., Ayberk S.:** *Characterisation and biological treatability of „Izmit industrial and domestic wastewater treatment plant” wastewater.* Water SA, 29, 4, 451÷456.
2. **Bever J., Stein A., Teichmann H.:** *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków.* Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO. Bydgoszcz 1997.
3. **Baczyński T.:** *Przegląd metod służących wyznaczaniu frakcji ChZT w ściekach.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 29÷35. 10.2010.
4. **Bartkiewicz B., Umiejewska K.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych,* PWN. 2010.
5. **Dymaczewski Z.:** *Charakterystyka frakcji organicznych ścieków miejskich pod kątem modelu osadu czynnego ASM2d.* Przemysł Chemiczny, 87/5, 440÷442. 2008.
6. **Henze M., Harremoës P., Jes la Cour J., Arvin E.:** *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne.* Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2000.
7. **Kalinowska E., Bonar G., Duma J.:** *Zasady i praktyka oczyszczania ścieków.* LEMtech Konsulting. Kraków 2008.
8. **Klimiuk E., Lebkowska M.:** *Biotechnologia w ochronie środowiska.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2008.
9. **Łomotowski J., Szpindor A.:** *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków.* Arkady. Warszawa 1999.
10. **Mąkinia J.:** *Performance prediction of full-scale biological nutrient removal systems using complex activated sludge models,* Univ. Hannover. Hannover 2006.
11. **Myszograj S.:** *Charakterystyka frakcji ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków.* Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 32, 873÷879. 2005.
12. **Myszograj S.:** *Badania podatności na rozkład biologiczny ścieków bytowo-gospodarczych w warunkach testów laboratoryjnych.* Przemysł Chemiczny, 87, 5, 527÷530. 2008.
13. **Myszograj S., Sadecka Z.:** *Fracje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie.* Rocznik Ochrona Środowiska, 6, 233÷244. 2004.
14. **Passtor I., Tury P., Pulai J.:** *Chemical oxygen demand fractions of municipal wastewater for modeling of wastewater treatment.* Int. J. Environ. Sci. Tech., 6 (1), 51÷56. 2009.
15. **Pluciennik-Koropczuk E.:** *Fracje ChZT miarą skuteczności oczyszczania ścieków.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 11÷13, 7÷8. 2009.
16. **Sadecka Z., Pluciennik-Koropczuk E.:** *Fracje ChZT w modelach biokinetycznych.* Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, Uniwersytet Zielonogórski, 39÷48. 2009.

17. Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Olecku.
18. Rocznik Statystyczny 2009, Główny Urząd statystyczny.
19. *Rynek mleka, stan i perspektywy. Analizy rynkowe*. IV 2006 – X 2008. Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej – Państwowy Instytut Badawczy, Agencja Rynku Rolnego, MRiRW.
20. **Szetela R.:** *Dynamiczny symulator oczyszczalni-pomoc w nauczaniu technologii ścieków*. Nowe media w edukacji. Oficyna Wydawnicza Polit. Wrocławskiej, 177–183. Wrocław 2005.
21. [www.osmolecko.pl](http://www.osmolecko.pl)
22. Wytyczne ATV-DVWK-A131P: *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym*. Załącznik Bilans ChZT, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 2000.

## **Changes of COD Fractions Share During Municipal Wastewater Treatment with Big Dairy Wastewater Participation**

### **Abstract**

The aim of the paper was to characterize organic matter ( $S_s$ ,  $S_I$ ,  $X_s$ ,  $X_I$  fractions of total COD) in municipal wastewater with big dairy wastewater participation in a mechanical-biological wastewater treatment plant (WWTP) in Olecko.

In order to make physicochemical determinations, the following types of wastewater samples were collected: influent (I), wastewater after mechanical treatment (II), wastewater from particular SBR work stages (III-VI), effluent (VII). Methodology of COD fractions determination was worked out on the basis of ATV-131 guidelines.

In total COD of raw municipal wastewater with big dairy wastewater participation the determinable COD fractions were as follows: readily biodegradable substrates  $S_s$  (48.9% of total COD) and slowly biodegradable substrates  $X_s$  (36.7% of total COD). The determinable COD fractions in effluent were as follows: non-biodegradable (inert) soluble organic material  $S_I$  (50.6% of total COD) and slowly biodegradable substrates  $X_s$  (37.0% of total COD).

About 85% of total COD in the raw wastewater flowing into the wastewater treatment plant in Olecko were the following fractions: slowly biodegradable organic matter  $X_s$  and readily biodegradable substrate  $S_s$ .