

WSPOMAGANIE DENITRYFIKACJI W CZTEROSTOPNIOWYM BIOLOGICZNYM ZŁOŻU OBROTOWYM

Artur Mielcarek¹, Joanna Rodziewicz¹, Wojciech Janczukowicz¹, Anna Wolter¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn, e-mail: artur.mielcarek@uwm.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem badań było określenie stopnia wykorzystania substratu organicznego w procesie denitryfikacji z udziałem błony biologicznej w laboratoryjnym modelu czterostopniowego biologicznego złoża obrotowego. Zanurzenie tarcz wynosiło 40%. Jako substrat organiczny zastosowano kwas octowy, wprowadzany do czwartego (ostatniego) stopnia złoża. Obserwowano wykorzystanie substratu dla 2 i 24h. Dla krótszego czasu zanotowano usunięcie $37,9 \pm 1,8 \text{ mgN} \cdot \text{m}^{-2}$ przy jednoczesnym wykorzystaniu $499,9 \pm 33,2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{m}^{-2}$ związków organicznych. Wydłużenie czasu gwarantowało wyższą efektywność denitryfikacji. Stosunek wykorzystanego substratu organicznego do ilości usuniętego azotu wynosił 13:1 i 21:1 odpowiednio dla 2 i 24h.

Słowa kluczowe: biologiczne złożo obrotowe, denitryfikacja, zewnętrzne źródło węgla organicznego, kwas octowy

DENITRIFICATION PROCESS ENHANCING IN FOUR-STAGES ROTATING BIOLOGICAL CONTACTOR

ABSTRACT

The aim of the study was to determine the degree of an organic substrate consumption in the denitrification process involving a biofilm in four-stages laboratory scale rotating biological contactor (RBC). The discs submergence was 40% of their diameter. Acetic acid, used as external carbon source, was fed to the fourth stage of RBC. Consumption of substrate was observed for 2 and 24 hours. For a shorter period there was the removal of $37.9 \pm 1.8 \text{ mgN} \cdot \text{m}^{-2}$, while using $499.9 \pm 33.2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{m}^{-2}$ of organic compounds. The prolongation of the experiment duration guaranteed higher efficiency of denitrification. The ratio of organic substrate used to the amount of nitrogen removed was 13: 1 and 21: 1 for 2 and 24 hours respectively.

Keywords: rotating biological contactor, denitrification, external organic carbon source, acetic acid

WSTĘP

Biologiczne złoża obrotowe powszechnie stosowane do oczyszczania małych ilości ścieków komunalnych zapewniają wysoką efektywność usuwania związków organicznych oraz utlenianie związków azotu. Do zalet ich stosowania należą niskie koszty eksploatacyjne, duża niezawodność i stabilność pracy, również przy zmieniających się parametrach dopływających ścieków. Wymagania w odniesieniu do jakości oczyszczonych ścieków wprowadzanych do środowiska spowodowały, że w wielu przypadkach oczyszczanie ścieków na biologicznych złożach okazało się być

jednak niewystarczające. Należy również spodziewać się, że ograniczenia związane z wprowadzaniem zanieczyszczeń, w tym związków biogenych będą sukcesywnie zaostrzane. Zintegrowane usuwanie związków węgla, azotu i fosforu obecnie zapewniają przede wszystkim instalacje oparte na osadzie czynnym. Pomimo wysokiej efektywności w usuwaniu związków biogenych, wymagają one jednak szeregu uwarunkowań, które należy spełnić, aby zapewnić stabilny wzrost i rozwój mikroorganizmów, i tym samym określony poziom oczyszczania ścieków. Ponadto układy te generują znacznie więcej biomasy nadmiernej w porównaniu do instalacji z błoną

biologiczną, a której zagospodarowanie może generować nawet 60% kosztów funkcjonowaniem całej oczyszczalni ścieków. Ilość ta wzrasta w sytuacji, gdy do reaktora wprowadzany jest dodatkowy ładunek związków organicznych, jako tzw. zewnętrzne źródło węgla organicznego w celu wspomaganie biologicznego usuwania związków biogennych [Horan 1990, Low i Chase 1999].

