

*kwas octowy, kwas cytrynowy, szybkość denitryfikacji,
zewnątrzne źródło węgla organicznego*

Artur MIELCAREK, Joanna RODZIEWICZ, Karolina KUPCZYK,
Magdalena ROKICKA*

WPLYW RODZAJU ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA ORGANICZNEGO NA SZYBKOŚĆ DENITRYFIKACJI

Celem badań było określenie wpływu rodzaju zewnętrznego źródła węgla organicznego na aktywność bakterii denitryfikacyjnych w sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną (SBBR). Substrat organiczny stanowił kwas octowy (wariant 1) i kwas cytrynowy (wariant 2). W zależności od zastosowanego źródła węgla organicznego, uzyskano różną aktywność denitryfikacyjną mikroorganizmów błony biologicznej. Najwyższą szybkość usuwania azotu zanotowano dla kwasu octowego, która wynosiła $24,74 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($787,89 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). W wariacie z kwasem cytrynowym szybkość denitryfikacji była równa $17,82 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($567,52 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). Szybkość wykorzystania związków organicznych wynosiła $118,01 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3757,96 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) i $99,66 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3173,89 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) odpowiednio dla kwasu octowego i cytrynowego.

1. WPROWADZENIE

Ochrona środowiska naturalnego przed dopływem związków biogenicznych pochodzenia antropogenicznego podyktowana jest przede wszystkim koniecznością ograniczenia eutrofizacji zbiorników wodnych.

Rozwiązania technologiczne oparte na błonie biologicznej były w przeszłości projektowane w celu usuwania związków organicznych i nityfikacji. Wzrost wymagań dotyczących jakości oczyszczonych ścieków wymusza poszukiwanie nowych rozwiązań zapewniających zintegrowane usuwanie C, N i P zarówno w nowobudowanych oczyszczalniach ścieków jak i w istniejących już obiektach.

Dobre efekty usuwania związków azotu w błonie biologicznej uzyskuje się dla systemów wielostopniowych z recyrkulacją ścieków [3, 7]. Nowym kierunkiem badań

* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn

jest połączenie technologii błony biologicznej i sekwencyjnych reaktorów porcjowych (SBR) w sekwencyjnych reaktorach porcjowych z błoną biologiczną (SBBR- sequencing batch biofilm reactors). Sekwencyjne reaktory porcjowe zapewniają intensyfikację procesów usuwania zanieczyszczeń ze ścieków zarówno komunalnych, przemysłowych, jak również specyficznych np. odcieków ze składowisk odpadów. Jednym z kluczowych czynników wpływających na efekty oczyszczania ścieków jest zastosowany nośnik, zapewniający odpowiedni rozwój błony biologicznej i kontakt mikroorganizmów z dopływającymi zanieczyszczeniami. W tym celu wykorzystuje się różnego rodzaju wypełnienia m.in. w postaci kształtek [10, 11], węgla aktywnego [4], włókien [12]. Sprawność systemów SBBR zależy również od strategii pracy reaktora. Reaktory SBBR charakteryzują się stabilnością oczyszczania ścieków, nawet w przypadku dopływu substancji toksycznych, a także wykazują elastyczność w stosunku do zmian doprowadzanych ładunków zanieczyszczeń. Wiek biomasy uniezależniony jest od hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków. Systemy SBBR mogą być wykorzystywane przy modernizacji istniejących oczyszczalni ścieków, jak również przy budowie nowych obiektów, gdzie zapewniają mniejszą objętość reaktorów.

Azot ze ścieków może być usuwany poprzez wbudowanie w biomasę oraz na drodze denitryfikacji. Ze względu na stosunkowo niewielki ładunek azotu jaki może zostać usunięty ze ścieków wraz z biomasą nadmierną podstawowym procesem umożliwiającym ograniczenie ilości azotu odprowadzanego do środowiska jest dysymilacyjna redukcja azotanów. W procesie tym ważną rolę odgrywają związki organiczne, które są donorem elektronów. Rodzaj związków organicznych i ich dostępność dla bakterii denitryfikacyjnych stanowi kluczowy czynnik w projektowaniu systemów biologicznego usuwania azotanów.

Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego do wspomagania denitryfikacji w technologii osadu czynnego było w przeszłości obiektem wielu badań. W przypadku rozwiązań opartych na błonie biologicznej temat ten wymaga lepszego poznania.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu dwóch kwasów organicznych (octowego i cytrynowego) na aktywność organizmów błony biologicznej w reaktorze typu SBBR, gdzie wypełnienie stanowił pakiet tarcz. Ponadto określono szybkość wykorzystania związków organicznych w zależności od zastosowanego źródła węgla.

2. METODYKA

W badaniach wykorzystano 4 sekwencyjne reaktory porcjowe z błoną biologiczną (SBBR). Wypełnienie reaktora stanowił pakiet 10 tarcz wykonanych ze stali nierdzewnej o średnicy 0,1 m i grubości 1 mm. Tarcze połączono współosiowo, pod ką-

tem 30° w stosunku do pionowej osi reaktora. Odległość między tarczami wynosiła 2 cm. Tarcze były obracane za pomocą silnika elektrycznego z prędkością 60 obr./min. Reaktory wykonano ze szkła akrylowego w kształcie walca o średnicy wewnętrznej 0,14 m i pojemności czynnej 5 dm³. Budowa reaktora umożliwiała spust całej objętości oczyszczonych ścieków wraz z biomasą nadmierną, oraz zatrzymanie w reaktorze wyłącznie biomasy w postaci błony biologicznej przytwierdzonej do tarcz. Stosunek powierzchni tarcz do objętości reaktora wynosił 31,4 m²/m³.

Cykl pracy reaktora składał się z fazy napełniania, 12 godzinnej fazy mieszania, oraz spustu całej objętości oczyszczonych ścieków.

W badaniach zastosowano ścieki syntetyczne o parametrach charakteryzujących ścieki komunalne po nitrifikacji (tab. 1). Ścieki przygotowano wykorzystując: KH₂PO₄, NaNO₃, MgSO₄·7H₂O, KCl, CaCl₂, bulion wzbogacony oraz wodę wodociągową. W celu zapewnienia bakteriom denitryfikacyjnym związków węgla organicznego zastosowano kwas octowy (wariant 1) lub kwas cytrynowy (wariant 2). Wprowadzenie kwasów organicznych powodowało wzrost chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) w ściekach na początku cyklu do wartości 480 mgO₂/dm³. Stosunek ChZT:N na początku cyklu był równy 6:1. Stężenie tlenu rozpuszczonego w reaktorze wynosiło 0,3±0,1 mgO₂/dm³.

Badania były prowadzone w dwóch powtórzeniach dla każdego wariantu.

Tabela 1. Wskaźniki fizyko-chemiczne ścieków syntetycznych wykorzystanych w badaniach

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Temperatura	°C	22
Potencjał oksydoredukcyjny	mV	171
Odczyn	pH	7,60
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	mgO ₂ /dm ³	30,1
Azot ogólny	mgNog/dm ³	80,05
Azot azotanowy (V)	mgN-NO ₃ /dm ³	80,00
Azot azotanowy (III)	mgN-NO ₂ /dm ³	<0,01
Azot amonowy	mgN-NH ₄ /dm ³	<0,01
Fosfor ogólny	mgP/dm ³	10,02
Ortofosforany	mgP-PO ₄ /dm ³	10,00

Badania przeprowadzono po okresie wpracowania, który wynosił 60 cykli. Inoculum stanowił osad czynny pochodzący z komory beztlenowej Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Olsztynie.

W ściekach przesączonych oznaczano:

- chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą dwuchromianową [PN74/C-04578/03],
- azot azotanowy (V) metodą kolorymetryczną [PN73/C-04576/08],
- azot azotanowy (III) metodą kolorymetryczną [PN73/C-04576/06],

- azot ogólny za pomocą Analizatora Ogólnego Węgla Organicznego TOC-L CPH/CPN z urządzeniem TNM-L do oznaczania azotu ogólnego metodą „spalania utleniającego-chemiluminescencja”.

