

*kwasy cytrynowy, biologiczne złożo obrotowe,
denitryfikacja, zewnetrzne zrodlo wegla organicznego*

Artur MIELCAREK*, Joanna RODZIEWICZ*, Paula SZYMCZYK*,
Katarzyna MIELCAREK**

WSPOMAGANIE PROCESU DENITRYFIKACJI W BIOLOGICZNYM ZŁOŻU OBROTOWYM POPRZEZ ZASTOSOWANIE KWASU CYTRYNOWEGO

Celem badań było określenie możliwości wspomaganie denitryfikacji w czterostopniowym biologicznym złożu obrotowym. Zanurzenie tarcz wynosiło 40%. Zewnętrzne źródło węgla organicznego podawano do 4 stopnia oczyszczania ścieków. Substrat organiczny stanowił kwas cytrynowy. W badaniach zastosowano dwa czasy hydraulicznego zatrzymania ścieków w komorze – 2 i 24 h. Wydłużenie czasu retencji ścieków gwarantowało wyższą sprawność procesu denitryfikacji. W przypadku fosforu jedynie dłuższy czas zatrzymania ścieków zapewniał zmniejszenie ilości fosforanów w oczyszczonych ściekach. Podczas 24 h zatrzymania ścieków usunięto $65,5 \pm 6,27$ mg N·m⁻² azotu i $14,19 \pm 6,89$ mg P·m⁻² fosforu.

1. WPROWADZENIE

Oczyszczanie ścieków podatnych na biologiczny rozkład może zachodzić w układach zarówno z biomasą zawieszoną jak i przytwierdzoną do wypełnienia w postaci błony biologicznej.

Matryca zewnątrzkomórkowych polimerów zapewnia mikroorganizmom stabilność warunków do wzrostu i rozwoju. Dzięki temu technologie oparte na błonie biologicznej charakteryzują się znaczną odpornością na obecność związków toksycznych w dopływających ściekach, odpornością na zmiany ładunków zanieczyszczeń, zmiany

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

** Sekcja Studencka Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda”, Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

obciążenia hydraulicznego, mniejszą ilością biomasy nadmiernej wynoszoną z reaktora, mniejszym zapotrzebowaniem na powierzchnię oraz niższymi kosztami eksploatacji [5].

Błona biologiczna może rozwijać się na różnego rodzaju wypełnieniach, w układach zarówno okresowo zasilanych ściekami, jak i o przepływie ciągłym.

Jednym z rozwiązań jest zastosowanie biologicznego złoża obrotowego, gdzie wypełnienie stanowią współosiowo obracane tarcze o różnym stopniu zanurzenia. W sytuacji, gdy zanurzenie tarcz nie jest całkowite, podczas wynurzenia następuje dyfuzja tlenu do wnętrza błony biologicznej, natomiast po ponownym zanurzeniu następuje wymiana substratów i produktów pomiędzy błoną biologiczną a oczyszczanymi ściekami. Zapewnia to dobre warunki do usuwania związków organicznych. Ponadto stopniowanie takiego układu zapewnia niskie stężenie związków organicznych na dalszych etapach oczyszczania, co stwarza dobre warunki dla przebiegu nityfikacji. Dzięki budowie morfologicznej błony możliwa jest również denitryfikacja w głębszych warstwach, gdzie stężenie tlenu jest niższe.

