

# Usuwanie związków azotu i fosforu przez osad czynny immobilizowany w reaktorze okresowym SBR

Irena Wojnowska-Baryła

Dorota Stachowiak

Ewa Klimiuk

Katedra Chemii i Technologii Wody i Ścieków

Akademia Rolniczo-Techniczna

Olsztyn

## 1. Wstęp

Mikroorganizmy immobilizowane metodą inkluzji są coraz częściej stosowane do usuwania organicznych związków węglowych i azotowych ze ścieków (1,2).

Konieczność równoczesnego usuwania ze ścieków organicznych związków węgla, azotu i fosforu powoduje, że immobilizacja pojedynczych szczepów mikroorganizmów prowadzących jeden rodzaj przemian ogranicza szersze wykorzystanie techniki immobilizacji w technologii oczyszczania ścieków. Prace Trampera i współpracowników wykazały możliwość wspólnej inkluzji bakterii nityfikacyjnych i denitryfikacyjnych. Wyniki badań z zastosowaniem bakterii *Nitrosomonas europa* i *Nitrobacter agilis* oraz niezidentyfikowanego szczepu denitryfikacyjnego inkludowanych w alginianie i karagenianie wskazują, że immobilizacja zwiększa efektywność procesów nityfikacji i denitryfikacji (3-5).

Wynika z tego celowość badań nad sprawnością usuwania organicznych związków węglowych, azotowych i fosforowych przez mieszane populacje mikroorganizmów immobilizowanych metodą inkluzji. Podjęto zatem badania mające na celu określenie sprawności usuwania związków azotowych i fosforowych przez osad czynny o zdolności do magazynowania ortofosforanów i nityfikacji. Osad czynny immobilizowano metodą inkluzji w alginianie oraz alginianie z dodatkiem alkoholu poliwinylowego.

Badania technologiczne prowadzono w reaktorze okresowym SBR zapewniającym cykliczną zmianę warunków tlenowych na beztlenowe. Zmiana warunków powoduje, że niektóre bakterie tlenowe osadu czynnego magazynują w fazie tlenowej ortofosforany w postaci polifosforanów, a w fazie beztlenowej polimer kwasu betahydroksymasłowego (PBH). Synteza PBH uruchamia

w komórce bakterii hydrolizę polifosforanów, powodując wzrost stężenia ortofosforanów w roztworze. Zdolność do syntezy i magazynowania polifosforanów przez bakterie tlenowe osadu czynnego umożliwia efektywne usunięcie ze środowiska związków fosforu.

## 2. Metody badań

### 2.1. Przygotowanie osadu czynnego

W badaniach stosowano osad czynny o zdolności do magazynowania ortofosforanów i nityfikacji. Osad czynny pobrany z końca fazy tlenowej z reaktora okresowego SBR oczyszczającego ścieki komunalne przemywano i zagęszczano na sączku do uzyskania uwodnienia około 93 – 94%. Zagęszczony osad czynny wykorzystywano następnie do immobilizacji i w badaniach technologicznych.

### 2.2. Immobilizacja osadu czynnego w nośniku alginianowym

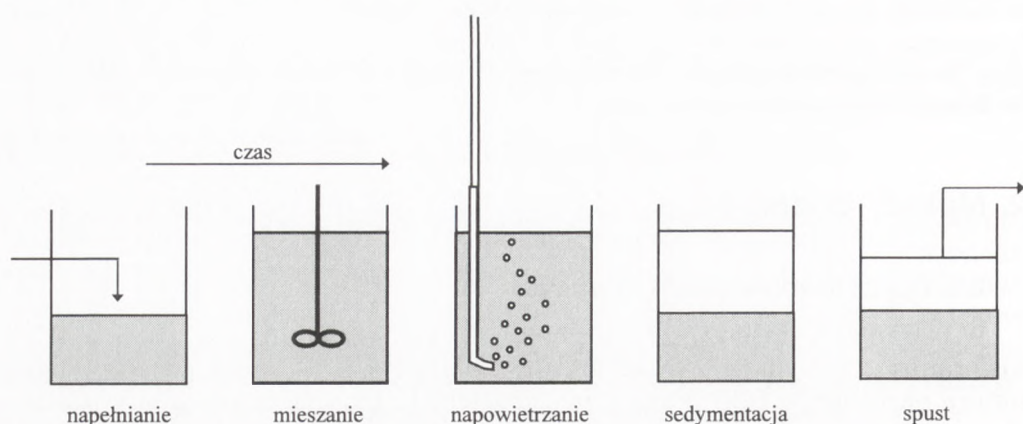
Zagęszczony osad czynny mieszano z roztworem wodnym alginianu sodu firmy Sigma o lepkości 2% roztworu w temp. 25°C wynoszącej 3500 cps. Mieszanina zawierała 2% alginianu i 25% mokrej, zagęszczonej biomasy osadu czynnego. Jednorodną mieszaninę wkraplano do 0,02 M roztworu  $\text{CaCl}_2$  uzyskując ziarna o średnicy 3 mm. Ziarna utwardzono przez 2 godz. w roztworze  $\text{CaCl}_2$  poddając je mieszaniu, a następnie przemywano wodą destylowaną.

