



Biodegradacja zanieczyszczeń przez osad czynny immobilizowany w nośniku ceramicznym

Irena Wojnowska-Baryła¹, Andrzej Babuchowski²,
Magdalena Zielińska¹

¹Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

²Instytut Biotechnologii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Biodegradation of pollutions using an activated sludge immobilized inside the ceramic carrier

Summary

Carbon and nitrogen removal in dependence on the retention time and pollution loading was investigated using biomass immobilized inside macroporous ceramic carrier. Efficiency of carbon removal was 78%, nitrification rate – 91,7%, denitrification rate – 64,9%, when the technological parameter were: volumetric loading $5,9 \text{ g/dm}^3 \times \text{d}$, hydraulic retention time 34 min, intrinsic recirculation $50 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Key words:

immobilized biomass, membrane bioreactor, macroporous carriers, carbon and nitrogen removal.

1. Wstęp

Nośniki ceramiczne są coraz częściej stosowane do immobilizacji mikroorganizmów. Obowiązującymi standardami nośników makroporowatych są: zmienna wielkość por struktury nośnika od 10 do 100 μm , 30-50% udział por w objętości nośnika, mechaniczna stabilność, możliwość sterylizacji nośnika, wysokie obciążenie nośnika unieruchamianą biomasą, optymalnie krótka droga dyfuzji pomiędzy zewnętrzną i wewnętrzną powierzchnią nośnika, różna wielkość i kształt nośnika, prosta powtarzalna pro-

Adres do korespondencji

Magdalena Zielińska,
Katedra Inżynierii
Ochrony Środowiska,
Uniwersytet
Warmińsko-Mazurski,
10-957 Olsztyn-Kortowo.

biotechnologia

1 (52) 161–170 2001

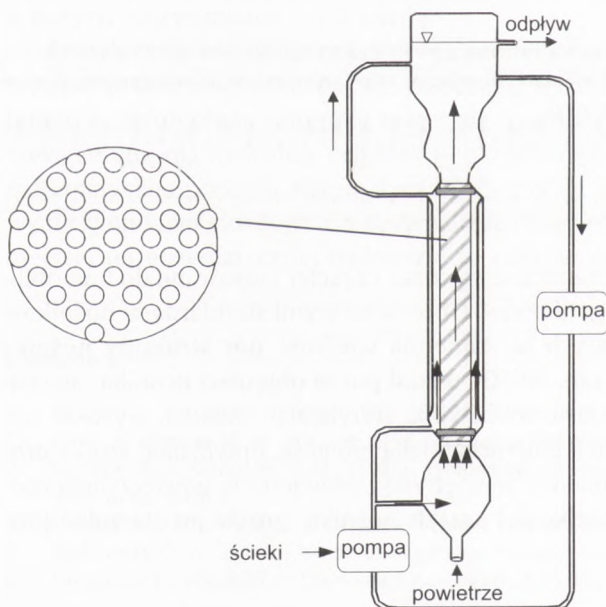
cedura zasiedlania porowatego nośnika, łatwość zwiększania skali. Materiały, z których produkowane są nośniki ceramiczne to glin, mieszanina cyrkonu i aluminium, cyrkonu i węgla, krzem, mieszanina krzemu i węgla.

Mechaniczna stabilność nośnika, możliwość wysokiego obciążenia immobilizowaną biomasą, warunki hydrauliczne w reaktorze powodują, że reaktory kolumnowe z immobilizowaną w porach nośnika biomasą mogą znaleźć szerokie zastosowanie w oczyszczaniu ścieków. W pracy przedstawiono wyniki badań technologicznych oczyszczania ścieków komunalnych przez biomasę immobilizowaną w nośniku ceramicznym.

2. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano makroporowaty nośnik w kształcie walca wykonany ze spieku węglowo-krzemowego. Średnica nośnika wynosiła 25 mm, a kanałów wewnętrznych 2 mm. Nośnik ceramiczny z unieruchomioną biomasą stanowił stacjonarne wypełnienie reaktora kolumnowego (rys. 1). Stopień recyrkulacji wewnętrznej w reaktorze wynosił $50 \text{ dm}^3/\text{h}$. Od dołu do reaktora doprowadzano powietrze w ilości zapewniającej w ściekach odpływających z reaktora zawartość tlenu na poziomie $2,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Porowatą strukturę ceramiczną membrany zasiedlono osadem czynnym w wyniku 24 h cyrkulacji biomasy w reaktorze. Początkowe stężenie osadu czynnego do



Rys. 1. Bioreaktor z membraną ceramiczną zasiedloną osadem czynnym.

immobilizacji wynosiło 12 g/dm³. Po zakończeniu zasiedlania stężenie osadu czynnego, którym zasiedlano nośnik, obniżyło się do 6 g/dm³.