Denitryfikacja zachodzi efektywnie w obecności łatwo dostępnych związków organicznych. Z tego powodu w przypadku, gdy większość związków organicznych uległa wykorzystaniu w początkowych stopniach oczyszczania, biologiczne złoża obrotowe zapewniają nityfikację, natomiast tylko w niewielkim stopniu pozwalają na usunięcie azotu ze ścieków. Dlatego w Polsce i na świecie poszukiwano nowych rozwiązań, które umożliwiłyby spełnianie coraz bardziej rygorystycznych norm co do jakości ścieków odprowadzanych do odbiornika przy jednoczesnej minimalizacji kosztów eksploatacyjnych. Dobre efekty usuwania związków azotu przez błonę biologiczną uzyskuje się dla systemów wielostopniowych z recyrkulacją ścieków [2, 7, 13]. Innym rozwiązaniem jest wprowadzenie zewnętrznego źródła węgla organicznego, które może stanowić metanol, etanol, glukoza, kwas octowy [1, 4, 8, 14], a także ścieki charakteryzujące się odpowiednim stosunkiem C:(N+P) [9, 13]. Dobre efekty usuwania azotu oraz fosforu w sekwencyjnych reaktorach porcjowych z błoną biologiczną (SBBR) uzyskuje się w obecności kwasu cytrynowego [11, 12].

Kwas cytrynowy jest substancją stałą, nie toksyczną, naturalnie występującą w środowisku. Jest produkowany na skalę przemysłową [3]. Cena rynkowa technicznego kwasu cytrynowego jest zbliżona do ceny kwasu octowego, natomiast niższa w porównaniu do takich substratów jak glukoza, propanol czy etanol [6].

Celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości zastosowania zewnętrznego źródła węgla organicznego w postaci kwasu cytrynowego do wspomaganie denitryfikacji w czterostopniowym biologicznym złożu obrotowym w skali laboratoryjnej. Monitorowano również zmiany ilości fosforu w oczyszczonych ściekach.

2. METODYKA

Badania przeprowadzono na czterostopniowym biologicznym złoże obrotowym. Wypełnienie złoże stanowił pakiet 32 tarcz, połączonych współosiowo, podzielonych na 4 sekcje (rys. 1). W skład każdej sekcji wchodził pakiet 8 tarcz o powierzchni czynnej $0,72 \text{ m}^2$, wykonanych z pleksiglasu (szkła akrylowego), o grubości 1 mm. Zanurzenie tarcz wynosiło 40%. Tarcze obracały się z prędkością $10 \text{ obr.} \cdot \text{min}^{-1}$.

W badaniach wykorzystano ścieki syntetyczne, które przygotowano z: bulionu wzbogaconego, skrobi, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, CH_3COONa , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KCl , CaCl_2 oraz wody wodociągowej. Parametry fizykochemiczne ścieków syntetycznych przedstawiono w tabeli 1. Ścieki były podawane na złoże w sposób ciągły. Czas zatrzymania ścieków w jednostkowym stopniu wynosił 2 h. Obciążenie pierwszego stopnia ładunkiem związków organicznych wyrażonych chemicznym zapotrzebowaniem tlenu (ChZT) wynosiło $17,7 \text{ gO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, ładunkiem azotu $3,7 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, natomiast fosforu $0,5 \text{ gP} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.



Rys. 1. Czterostopniowe biologiczne złoże obrotowe - od lewej kolejno 1, 2, 3, 4 stopień oczyszczania ścieków

Jako zewnętrzne źródło węgla organicznego dla wspomaganie denitryfikacji zastosowano 2% roztwór kwasu cytrynowego, który wprowadzano do 4 stopnia złoże. Obciążenie ładunkiem związków organicznych 4 stopnia, wynosiło $3,3 \pm 1,0$ i $18,1 \pm 0,6 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ odpowiednio przed i po wprowadzeniu kwasu cytrynowego. Dawka kwasu cytrynowego została wyznaczona na podstawie wcześniejszych badań [11, 12]. Obciążenie powierzchni tarcz czwartego stopnia złoże ładunkiem azotu wynosiło $2,4 \pm 0,8 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, natomiast fosforu $0,3 \pm 0,1 \text{ g P} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne ścieków wykorzystanych w badaniach

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Temperatura	°C	20 ± 2
Odczyn	pH	8,22
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)	mg O ₂ ·dm ⁻³	530,5
Azot ogólny	mg Nog·dm ⁻³	110,48
Fosfor ogólny	mg P·dm ⁻³	14,01