### 2.3. Immobilizacja osadu czynnego w nośniku alginian-PVA

Zagęszczony osad czynny mieszano z roztworem wodnym alginianu i alkoholu poliwinylowego (PVA) firmy Sigma o masie cząsteczkowej 70 000 – 100 000. Po wymieszaniu uzyskiwano jednorodny żół z zawierający 2% alginianu, 5% PVA i 25% mokrej zagęszczonej biomasy osadu czynnego, który następnie wkraplano do nasyconego roztworu kwasu borowego z dodatkiem  $\text{CaCl}_2$  w ilości  $2,2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  uzyskując ziarna o średnicy 3 mm. Utwardzono je przez 24 godz. w roztworze kwasu borowego z dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ , po tym czasie oddzielano od roztworu, a następnie przemywano wodą destylowaną.

### 2.4. Badania technologiczne

Badania nad efektywnością usuwania związków fosforu oraz azotu przez osad czynny immobilizowany w nośniku alginianowym oraz nośniku alginian-PVA prowadzono w reaktorze SBR. Na rysunku 1 przedstawiono fazy pracy reaktora.



Rys. 1. Fazy pracy reaktora okresowego SBR.

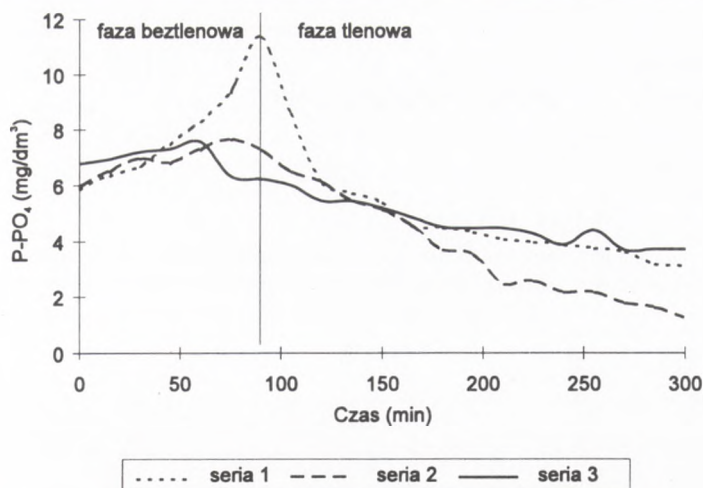
Badania prowadzono w trzech seriach, w których zmieniano wypełnienie reaktora w następujący sposób:

- w serii 1 reaktor napełniano mieszaniną ścieków i osadu czynnego;
- w serii 2 reaktor napełniano mieszaniną ścieków i osadu czynnego immobilizowanego w alginianie;
- w serii 3 reaktor napełniano mieszaniną ścieków i osadu czynnego immobilizowanego w nośniku alginian-PVA.

W badaniach stosowano ścieki o następujących wskaźnikach zanieczyszczeń:  $\text{ChZT} \cong 450 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{P}_{\text{og}} \cong 11 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{N}_{\text{og}} \cong 55 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{N-NH}_4 \cong 5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W badanych seriach stężenie suchej masy osadu czynnego w reaktorze wynosiło ok.  $6 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Parametry technologiczne każdej z serii oraz czasy trwania fazy tlenowej, beztlenowej i sedymentacji podano w tabeli 1.

TABELA 1  
PARAMETRY TECHNOLOGICZNE W BADANYCH SERIACH

Parametry	Jednostka	Seria		
		1	2	3
stężenie suchej masy osadu czynnego	$\text{g sm} \cdot \text{dm}^{-3}$	6,00	5,60	6,96
stężenie nośnika w ziarnach	%	—	2	7
obciążenie osadu czynnego wg ChZT	$\text{g ChZT} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm}$	0,073	0,078	0,063
całkowity czas reakcji	min	330	330	330
w tym: — faza beztlenowa	min	90	90	90
— faza tlenowa	min	210	210	210
— faza sedymentacyjna	min	30	30	30



Rys. 2. Zmiany stężenia ortofosforanów w poszczególnych seriach badawczych.

## 2.5. Oznaczenia analityczne

Przemiany związków fosforu i azotu w reaktorze okresowym SBR prowadzone przez osad czynny oraz osad czynny immobilizowany w alginianie i nośniku alginian-PVA kontrolowano oznaczając w każdej serii stężenie zgodnie z Polską Normą:

- fosforu fosforanowego oznaczanego bez mineralizacji (PN-73/C-04537.03) — co 15 min,
- azotu ogólnego (PN-73/C-04576.11) — co 30 min,
- azotu amonowego (PN-73/C-04576.02) — co 30 min,
- azotu azotanowego (PN-73/C-04576.08) — co 15 min.