Badania technologiczne przeprowadzono w dwóch cyklach różniących się stężeniem zanieczyszczeń w ściekach komunalnych poddawanych biodegradacji (tab. 1).

Tabela 1

Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach wykorzystanych w badaniach

Cykl	ChZT [mg/dm ³]	N _{og} [mg/dm ³]	N-NH ₄ [mg/dm ³]	Zawiesina [mg/dm ³]
I	150,0	49,5	28,0	75,0
II	982,6	132,0	100,0	491,0

W prezentowanym doświadczeniu badano przemiany związków węglowych i azotowych w osadzie czynnym immobilizowanym w nośniku ceramicznym w zależności od czasu zatrzymania ścieków w reaktorze. Wartości stosowanych w badaniach parametrów technologicznych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Parametry technologiczne zastosowane w I i II cyklu badań

Parametry	Jednostki	Wartości			
		Czas zatrzymania w reaktorze	h	2,1	1,1
Natężenie przepływu ścieków	dm ³ /d	0,437	0,883	1,766	3,12
Obciążenie nośnika ładunkiem zanieczyszczeń					
cykl I	g/dm ³ × d	2,0	3,4	5,9	9,9
cykl II		12,6	20,4	39,5	71,4

Badania w cyklu I i II prowadzono przy czterech czasach zatrzymania ścieków w reaktorze (czas reakcji), tj. 2,1; 1,1; 0,6; 0,3 h. Czas trwania badań przy stałym czasie zatrzymania ścieków w reaktorze wynosił około 30 dni. W ściekach dopływających i odpływających z reaktora kontrolowano: stężenie związków organicznych oznaczanych jako ChZT (1), stężenie związków azotowych w formie azotu amonowego (2,3), azotu azotanowego (4) i azotu ogólnego (5) w dopływie, stężenie zawiesin ogólnych w ściekach dopływających i odpływających z reaktora (6).

3. Omówienie wyników badań

Biodegradacja związków organicznych przez immobilizowaną biomasę zachodziła w warunkach napowietrzania. W cyklu I przy zmieniających się czasach biode-

gradacji od 2,1 h do 0,3 h obciążenie nośnika ładunkiem zanieczyszczeń wynosiło od $2,0 \text{ g/dm}^3 \times \text{d}$ do $9,9 \text{ g/dm}^3 \times \text{d}$ (tab. 2). Sprawność usuwania związków węglowych ze ścieków komunalnych w cyklu I była zbliżona i wynosiła powyżej 78%. Obserwowano natomiast różnice w wykorzystaniu związków węglowych na syntezę biomasy. Ilość związków węglowych usuniętych w procesie syntezy biomasy zmieniła się wraz ze skracaniem czasu zatrzymania w reaktorze od $0,2 \text{ gsm/gChZT} \times \text{d}$ do $0,1 \text{ gsm/gChZT} \times \text{d}$.

Czas reakcji wpływał na przebieg utleniania azotu amonowego przez immobilizowaną biomasę. Skrócenie czasu zatrzymania ścieków w reaktorze do 0,3 h i wzrost obciążenia objętości nośnika ładunkiem zanieczyszczeń do $9,9 \text{ g/dm}^3 \times \text{d}$ spowodowały obniżenie sprawności nitrifikacji z 96,9 do 75,2%. W odpływie z reaktora obserwowano wzrost stężenia azotu amonowego z $0,4 \text{ mg/dm}^3$ do $7,4 \text{ mgN-NH}_4/\text{dm}^3$. W osadzie czynnym immobilizowanym sprawność denitryfikacji była najwyższa – 64,9% przy obciążeniu nośnika ładunkiem zanieczyszczeń wynoszącym $5,9 \text{ g/dm}^3 \times \text{d}$. Stopień usunięcia związków azotowych ze ścieków wyniósł 68,1%. Porównywalną sprawność usunięcia związków azotowych wynoszącą około 58% przez biomasę immobilizowaną uzyskano przy obciążeniu $2,0$ i $3,4 \text{ g/dm}^3 \times \text{d}$.