Rozwiązaniem problemu może być zastosowanie komory denitryfikacyjnej, w której biomasa występować będzie w postaci błony biologicznej, a także wprowadzanie rozwiązań konstrukcyjnych i technologicznych, w tym tworzenie warunków dla takich procesów jak denitryfikacja defosfatacyjna ograniczających koszty związane z usuwaniem związków azotu i fosforu. Zachodzą one w określonych warunkach, które w przypadku reaktorów z błoną biologiczną często znacznie łatwiej jest uzyskać niż w przypadku komór osadu czynnego [Mielcarek i in. 2015a]. Wymaga to jednak poznania szeregu aspektów związanych z pobieraniem, a następnie wykorzystaniem przez zbiorowiska mikroorganizmów substratu organicznego w celu zapewnienia efektywnej denitryfikacji czy defosfatacji. Wynika to, z faktu, że w przypadku biofilmu transport substratów i produktów w układzie ścieki–mikroorganizmy–ścieki, a także mikroorganizmy–mikroorganizmy znacznie różni się od tego występującego w kłaczkach osadu czynnego. Ponadto budowa morfologiczna biofilmu sprawia, że istnieje możliwość do jednoczesnego występowania w nim warunków tlenowych, anoksydacyjnych oraz beztlenowych odpowiednio w powierzchniowych i głębszych warstwach [Miksch i Sikora 2010, Mielcarek i in. 2015a].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wykorzystania substratu organicznego w procesie denitryfikacji z udziałem błony biolo-

gicznej w czterostopniowym biologicznym złożu obrotowym w skali laboratoryjnej przy wysokim stężeniu tlenu w oczyszczanych ściekach. Jako substrat organiczny zastosowano kwas octowy, którego wykorzystanie w dysymilacyjnej redukcji azotanów zbadano w dwóch reżimach czasowych: 2 i 24h.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Badania przeprowadzono na wpracowanym czterostopniowym biologicznym złożu obrotowym w skali laboratoryjnej. Zanurzenie tarcz obracających się z prędkością 10 obr.·min⁻¹ wynosiło 40%. Tarcze wykonane były ze stali nierdzewnej. Złoże podzielone było na 4 sekcje po 8 tarcz. Łączona powierzchnia tarcz w jednej sekcji wynosiła 0,72 m². Do pierwszego stopnia złoża doprowadzono syntetyczne ścieki o parametrach charakterystycznych dla ścieków komunalnych. Do ich przygotowania wykorzystano bulion wzbogacony, skrobię, CO(NH₂)₂, CH₃COONa, MgSO₄·7H₂O, KCl, CaCl₂ oraz wodę wodociągową. W czasie eksploatacji złoża hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w każdej sekcji wynosił 2h. Parametry ścieków surowych doprowadzanych do układu przedstawiono w tabeli 1.

W wyniku stopniowania układu uzyskano w czwartym (ostatnim) stopniu, niskie stężenie związków organicznych stanowiących głównie frakcję inertną, utlenione związki azotu oraz fosforu. W celu zapewnienia substratu organicznego dla przebiegu denitryfikacji wprowadzono do czwartego stopnia zewnętrzne źródło węgla organicznego w postaci 2% roztworu kwasu octowego. Dawka kwasu została ustalona na podstawie wcześniejszych badań [Mielcarek i in. 2015a].

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne ścieków doprowadzanych do czterostopniowego biologicznego złoża obrotowego w skali laboratoryjnej

Table 1. The physicochemical parameters of wastewater fed to the four-stages laboratory scale rotating biological contactor

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Temperatura	°C	20±2
Odczyn	pH	8,20
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)	mg O ₂ ·dm ⁻³	530,5
Azot ogólny	mg Nog·dm ⁻³	110,5
Azot azotanowy (III)	mg N _{NO₂} ·dm ⁻³	0,0
Azot azotanowy (V)	mg N _{NO₃} ·dm ⁻³	0,0
Fosfor całkowity	mg P·dm ⁻³	14,0