3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Badania miały na celu określenie wpływu rodzaju źródła węgla organicznego na aktywność denitryfikacyjną bakterii błony biologicznej. Badania przeprowadzono w reaktorach typu SBRR, z udziałem wyłącznie biomasy przytwierdzonej do wypełnienia .

Na podstawie zmian stężenia utlenionych form azotu (azotu azotanowego III i V) a także chemicznego zapotrzebowania tlenu w czasie cyklu pracy reaktorów SBRR wyznaczono stałe kinetyczne procesu denitryfikacji i wykorzystania związków organicznych. Procesy te zachodziły zgodnie z równaniem zerowego rzędu, oznacza to, że zmiany stężenia w czasie wykazywały liniowy charakter, co można wyrazić równaniem (1):

$$r_{\text{NOx-N(ChZT)}} = -k_{\text{NOx-N(ChZT)}} \quad (1)$$

Stężenie azotu i związków organicznych po czasie t można obliczyć z równania (2):

$$C_{\text{NOx-N(ChZT)}} = -k_{\text{NOx-N(ChZT)}} \cdot t + C_{0,\text{NOx-N(ChZT)}} \quad (2)$$

gdzie:

$r_{\text{NOx-N(ChZT)}}$ –szybkość usuwania utlenionych form azotu lub związków organicznych wyrażonych w ChZT, [$\text{mg}/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$],

$k_{\text{NOx-N(ChZT)}}$ -stała szybkości usuwania utlenionych form azotu lub związków organicznych wyrażonych w ChZT, [$\text{mg}/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$],

$C_{\text{NOx-N(ChZT)}}$ -stężenie azotu i związków organicznych po czasie t , [mg/dm^3],

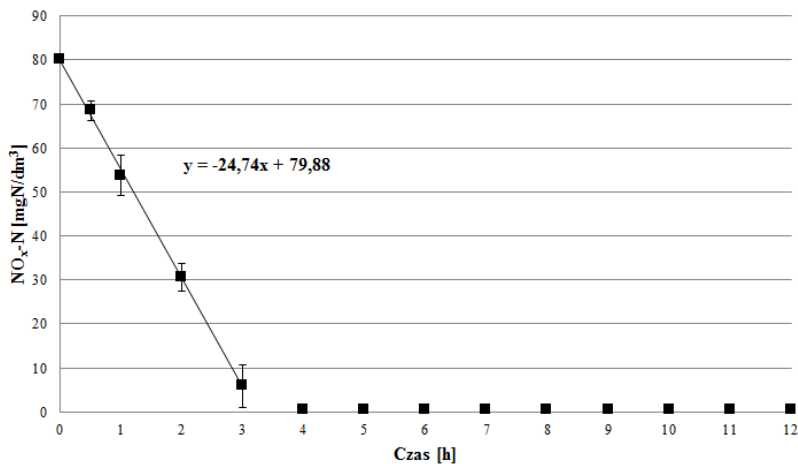
t -czas [h],

$C_{0,\text{NOx-N(ChZT)}}$ -początkowe stężenie utlenionych form azotu lub związków organicznych, [mg/dm^3].