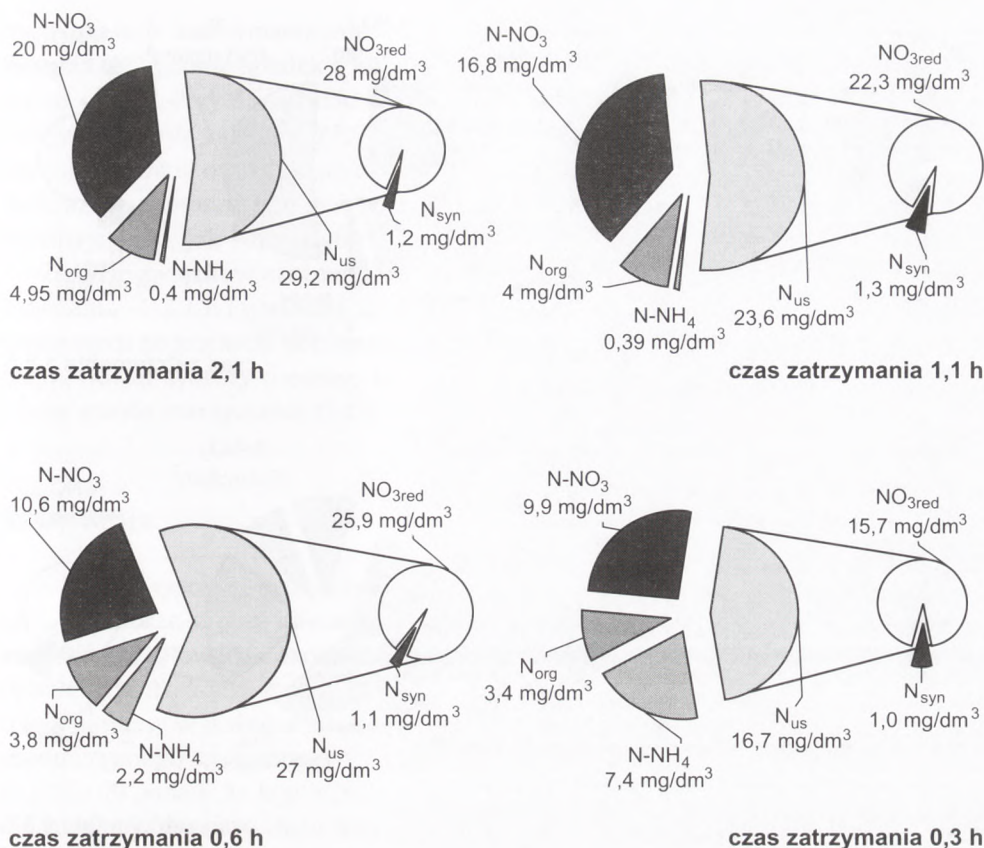
W przedstawionych wynikach wskazuje się, że w zależności od obciążenia objętości nośnika ładunkiem zanieczyszczeń sprawność usuwania związków azotowych ze ścieków zależała od przebiegu nitrifikacji lub denitryfikacji w osadzie czynnym immobilizowanym. Przy czasie zatrzymania 2,1 h czynnikiem ograniczającym była denitryfikacja, a przy czasie zatrzymania 0,3 h nitrifikacja, której sprawność wynosiła 75,2% (tab. 3).