Cykl pracy badawczej obejmował serię wykonywanych po sobie czynności. Początkowo przygotowywano ścieki syntetyczne, które podawano na złoże w sposób ciągły. Kolejnym etapem było odcięcie dopływu ścieków do złoża, jak i uniemożliwienie przepływu medium między poszczególnymi stopniami. Następnie pobrano próbkę kontrolną ścieków z 4 stopnia. Po pobraniu próbki do 4 stopnia wprowadzono dawkę kwasu cytrynowego. Próbkę do analiz pobierano po 2 i 24 h od wprowadzenia kwasu. Końcowym etapem było ponowne podłączenie dopływu oraz pojedynczych sekcji w celu ich przepłukania ściekami syntetycznymi.

Badania wykonano w trzech powtórzeniach w Katedrze Inżynierii Środowiska Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie.

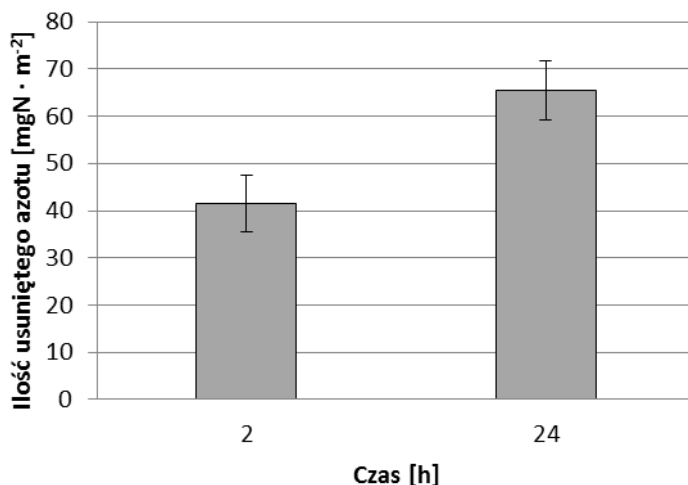
W ściekach przesączonych oznaczano:

- 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 mg O₂·dm⁻³) za pomocą sondy tlenowej WTW Oxi 330i/ SET,
- stężenia substancji organicznych wyrażonych chemicznym zapotrzebowaniem tlenu metodą dwuchromianową (wg PN - 74/C-04578/03),
- fosfor ogólny za pomocą spektrofotometru UV-VIS HACH Lange 5000 DR metodą HACH Lange LCK 348-350,
- 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

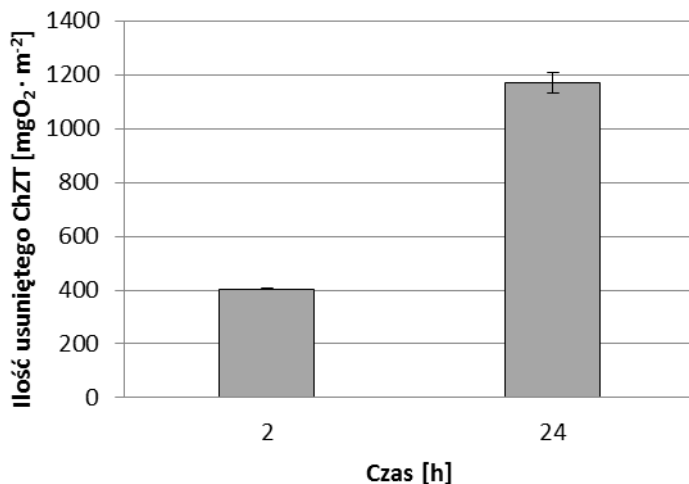
Przeprowadzone badania miały na celu określenie możliwości wspomaganie denitryfikacji w biologicznym złożu obrotowym w skali laboratoryjnej. Jako zewnętrzne źródło węgla organicznego zastosowano kwas cytrynowy. Dopływające do układu ścieki syntetyczne ulegały stopniowemu oczyszczeniu. W pierwszej kolejności (w początkowych stopniach) usunięciu podlegały związki organiczne. W kolejnych