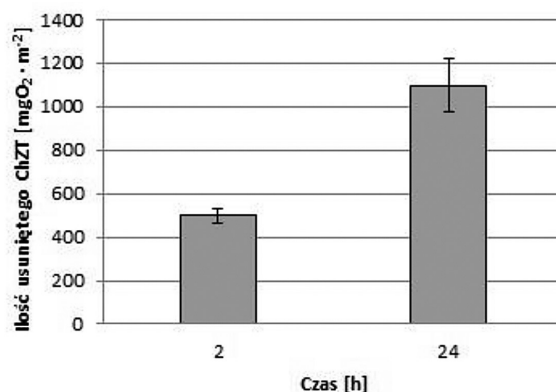
Badania przeprowadzono po odcięciu dopływu ścieków surowych do złoża oraz pomiędzy poszczególnymi sekcjami. Następnie pobrano próbkę kontrolną ścieków z 4 stopnia. Po pobraniu próbki wprowadzono dawkę kwasu octowego. Następne próbki do analiz pobierano po 2 i 24 h od wprowadzenia kwasu. Końcowym etapem było ponowne podłączenie dopływu w celu przepłukania złoża ściekami syntetycznymi. Badania wykonano w 3 powtórzeniach w 3-, 4-dniowych odstępach czasu.

W ściekach przesączonych oznaczano: odczyn (z dokładnością do 0,01 pH); temperaturę (z dokładnością do 1 °C) za pomocą pehametru CP-105 waterproof Elmetron; stężenie tlenu rozpuszczonego (z dokładnością do 0,01 mgO₂·dm⁻³) za pomocą sondy tlenowej WTW Oxi 330i/ SET; stężenie substancji organicznych wyrażonych chemicznym zapotrzebowaniem tlenu metodą dwuchromianową (ISO 6060:1989); azot amonowy (ISO 5664, 1984); azot azotanowy (V) [ISO 7890-3:1988]; azot azotanowy (III) [ISO 6777:1984]; azot ogólny za pomocą Analizatora Ogólnego Węgla Organicznego TOC-L CPH/CPN z urządzeniem TNM-L do oznaczania azotu ogólnego metodą „spalania utleniającego-chemiluminescencja”.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

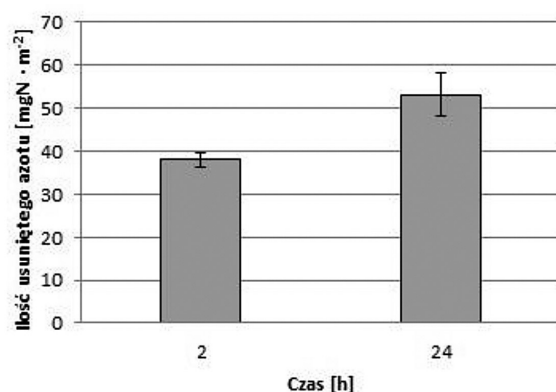
Transport substratów i produktów w układzie ścieki-mikroorganizmy-ścieki w instalacjach z błoną biologiczną przebiega inaczej niż w kłaczkach osadu czynnego. Związki organiczne muszą najpierw pokonać granicę ciecz-biofilm i dopiero mogą być przemieszczane do komórek mikroorganizmów, przede wszystkim na drodze dyfuzji. W miarę przenikania do głębszych warstw stężenie substratu zazwyczaj ulega zmniejszeniu, a głębokość do której dociera zależy m.in. od charakteru substancji, jej stężenia, szybkości pobierania przez mikroorganizmy czy porowatości biofilmu [Nicoletta i in. 2000]. Oznacza to, że kinetyka denitryfikacji nie zależy bezpośrednio od stężenia związków organicznych i azotanów w oczyszczanych ściekach, jednakże dla tych samych warunków wzrost stężenia tych substratów wpływa na zwiększenie głębokości, na jaką docierają w profilu błony biologicznej i tym samym jaki jej procent zaangażowany jest w ten proces. W przeprowadzonych badaniach ścieki doprowadzane do biologicznego złoża obrotowego ulegały nityfi-

kacji poprzedzonej usunięciem związków organicznych, w taki sposób, że do czwartego stopnia dopływały ścieki zawierające przede wszystkim azot azotanowy (V) (97,4% azotu ogólnego) oraz resztkowe związki organiczne. Po wprowadzeniu kwasu octowego ChZT ścieków w 4 sekcji wynosiło 577,5±17,9 mgO₂·dm⁻³, a azotu azotanowego (V) 73,6±3,2 mgN·dm⁻³. Po 2h czasie zatrzymania, który odpowiadał rzeczywistemu czasowi zatrzymania ścieków w pojedynczej sekcji podczas pracy czterostopniowego biologicznego złoża obrotowego usunięciu uległo 37,9±1,8 mgN·m⁻² i jednocześnie zostało wykorzystanych 499,9±33,2 mgO₂·m⁻² związków organicznych (rys. 1 i 2). Dalsze zatrzymanie ścieków (do 24 h)