Tabela 3

Sprawność nitrifikacji i denitryfikacji w immobilizowanej biomacie w zależności od obciążenia nośnika ładunkiem zanieczyszczeń w cyklu I

Czas zatrzymania [h]	Obciążenie objętościowe [$\text{g/dm}^3 \times \text{d}$]	Sprawność nitrifikacji [%]	Sprawność denitryfikacji [%]	Sprawność usuwania związków azotowych [%]
2,1	2,0	96,9	55,9	58,3
1,1	3,4	96,0	54,6	57,8
0,6	5,9	91,7	64,9	68,1
0,3	9,9	75,2	45,9	48,9

Na rysunku 2 przedstawiono przebieg usuwania związków azotowych przez immobilizowaną na nośniku ceramicznym biomasę. W odpływie z reaktora przy czasie zatrzymania 2,1 h dominował azot utleniony w formie azotanów w ilości około 20 mg/dm^3 , natomiast stężenie azotu amonowego w ściekach odpływających wynosiło średnio $0,4 \text{ mg/dm}^3$. Przy optymalnym w cyklu I czasie zatrzymania 0,6 h stężenie azotu amonowego w ściekach odpływających z reaktora wzrosło do $2,2 \text{ mg/dm}^3$,

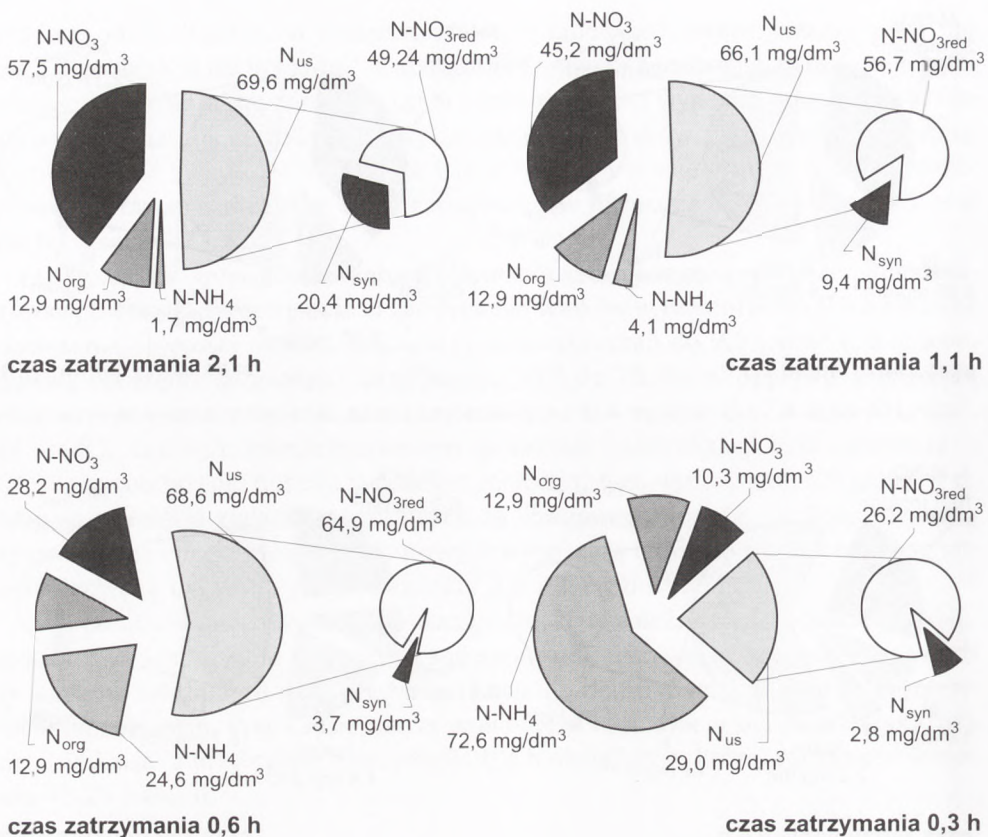


Rys. 2. Przebieg usuwania związków azotowych przez immobilizowaną biomasę w cyklu I.

a azotu azotanowego obniżyło się średnio do 10 mg/dm³. W uzyskanych wynikach wskazuje się na zachodzenie w złożu nitryfikacji i denitryfikacji, pomimo wprowadzania tlenu do reaktora. Udział syntezy biomasy w usuwaniu związków azotowych był niezależny od czasu zatrzymania ścieków w reaktorze i wynosił około 3% ilości związków azotowych doprowadzonych do reaktora.

W cyklu II do biodegradacji wykorzystano ścieki komunalne o wyższej niż w cyklu I zawartości związków organicznych (tab. 1). Spowodowało to wzrost obciążenia objętości nośnika ładunkiem zanieczyszczeń z 12,6 do 71,4 g/dm³ × d przy czasie zatrzymania 0,3 h.