stopniach miała miejsce głównie nityfikacja tak, że w czwartym stopniu występowały jedynie utlenione związki azotu i resztkowe ilości związków organicznych. Po wprowadzeniu kwasu cytrynowego do 4 stopnia złoża ChZT ścieków wynosiło $542,6 \pm 18,7 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Dzięki obecności związków organicznych możliwa była denitryfikacja utlenionych na wcześniejszych etapach związków azotu. Podczas 2 h czasu zatrzymania ścieków w komorze usunięciu uległo $41,6 \pm 6,0 \text{ mg N} \cdot \text{m}^{-2}$. Dwugodzinny czas zatrzymania ścieków odpowiadał rzeczywistemu czasowi zatrzymania ścieków w komorze w czasie pracy czterostopniowego biologicznego złoża obrotowego. Dalsze zatrzymanie ścieków miało na celu sprawdzenie, czy wydłużenie czasu kontaktu mikroorganizmów błony biologicznej z substratem w postaci kwasu cytrynowego będzie sprzyjać podwyższeniu efektywności procesu denitryfikacji. Stwierdzono dalszy spadek ilości azotanów, a 24 h czasu zatrzymania ścieków umożliwił usunięcie $65,5 \pm 6,27 \text{ mg N} \cdot \text{m}^{-2}$ (rys. 2).



Rys. 2. Ilość usuniętego azotu ogólnego po 2 i 24 h

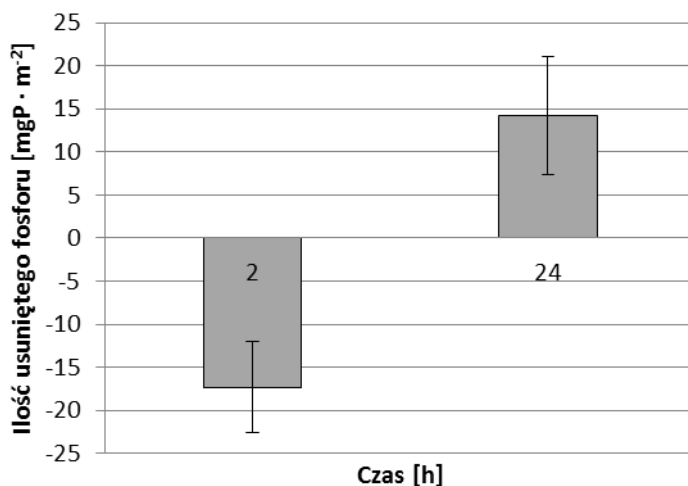
W tym czasie wykorzystane zostało $403,7 \pm 1,9$ i $1171,2 \pm 38,1 \text{ mg O}_2 \cdot \text{m}^{-2}$ związków organicznych wyrażonych ChZT odpowiednio dla 2 i 24 h (rys. 3). Odpowiadało to stosunkowi ChZT:N_{usuniętego} 10:1 i 18:1 odpowiednio dla 2 i 24 h. Różny stosunek ChZT:N_{usuniętego} w zależności od czasu zatrzymania może świadczyć o większym wykorzystaniu związków organicznych przy dłuższym czasie zatrzymania na procesy wzrostu bakterii i tlenowy rozkład, niż na procesy związane z usuwaniem azotu.