## 3. Omówienie wyników badań

Na podstawie wyników badań technologicznych określono wpływ immobilizacji na usuwanie związków fosforu i azotu przez osad czynny w reaktorze okresowym.

Przebieg usuwania związków fosforu w reaktorze SBR przez osad czynny i osad czynny immobilizowany w alginianie oraz w nośniku alginian-PVA przedstawiono na rysunku 2. Krzywe usuwania związków fosforu wykazują na znaczne różnice w szybkości uwalniania (faza beztlenowa) i wiązania (faza tlenowa) ortofosforanów przez osad czynny i osad czynny immobilizowany. W celu określenia wpływu immobilizacji na szybkość uwalniania i wiązania ortofosforanów przez osad czynny, osad czynny immobilizowany w alginianie oraz w nośniku alginian-PVA założono, że uwalnianie ortofosforanów przebiega zgodnie z równaniem 0-rzędu, a wiązanie ortofosforanów w fazie tle-

nowej zgodnie z równaniem I-rzędu. Wartości szybkości reakcji uwalniania i wiązania ortofosforanów wyznaczone z równań na podstawie wyników badań technologicznych przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2  
Szybkość uwalniania i wiązania ortofosforanów przez osad czynny,  
osad czynny immobilizowany w alginianie oraz w nośniku alginian-PVA

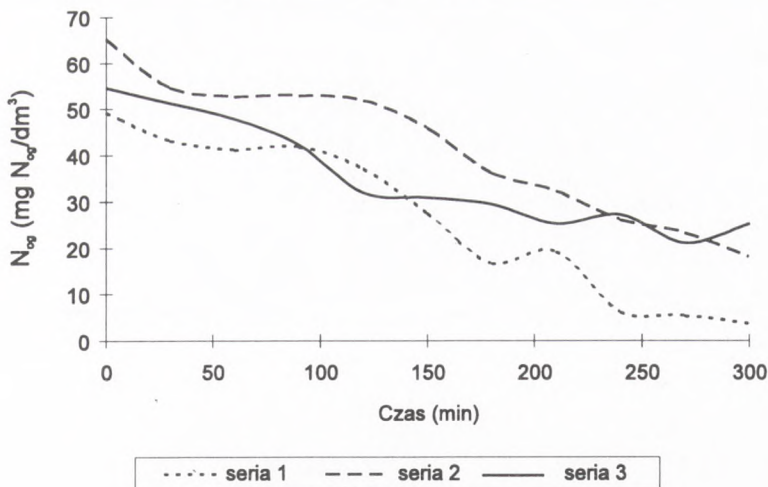
Reakcja	Jednostka	Seria		
		1	2	3
uwalnianie ortofosforanów	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$	0,00196	0,00178	0,00059
wiązanie ortofosforanów	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$	0,00385	0,02840	0,00069

W fazie beztlenowej największą szybkość uwalniania ortofosforanów —  $0,00196 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$  uzyskano w osadzie czynnym (seria 1). Porównywalną wartość szybkości —  $0,00178 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$  obserwowano w osadzie czynnym immobilizowanym w alginianie (seria 2). Natomiast szybkość uwalniania ortofosforanów przez osad czynny immobilizowany w mieszaninie alginianu i alkoholu poliwinylowego (seria 3) była znacząco niższa i wyniosła  $0,00059 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ . W serii 3 zaobserwowano również najniższą wartość szybkości wiązania ortofosforanów —  $0,00069 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ , a także stosunkowo niską sprawność usuwania ortofosforanów wynoszącą 45,2% (rys. 2). W seriach 1 i 2 szybkości wiązania ortofosforanów przez osad czynny oraz osad czynny immobilizowany w alginianie wyniosły odpowiednio: 0,0284 i  $0,00385 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Sprawność usuwania ortofosforanów w serii 1 wyniosła 61,5%, a w 2 odpowiednio 79,2%.

W tabeli 3 przedstawiono wartości szybkości usuwania azotu ogólnego, amonifikacji oraz nityfikacji przez osad czynny, osad czynny immobilizowany w alginianie oraz w nośniku alginian-PVA obliczone z równania reakcji I-rzędu.