Pomimo wzrostu obciążenia nośnika ładunkiem zanieczyszczeń sprawność usuwania związków węglowych wynosiła 90%. Udział syntezy biomasy w usuwaniu związków węglowych w cyklu II wynosił od 0,4 do 0,1 gsm/g ChZT × d.



Rys. 3. Przebieg usuwania związków azotowych przez immobilizowaną biomasę w cyklu II.

Tabela 4

Sprawność nityfikacji i denityfikacji w biomase immobilizowanej w zależności od obciążenia nośnika ładunkiem zanieczyszczeń w cyklu II

Czas zatrzymania [h]	Obciążenie objętościowe [g/dm ³ × d]	Sprawność nityfikacji [%]	Sprawność denityfikacji [%]	Sprawność usuwania związków azotowych [%]
2,1	12,6	74,0	35,4	49,5
1,1	20,4	72,6	44,2	45,6
0,6	39,5	58,8	50,6	53,5
0,3	71,4	25,8	20,5	22,7

Sprawność utleniania azotu amonowego przez immobilizowaną biomasę spadła w cyklu II z 74% przy obciążeniu 12,6 g/dm³ × d do 25,8% przy obciążeniu 71,4 g/dm³ × d (tab. 4). Pomimo dostępności związków węglowych przy zastosowa-

nych czasach zatrzymania nie obserwowano wysokiej sprawności denitryfikacji. W cyklu II uzyskano spadek sprawności dysymilacyjnej redukcji azotanów w stosunku do cyklu I. Przy obciążeniu $71,4 \text{ g/dm}^3 \times d$ sprawność usuwania związków azotowych wyniosła zaledwie 22,7% (tab. 4). Najwyższą redukcję związków azotu przez immobilizowany osad czynny obserwowano przy czasie zatrzymania ścieków 0,6 h. Ilość azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych zależała zarówno od sprawności nitryfikacji, jak i denitryfikacji w biomase immobilizowanej (rys. 3).

Zużycie związków azotowych na syntezę biomasy było najwyższe przy czasie zatrzymania – 2,1 h i wynosiło $20,4 \text{ mg/dm}^3$. Około 14% związków azotowych doprowadzonych ze ściekami komunalnymi zostało wykorzystane w procesie syntezy biomasy. Udział syntezy biomasy w usuwaniu związków azotowych w cyklu II małał i przy czasie zatrzymania 0,3 h wynosił 0,2% (rys. 3).

4. Dyskusja

Stosując wysokie obciążenie nośnika ładunkiem zanieczyszczeń i krótki czas reakcji w reaktorze z immobilizowaną biomasą uzyskano wysoką sprawność usuwania związków węglowych i azotowych ze ścieków. Spowodowane to było najprawdopodobniej wysoką koncentracją mikroorganizmów w nośniku. Przyjmuje się, że koncentracja biomasy w nośniku może wynosić powyżej 30 kg/m^3 . Stosowane w systemach osadu czynnego zawieszzonego stężenie biomasy wynosi od 3 do 5 kg/m^3 (7). Yamamoto i Win (8) podaje, że krytyczne stężenie mikroorganizmów, pozwalające na utrzymanie stabilnej filtracji w złożu makroporowatym wynosi od 30 do 40 kg/m^3 . Strohwald i Ross (9) wykazał, że w reaktorach membranowych z immobilizowaną biomasą wysokie obciążenie objętościowe i duża wydajność procesu są możliwe dzięki wiekowi unieruchomionej biomasy, dłuższemu niż czas zatrzymania ścieków w reaktorze.