Rys. 3. Ilość wykorzystanych związków organicznych wyrażonych ChZT po 2 i 24 h

Szybkość usuwania zanieczyszczeń przez błonę biologiczną zależy od efektywności wymiany substancji w układzie błona biologiczna-ścieki-powietrze. Zarówno stężenie substratu w oczyszczanych ściekach, jak i grubość oraz zewnętrzna powierzchnia błony biologicznej w istotny sposób wpływają na transport substratu wewnątrz błony biologicznej zgodnie z I prawem Ficka. Przy wysokim stężeniu zarówno utlenionych związków azotu, jak i związków organicznych w pierwszych 2 h zatrzymania ścieków w komorze istniała możliwość transportu substratów do głębszych warstw, gdzie przy ograniczonym dostępie tlenu mogła zachodzić denitryfikacja. Wraz ze zmniejszeniem ilości azotanów i kwasu cytrynowego w oczyszczanych ściekach zmniejszał się również transport tych substratów w głąb błony biologicznej. Efektem tego była mniejsza ilość związków organicznych wykorzystanych w denitryfikacji. Wynikało to prawdopodobnie ze stosunkowo wysokiego stężenia tlenu w powierzchniowych warstwach błony biologicznej, mających bezpośredni kontakt z tlenem atmosferycznym. Jednocześnie tlenowy rozkład związków organicznych nie był ograniczony transportem substratu w głąb błony. Średnie stężenie tlenu w oczyszczanych ściekach w czasie badań wynosiło $6,73 \pm 0,06$; $6,77 \pm 0,25$ i $6,9 \pm 0,26$ mg O₂·dm⁻³ odpowiednio przed dodaniem kwasu cytrynowego, po 2 i 24 h. Świadczy to o dobrych warunkach do tlenowego rozkładu związków organicznych i nitrifikacji, natomiast denitryfikacja ze względu na to, iż tlen jest korzystniejszym pod względem energetycznym akceptorem elektronów niż azotany, była ograniczona i mogła zachodzić jedynie w głębszych warstwach błony biologicznej pozbawionej dostępu tlenu.

Poza wykorzystaniem związków organicznych oraz usuwaniem azotu, ważnym parametrem z punktu widzenia oczyszczania ścieków jest ilość fosforu wprowadzana do środowiska.



Rys. 4. Ilość usuniętego fosforu całkowitego po 2 i 24 h

W przeprowadzonych badaniach, oprócz wspomaganie denitryfikacji, stwierdzono usunięcie $14,19 \pm 6,89$ mg P·m⁻² w stosunku do ilości fosforanów przed wprowadzeniem kwasu cytrynowego przy 24 h czasie zatrzymania ścieków w komorze (rys. 4). W przypadku jednak gdy czas oczyszczania ścieków wynosił 2 h stwierdzono wzrost ilości fosforanów wynoszący $17,32 \pm 5,25$ mg P·m⁻² (rys. 4). Było to prawdopodobnie wynikiem stresu, jakiemu zostały poddane mikroorganizmy w wyniku znacznego zmniejszenia pH oczyszczanych ścieków z 8,11 do 4,43, wskutek wprowadzenia kwasu cytrynowego. Wraz z wykorzystaniem związków organicznych oraz wzrostem zasadowości w wyniku denitryfikacji pH ścieków ulegało wzrostowi i po 24 h oczyszczania wynosiło średnio 8,31.

4. PODSUMOWANIE

Wprowadzenie kwasu cytrynowego do 4 stopnia oczyszczania w układzie cztero-stopniowych biologicznych złożeń obrotowych z niepełnym zanurzeniem tarcz pozwoliło na zwiększenie ilości usuwanego azotu. Miało to miejsce zarówno przy 2 jak i przy 24 h czasie zatrzymania ścieków w komorze. Wydłużenie czasu retencji spowodowało wzrost efektywności usuwania azotu. Można zakładać, że wydłużenie czasu retencji ścieków w stopniu złoża, do którego doprowadzano kwas cytrynowy z 2 do 24 godzin gwarantowałoby wyższą sprawność procesu denitryfikacji. W przypadku fosforu jedynie dłuższy czas zatrzymania ścieków zapewniał zmniejszenie ilości fosforanów w oczyszczonych ściekach. Ponadto stwierdzono, że najbardziej efektywne wykorzy-

stanie substratu organicznego podczas denitryfikacji miało miejsce w pierwszych godzinach i wraz z upływem efektywność zmniejszała się.