Rys. 1. Ładunek związków organicznych wyrażonych jako ChZT usunięty w czwartym stopniu biologicznego złoża obrotowego po 2 i 24h eksperymentu

Fig. 1. Load of organic compounds expressed as COD removed in a fourth stage of rotating biological contactor after 2 and 24h of the experiment



Rys. 2. Ładunek azotu ogólnego usunięty w czwartym stopniu biologicznego złoża obrotowego po 2 i 24h eksperymentu

Fig. 2. Load of total nitrogen removed in a fourth stage of rotating biological contactor after 2 and 24h of the experiment

miało na celu sprawdzenie czy wydłużenie czasu kontaktu biofilmu i kwasu octowego sprzyja podwyższeniu efektywności denitryfikacji. W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono dalsze zmniejszenie ilości azotu w ściekach. 24h czas zatrzymania zapewniał usunięcie $53,1 \pm 4,9 \text{ mgN} \cdot \text{m}^{-2}$ przy wykorzystaniu $1099,6 \pm 120,8 \text{ mgO}_2 \cdot \text{m}^{-2}$ związków organicznych (rys. 1 i 2).

Porównując stosunek wykorzystanego substratu organicznego do usuniętego azotu uzyskujemy wartości 13:1 i 21:1 odpowiednio dla 2 i 24h czasu zatrzymania. Kwas octowy jest uważany za jeden z najlepszych substratów wspomagających denitryfikację. Związane jest to m.in. z tym, iż może być bezpośrednio zużyty w procesach metabolicznych mikroorganizmów bez potrzeby jakichkolwiek modyfikacji. Powoduje to jednocześnie, że jest on szybko zużywany przez mikroorganizmy (nie tylko tych odpowiedzialnych za denitryfikację) i w przypadku przeprowadzonych badań mógł efektywnie przenikać do anoksycznych stref jedynie w początkowym okresie, gdy jego stężenie, oraz stężenie azotu azotanowego (V) było najwyższe. Wraz ze zmniejszeniem stężenia, głębokość wnikania była mniejsza. Kwas octowy był zużywany w powierzchniowych, dobrze natlenionych warstwach, co uniemożliwiało wykorzystanie go w dysymilacyjnej redukcji azotanów. Stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach wynosiło: $7,9 \pm 0,9$; $7,7 \pm 0,1$ i $7,4 \pm 0,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ odpowiednio przed wprowadzeniem kwasu octowego, po 2 i 24h. Mielcarek i in. [2015b] przeprowadzili badania nad zastosowaniem innego substratu - kwasu cytrynowego do wspomagania denitryfikacji w czterostopniowym biologicznym złożu obrotowym, dozując substrat również do czwartego (ostatniego stopnia). W cytowanej pracy stosunek wykorzystanego substratu organicznego do usuniętego azotu wynosił 10:1 i 18:1 odpowiednio dla 2 i 24h czasu zatrzymania ścieków w sekcji. Ponadto stwierdzono wyższą wartość ładunku usuniętego azotu ($41,6 \pm 6,0$ i $65,5 \pm 6,27 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$). Kwas cytrynowy w przeciwieństwie do kwasu octowego w pierwszej kolejności ulega metabolizmowi do mrówczanu i kwasu octowego, które są następnie włączane w szlaki metaboliczne [Stams i in. 2009]. Może wynikać z tego wolniejsze pobieranie tego rodzaju substratu przez mikroorganizmy błony biologicznej i tym samym może on przenikać do głębszych, anoksycznych stref. Dzięki temu „starty” związki organiczne podczas denitryfikacji z udziałem biofilmu są mniejsze. W sytuacji, gdy