Uzyskanie wysokiej koncentracji biomasy w nośniku powoduje, że stosunek substratu do ilości mikroorganizmów w reaktorach z immobilizowaną w nośniku ceramicznym biomasą jest niski, co skutkuje niewielką ilością powstających osadów nadmiernych (10,11). W omawianym doświadczeniu przyrost immobilizowanej biomasy zależał od czasu zatrzymania ścieków w reaktorze i zmniejszał się pomimo wzrostu obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń objętości nośnika. Oznacza to, że nie stosunek substratu do ilości mikroorganizmów, a zmieniające się obciążenie hydrauliczne wpływało na wielkość przyrostu biomasy. Wojnowska-Baryła i in. (12) uzyskali zmniejszenie przyrostu biomasy wraz ze wzrostem stopnia recyrkulacji wewnętrznej, a tym samym wzrostem obciążenia hydraulicznego. W warunkach unieruchomienia biomasy w nośniku makroporowatym dominuje, jak się wydaje, utlenianie komórkowe nad syntezą. W oczyszczaniu ścieków metodą osadu czynnego 2/3 związków organicznych wykorzystywanych jest na syntezę biomasy, a 1/3 na przemiany wewnątrzkomórkowe, co powoduje powstawanie znacznych, w zależności od obciążenia, ilości osadu nadmiernego.

W dwóch cyklach badawczych różniących się ilością związków organicznych dopływających do reaktora uzyskano ponad 78% usunięcie tych związków w przedziale czasów zatrzymania od 2,1 do 0,3 h. Równie wysoki stopień redukcji związków węglowych wyrażonych wartością ChZT uzyskali: Chiemchaisri i in. (11) – 80-98%; Pankhania i in. (13) przy ładunku $8,94 \text{ kg/m}^3 \times \text{d}$ i czasie zatrzymania 36 min – 86%; Yamamoto i Win (8) – 95%. Canales i in. (10) w swoich badaniach wykazali, że sprawność usuwania związków węgla ze ścieków w wyniku syntezy oraz utleniania wzrastała wraz ze skracaniem się wieku biomasy.

Większość badań technologicznych na złożach biologicznych, do których należy zaliczyć reaktory z nośnikiem ceramicznym, koncentruje się na rozdzieleniu nityfikacji od denityfikacji (14). Projektuje się systemy, w których złożo biologiczne jest szczelnie zamknięte lub przemiany denityfikacyjne zachodzą w atmosferze azotu gazowego. W literaturze spotyka się doniesienia o równoczesnej nityfikacji i denityfikacji zachodzącej na złożach biologicznych, gdy na złożo recyrkulowana jest błona biologiczna, a zatem dodatkowe źródło węgla. W omawianym systemie z biomasą immobilizowaną recyrkulacja wewnętrzna może stanowić, przy niskim stosunku C:N w ściekach, dodatkowe źródło węgla niezbędnego do denityfikacji (tab. 1). Potwierdzeniem tego jest sprawność denityfikacji uzyskana w cyklu I w warunkach napowietrzania, przy niskim stosunku węgla do azotu w bioreaktorze z immobilizowaną biomasą.

Optymalny stosunek związków C:N w ściekach dopływających na złożo biologiczne i zapewniający szybkość denityfikacji $0,08 \text{ kg/m}^3 \times \text{d}$ wynosi > 10 . W omawianym doświadczeniu w cyklu I stosunek C:N w ściekach wynosił około 3,7, a szybkość denityfikacji zwiększała się wraz z obciążeniem objętości nośnika ładunkiem zanieczyszczeń. Procesem ograniczającym usuwanie związków azotowych przez biomasę immobilizowaną przy obciążeniu objętościowym nośnika ładunkiem zanieczyszczeń równym $9,9 \text{ g/dm}^3 \times \text{d}$ był proces nityfikacji, którego sprawność zmalała z ponad 90 do 75,2%.

Chiemchaisri i in. (11) podaje wartość obciążenia krytycznego na poziomie 3-4 $\text{kg/m}^3 \times \text{d}$, przy którym w reaktorze utrzymują się warunki tlenowe. Wskazują również na zależność stopnia nityfikacji i usuwania azotu od stosunku bakterii ściśle tlenowych do fakultatywnych, zasiedlających nośnik. Konsekwencją spadku liczebności heterotroficznych tlenowców w nośniku jest obniżenie populacji bakterii nityfikujących i zahamowanie utleniania azotu amonowego, natomiast wzrost powoduje zwiększenie udziału nityfikantów i odnowienie procesu nityfikacji.

Suzuki i in. (15) uzyskali wysoki stopień usunięcia azotu, eksploatując reaktor z membraną przepuszczalną dla gazu. Poddanie natlenionego nośnika z ufermowaną błoną nityfikacyjną działaniu ścieków zawierających węgiel organiczny spowodowało utworzenie warstwy denityfikującej na istniejącej błonie i w rezultacie symultaniczną nityfikację i denityfikację. Konieczne było jednak kontrolowanie grubości błony redukującej w celu utrzymania wysokiego stopnia przenoszenia tlenu i azotu amonowego przez błonę biologiczną.