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, 1303–1312.
- [2] AYOUB G.M., SAIKALY P., *The combined effect of step – feed and recycling on RBC performance*, Water Research, 2004, Vol. 38, 3009–3016.
- [3] BEROVIC M., LEGISA M., *Citric acid production*, Biotechnol. Annu. Rev., 2007, Vol. 13, 303–343.
- [4] CHRISTENSSON M., LIE E., WELANDER T., *A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification*, Water Science and Technology, 1994, Vol. 30, 83–90.
- [5] CORTEZ S., TEIXEIRA P., OLIVEIRA R., MOTA M., *Rotating biological contactors: a review on main factors affecting performance*, Reviews in Environmental Science and biotechnology, 2008, Vol. 7 (2), 155–172.
- [6] <http://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&indexarea=producten&catid=&searchtext=citric+acid>, 11.02.2015.
- [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, 91–98.
- [8] HOLLENDER J., VAN DER KROL D., KORNBBERGER L., GIERDEN E., DOTT W., *Effect of different carbon sources on the enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor*, World J. Microbiol. Biotechnol., 2002, Vol. 18, 355–360.
- [9] JANCZUKOWICZ W., MIELCAREK A., RODZIEWICZ J., OSTROWSKA K., JÓŹWIAK T., KŁODOWSKA I., KORDAS M., *Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w browarach i słodowniach*, Annual Set the Environment Protection, 2013, Vol. 15, 729–748.
- [10] MIELCAREK A., JANCZUKOWICZ W., OSTROWSKA K., JÓŹWIAK T., KŁODOWSKA I., RODZIEWICZ J., ZIELIŃSKI M., *Biodegradability evaluation of wastewaters from malt and beer production*, J. Inst. Brew., 2013, Vol. 119, 242–250.
- [11] MIELCAREK A., RODZIEWICZ J., JANCZUKOWICZ W., THORNTON A., *The feasibility of citric acid as external carbon source for biological phosphorus removal in a sequencing batch bio-film reactor (SBBR)*, Biochemical Engineering Journal, 2015, Vol. 93, 102–107.
- [12] MIELCAREK A., RODZIEWICZ J., KUPCZYK K., ROKICKA M., *Wpływ rodzaju zewnętrznego źródła węgla organicznego na szybkość denitryfikacji*, [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red. T.M. TRACZEWSKIEJ i B. KAŹMIERCZAKA, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 543–551.
- [13] MOHSENI-BANDPI A., ELLIOTT D. J., *Nitrate removal from groundwater using an anoxic aerobic rotating biological contractor*, Water Science and Technology, 1996, Vol. 34, No. 1-2, 323–330.
- [14] XU Y., *Volatile fatty acids carbon source for biological denitrification*, J. Environ. Sci., 1996, Vol. 8, 257–268.

RBC DENITRIFICATION PROCESS ENHANCING BY CITRIC ACID ADDITION

The aim of the study was to determine the possibility of denitrification process enhancing in a four stage rotating biological contactor by external carbon source application. The discs submergence was about 40% of their diameter. Citric acid used as external organic carbon source was fed to the 4th stage RBC. Two hydraulic retention time (HRT) of wastewater in the chamber – 2 and 24 h were applied. It was stated, that HRT increase influenced on higher efficiency of denitrification. In the case of phosphorus removal, only a longer HRT (24 h) guaranteed a reduction in the amount of phosphorus in treated wastewater. $65,50 \pm 6,27$ mg N·dm⁻³ of nitrogen and $14,19 \pm 6,89$ mg P·dm⁻³ of phosphorus were removed for HRT equal 24 h.