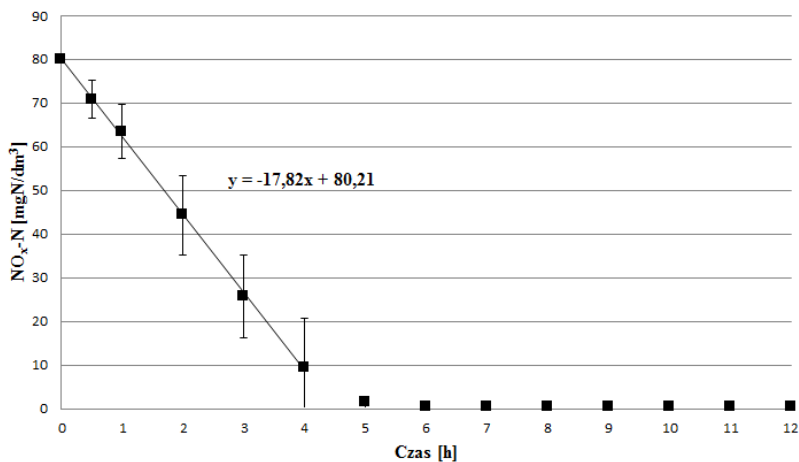
Zmiany stężenia azotu azotanowego (III) i (V) w czasie cyklu pracy reaktora przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Usuwanie azotanów ze ścieków było możliwe, dzięki obecności związków organicznych wprowadzanych jako zewnętrzne źródło węgla organicznego. W warunkach beztlenowych wykorzystanie związków organicznych odbywa się w obecności akceptorów elektronów takich jak azotany, siarczany czy węglany [9]. W przeprowadzonych badaniach najwyższą szybkość wykorzystania związków organicznych przez mikroorganizmy błony biologicznej zanotowano w okresie, w którym w oczyszczanych ściekach występowały azotany. Szybkość wykorzystania kwasu octowego wynosiła $118,01 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3757,96 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) i była wyższa w stosunku do

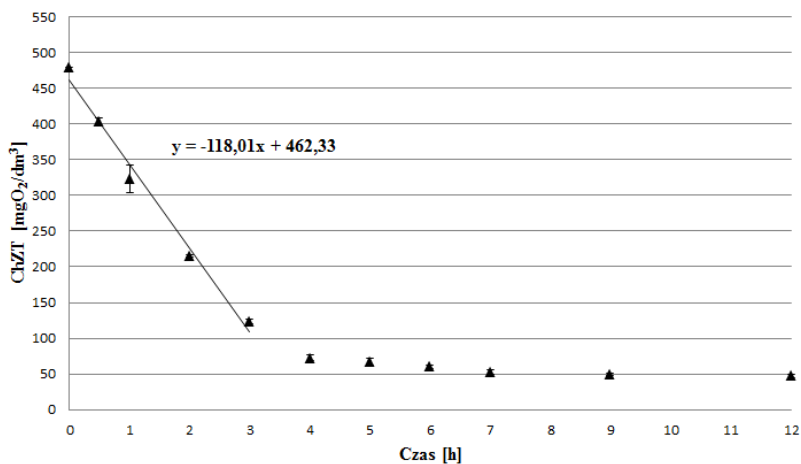
wariantu 2 o 16%, gdzie szybkość wykorzystania kwasu cytrynowego wynosiła $99,66 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3173,89 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) (rys. 3 i 4).



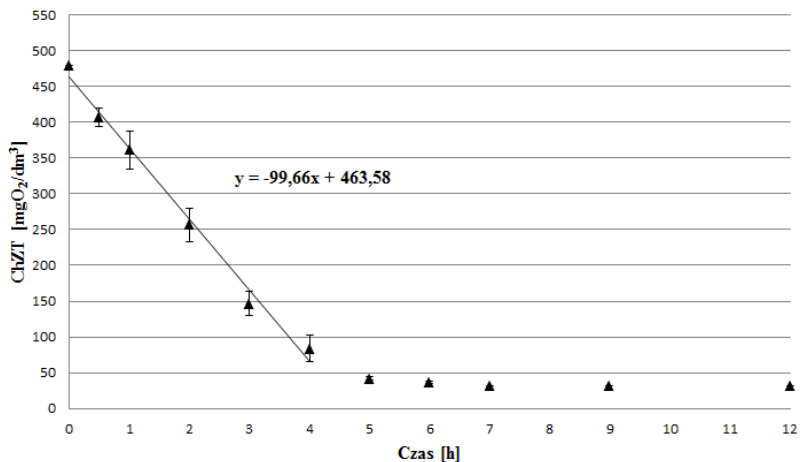
Rys. 1. Zmiany stężenia utlenionych form azotu w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem octowym