warunki anoksyczne lub beztlenowe występują w całym profilu błony biologicznej, nieistotna staje się głębokość przenikania zastosowanego substratu organicznego. Mielcarek i in. [2014], porównując wpływ kwasu octowego i cytrynowego na kinetykę denitryfikacji w beztlenowym sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną (AnSBBR), uzyskali dla kwasu octowego zarówno wyższą szybkość denitryfikacji jak i wykorzystania substratu organicznego. Natomiast w badaniach Mielcarek i in. [2015a] poddając błonę biologiczną naprzemiennym warunkom beztlenowym i tlenowym w obecności kwasu octowego uzyskali aktywność denitryfikacyjną wśród mikroorganizmów z grupy PAOs (polyphosphate accumulating organisms). Wzrost tej aktywności związany był ze wzrostem stężenia azotu azotanowego (V) w ściekach doprowadzanych do sekwencyjnego reaktora porcjowego z błoną biologiczną (SBBR) i tym samym możliwością jego przenikania do warstw błony, gdzie występowały warunki anoksyczne i beztlenowe, ale nigdy tlenowe. Warunki takie są trudne do uzyskania w rozwiązaniach z biomasą zawieszoną. Występowanie denitryfikacji defosfatacyjnej przyczynia się do zmniejszenia zapotrzebowania na substrat organiczny, obniża zużycie tlenu rozpuszczonego i energii, oraz zmniejsza przyrost biomasy nadmiernej w biologicznym usuwaniu związków biogenych [Podedworna i Żubrowska-Sudoł 2012].

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość zintensyfikowania usuwania azotu w biologicznych złożach obrotowych poprzez wprowadzenie substratu organicznego. Na podstawie uzyskanych wyników, a także danych literaturowych wydaje się zasadnym kontynuowanie badań nad usuwaniem związków biogenych z zastosowaniem mikroorganizmów występujących w postaci błony biologicznej. Wykorzystanie substratu organicznego oraz denitryfikacja może w istotny sposób zależeć od rodzaju zastosowanego substratu. W przypadku błony biologicznej wynika to nie tylko ze sposobu włączania go w przemiany metaboliczne, ale również z jego dostępności w określonych warstwach biofilmu. W przypadku błony biologicznej w biologicznych złożach obrotowych z niepełnym zanurzeniem tarcz, substrat trudniej przyswajalny, może okazać się

bardziej efektywny w porównaniu do łatwo biodegradowalnych związków organicznych. Istotny jest nie tylko jego ładunek, ale i stężenie, od którego zależy jego przenikanie nawet do najgłębszych warstw.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu nr 18.610.008-300 Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Polska.

LITERATURA

1. Horan N.J., 1990: Biological wastewater treatment systems: theory and operation, Wiley, Chicester.
2. Low E. W., Chase, H. A., 1999: Reducing production of excess biomass during wastewater treatment, *Water Research* 33 (5), 1119–1132.
3. Mielcarek A., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Thornton A. J., Józwiak T., Szymczyk P., 2015a: Effect of the C:N:P ratio on the denitrifying dephosphatation in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR), *Journal of Environmental Sciences* 38, 119–125.
4. Mielcarek A., Rodziewicz J., Szymczyk P., Mielcarek K., 2015b: Wspomaganie procesu denitryfikacji w biologicznym złożu obrotowym poprzez zastosowanie kwasu cytrynowego, w: *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska* 5, Praca zbiorowa pod redakcją Jacka Wiśniewskiego, Małgorzaty Kutylowskiej i Agnieszki Trusz-Zdybek, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 245-253.
5. Mielcarek A., Rodziewicz J., Kupczyk K., Rokicka M., 2014: Wpływ rodzaju zewnętrznego źródła węgla organicznego na szybkość denitryfikacji, w: *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska* 4, Praca zbiorowa pod red. Teodory M. Traczewskiej i Bartosza Kaźmierczaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 543–551.
6. Miksch K., Sikora J., 2010: *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
7. Nicoletta C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J. J., 2000: Wastewater treatment with particulate biofilm reactors, *Journal of Biotechnology* 80(1), 1–33.
8. Podedworna J., Żubrowska-Sudoł M., 2012: Nitrogen and phosphorus removal in a denitrifying phosphorus removal proces in a sequencing batch reactor with a forced anoxic phase, *Environmental Technology* 33(1-3), 237–245.
9. Stams A.J.M., Huisman J., Garcia Encina P.A., Muyzer G., 2009: Citric acid wastewater as electron donor for biological sulfate reduction, *Applied Microbiology and Biotechnology* 83(5), 957–963.