W omawianym doświadczeniu biodegradację związków węglowych i azotowych prowadzono w warunkach napowietrzania. W złożach biologicznych nitrifikacja może być ograniczona procesami przenoszenia tlenu wynikającymi z niskiej rozpuszczalności tlenu w wodzie. Grubość błony biologicznej przekracza zwykle głębokość penetracji tlenu. Użycie czystego tlenu zwiększyłoby jego penetrację, jednak nie stosuje się takich rozwiązań ze względu na wysokie koszty eksploatacyjne.

Z przeprowadzonego doświadczenia wynika, że zwiększenie grubości aktywnej błony i stopnia objętościowej wydajności reakcji jest możliwe przy zastosowaniu wielokanałowych porowatych nośników, których konstrukcja zapewnia skrócenie drogi dyfuzji tlenu i substratu w porach nośnika. Makroporowata struktura nośnika może również wpływać na wielkości pęcherzyków powietrznych, a tym samym na dostępność tlenu mikroorganizmom. Jest to ważna właściwość membran makroporowatych szczególnie w przypadkach: biodegradacji zanieczyszczeń silnie stężonych, wysokich wymagań tlenowych bakterii oraz gdy wolniej rosnące mikroorganizmy są ulokowane głębiej niż rosnące z większą szybkością.

W reaktorach, w których substrat węglowy doprowadzany jest przez membranę, a tlen od strony cieczy, położenie warstwy aktywnej błony zależy od obciążenia nośnika substratem. Przy niskim obciążeniu reakcja ma miejsce na powierzchni membrany, przy wysokim – na granicy faz błona-ciecz (7). Stopień poboru tlenu zależy od grubości błony i stężenia substratu. Suzuki i in. (15) dowodzą, że zastosowanie bioreaktorów wypełnionych membranami skracającymi drogę dyfuzji tlenu pozwala na zmniejszenie zużycia energii na poziomie 40% zużycia w procesach osadu czynnego.

W przedstawionych wynikach wskazuje się, że o szybkości przemian związków azotowych w biomase immobilizowanej w nośnikach makroporowatych decydować będzie struktura zapewniająca wysoką koncentrację mikroorganizmów, dyfuzję tlenu i substratu w porach nośnika z zasiedloną biomasą.

Literatura

1. Polska Norma 74/C-04578/03 – oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową.
2. Polska Norma 73/C-04576/01 – oznaczanie azotu amonowego metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Nesslera.
3. Polska Norma 73/C-04576/02 – oznaczanie azotu amonowego metodą miareczkową.
4. Polska Norma 73/C-04576/08 – oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z kwasem fenolodwusulfonowym.
5. Polska Norma 73/C-04576/12 – oznaczanie azotu ogólnego Kjeldahla.
6. Polska Norma 72/C-04559/02 – oznaczanie zawiesin ogólnych metodą wagową.
7. Casey E., Glennon B., Hamer G., (1999), *Biotechnology and Bioengineering*, 62, 2, 183-192.
8. Yamamoto K., Win K. M., (1991), *Water Science and Technology*, 23, 1639-1648.
9. Strohwald N. K. H., Ross W. R., (1992), *Water Science and Technology*, 25, 95-105.
10. Canales A., Pareilleux A., Rols J. L., Goma G., Huyard A., (1994), *Water Science and Technology*, 30, 8, 97-106.

11. Chiemchaisri C., Yamamoto K., Vigneswaran S., (1993), *Water Science and Technology*, 27, 171-178.
12. Wojnowska-Baryła I., Stolarczyk E., Babuchowski A., Debourg A., (1999), VI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Biotechnologia środowiskowa”, Wrocław, 133-138.
13. Pankhania M., Stephenson T., Semmens M. J., (1994), 28, 10, 2233-2236.
14. Doris B., Baumann P., (1994), *Water Science and Technology*, 30, 6, 181-184.
15. Suzuki Y., Miyahara S., Takeishi K., (1993), *Water Science and Technology*, 28, 7, 243-250.