Rys. 2. Zmiany stężenia utlenionych form azotu w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem cytrynowym



Rys. 3. Zmiany stężenia związków organicznych wyrażonych w ChZT w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem octowym



Rys. 4. Zmiany stężenia związków organicznych wyrażonych w ChZT w oczyszczanych ściekach w czasie cyklu pracy reaktora SBBR z kwasem cytrynowym

Kwas octowy, według doniesień literaturowych, jest jedną z najlepiej przyswajalnych form węgla organicznego przez bakterie denitryfikacyjne w osadzie czynnym. Janczukowicz i in. (2011) w badaniach nad zastosowaniem kwasów organicznych należących do grupy tzw. "lotnych kwasów tłuszczowych" uzyskali szybkość denitryfikacji, wspomaganą kwasem octowym, wynoszącą 3,6 mgN/dm³·h.

Artan i in. (1998) w badaniach przeprowadzonych w beztlenowo-tlenowym sekwencyjnym reaktorze porcjowym zasilanym ściekami syntetycznymi uzyskali szybkość denitryfikacji wspomaganej kwasem octowym równą 8,0 gN/kg s.m.·h, gdzie w tych samych badaniach szybkość denitryfikacji wspomaganej glukozą wynosiła 2,0-3,7 gN/kg s.m.·h.

Elefsiniotis i Li (2006) zanotowali, w obecności kwasu octowego, szybkość denitryfikacji dla osadu czynnego w zakresie 1,4 - 35,0 mgN/g s.m.·dzień. Szybkość denitryfikacji zależała od temperatury (zakres 10-30 °C) w jakiej były oczyszczane ścieki oraz wyjściowego stężenia azotu w ściekach (zakres 50-200 mgN/dm³). Niższe wartości uzyskano dla temperatury 10°C i wyjściowego stężenia azotanów 50 mgN/dm³, wyższe natomiast dla temperatury 30 °C i początkowego stężenia azotanów 200 mgN/dm³. Szybkość wykorzystania kwasu octowego zmieniała się w zakresie 16,0-54,0 mgLKT-C/g s.m.·dzień. Tak jak dla azotanów niższe wartości zanotowano dla temperatury 10 °C i początkowego stężenia związków organicznych 100 mgLKT-C/dm³ (zakres 100-800 mgLKT-C/dm³), wyższe wartości natomiast dla najwyższej temperatury (30 °C) i najwyższego stężenia początkowego związków organicznych.

Porównania szybkości denitryfikacji w beztlenowym osadzie czynnym, wykorzystując jako zewnętrzne źródło węgla organicznego takie związki jak glukoza, glicerol, kwas octowy, kwas mlekowy i metanol, dokonał Akunna i in. (1993). Najwyższą szybkość zanotowano dla kwasu octowego (23,8 i 27,8 mgN/g s.m.·h odpowiednio dla azotu azotanowego (III) i (V)) oraz taką samą dla kwasu mlekowego. Najniższą szybkością denitryfikacji charakteryzował się wariant z glukozą (2,7 i 5,9 mgN/g s.m.·h odpowiednio dla azotu azotanowego (III) i (V)) oraz z metanolem, gdzie proces był znacznie ograniczony.

Badania nad zastosowaniem kwasu octowego i cytrynowego do wspomaganie procesów biologicznego usuwania związków biogenych z zastosowaniem osadu czynnego prowadzili również Gerber i in. (1986). Szybkość denitryfikacji w przypadku kwasu octowego wynosiła 2,51 mgN/g s.m.·h, natomiast dla kwasu cytrynowego była znacznie niższa i wynosiła 0,61 mgN/g s.m.·h. W przeprowadzonych badaniach nie stwierdzono tak wyraźnych różnic, co może być wynikiem długiego czasu wpracowania reaktorów z zastosowaniem określonego źródła węgla. W przypadku cytowanej pracy autorzy wykorzystali w badaniach osad czynny pochodzący bezpośrednio z oczyszczalni ścieków komunalnych bez okresu adaptacji.

4. PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono różnice zarówno w szybkości denitryfikacji jak i wykorzystania związków organicznych przez mikroorganizmy w zależ-

ności od zastosowanego substratu. Zarówno kwas octowy jak i cytrynowy zapewniają wysoką efektywność usuwania azotu w procesie heterotroficznej denitryfikacji prowadzonej przez bakterie błony biologicznej.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/N/ST8/03201

LITERATURA

- [1] AKUNNA J. C., BIZEAU C., MOLETTA R., *Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources: glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol*, Water Research, 1993, Vol. 27, No. 8, 1303-1312.
- [2] ARTAN N., TASLI R., OZGUR N., ORHON D., *The fate of phosphate under anoxic conditions in biological nutrient removal activated sludge systems*, Biotechnology Letters, 1998, Vol. 20, No. 11, 1085-1090.
- [3] AYOUB G. M., SAIKALY P., *The combined effect of step – feed and recycling on RBC performance*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 13, 3009-3016.
- [4] CHANDRASEKHARA RAO N., VENKATA MOHAN S., MURALIKRISHNA P., SARMA P.N., *Treatment of composite chemical wastewater by aerobic GAC-biofilm sequencing batch reactor (SBGR)*, Journal of Hazardous Materials, 2005, Vol. 124, Issue 1-3, 59-67.
- [5] ELEFSINIOTIS P., LI D., *The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids*, Biochemical Engineering Journal, 2006, Vol. 28, Issue 2, 148-155.
- [6] GERBER A., MOSTERT E. S., WINTER C. T., DE VILLIERS R. H., *The effect of acetate and other short-chain carbon compounds on the kinetics of biological nutrient removal*, Water SA, 1986, Vol. 12, No. 1, 7-12.
- [7] HIRAS D. N., MANARIOTIS I. D., GRIGOROPOULOS S. G., *Organic and nitrogen removal in a two-stage rotating biological contractor treating municipal wastewater*, Bioresource Technology, 2004, Vol. 93, Issue 1, 91-98.
- [8] JANCZUKOWICZ W., RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., *Ocena procesów biologicznego usuwania azotanów (V) i fosforanów w komorze SBR z zewnętrznym źródłem węgla*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2011, Tom. 13, 453-470.
- [9] KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2005, 19-26.
- [10] SIRIANUNTAPIBOON A., JEEYACHOK N., LARPLAI R., *Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater*, Journal of Environmental Management, 2005, Vol. 76, 177-183.
- [11] VALVIDIA A., GONZÁLEZ-MARTINEZ S., WILDERER P.A., *Biological nitrogen removal with three different SBBR*, Water Science and technology, 2007, Vol. 55, No. 7, 245-254.
- [12] ZHANG Z., ZHOU J., WANG J., GUO H., TONG J., *Integration of nitrification and denitrifying dephosphatation in airlift loop sequencing batch biofilm reactor*, Process Biochemistry, 2006, Vol. 41, Issue 3, 599-608.

EFFECT OF THE EXTERNAL CARBON SOURCE TYPE ON THE RATE OF DENITRIFICATION PROCESS

The aim of the study was to determine the rate of denitrification in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR). Acetic acid (option 1) and citric acid (option 2) were used as external carbon source. These compounds was the sole source of organic carbon in the treated wastewater. Rate of nitrogen removal was different depending on the applied source of carbon. The highest rate of nitrogen removal was observed for acetic acid, which amounted to $24,74 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($787,89 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). For citric acid the rate of denitrification was equal $17,82 \text{ mgN/dm}^3 \cdot \text{h}$ ($567,52 \text{ mgN/m}^2 \cdot \text{h}$). The rate of organic compounds utilization amounted to $118,01 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3757,96 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) and $99,66 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ ($3173,89 \text{ mgO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) respectively for acetic acid and citric acid.