TABELA 3  
Szybkość usuwania związków azotowych przez osad czynny;  
osad czynny immobilizowany w alginianie oraz w nośniku alginian-PVA

Reakcja	Jednostka	Seria		
		1	2	3
amonifikacja	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$	0,02415	0,01970	0,00730
ubywanie azotu amonowego	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$	0,38000	0,01470	0,00087
nityfikacja	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$	0,07400	0,01230	0,00186
ubywanie azotu ogólnego	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$	0,02129	0,01860	0,01060

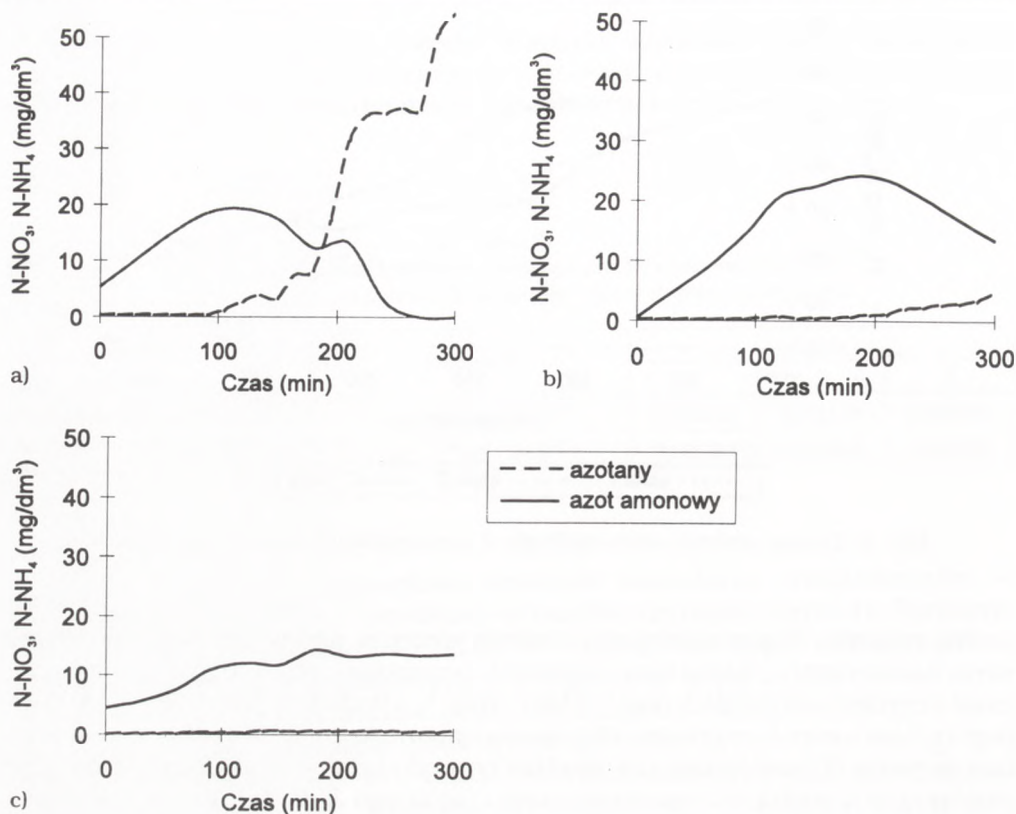


Rys. 3. Zmiany stężenia azotu ogólnego w poszczególnych seriach badawczych.

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany stężenia azotu ogólnego dla trzech serii badawczych. Najwyższą szybkość usuwania azotu ogólnego osiągnął osad czynny —  $0,0213 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Podobną wartość —  $0,0186 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$  uzyskano dla osadu czynnego immobilizowanego w alginianie (seria 2), natomiast dla osadu czynnego immobilizowanego w nośniku alginian-PVA szybkość usuwania azotu ogólnego była najniższa i wyniosła  $0,0106 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Na rysunku 4 a-c przedstawiono zmiany stężenia azotu amonowego i azotanów w trzech seriach badawczych. Amonifikacja zachodziła najszybciej w osadzie czynnym (seria 1), dla którego szybkość procesu wyniosła  $0,0241 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Jednocześnie w serii tej uzyskano największy spadek ilości azotu amonowego w fazie tlenowej. Spowolnienie procesów amonifikacji oraz spadku ilości azotu amonowego w fazie tlenowej obserwowano w osadzie czynnym immobilizowanym w nośniku alginian-PVA (seria 3). Szybkość amonifikacji oraz ubywania azotu amonowego wyniosły w tej serii odpowiednio:  $0,0073$  i  $0,00087 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ . W serii 2 (osad czynny immobilizowany w alginianie) amonifikacja zachodziła z podobną szybkością jak w serii 1 ( $0,0197 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ ), w której wypełnieniem komory był osad czynny. Spadek stężenia azotu amonowego w fazie tlenowej był wolniejszy w serii 2 niż w 1.

W przypadku osadu czynnego (seria 1) zaobserwowano znaczną różnicę pomiędzy szybkością nitryfikacji ( $0,074 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ ), a szybkością spadku ilości azotu amonowego ( $0,38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{sm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). W pozostałych dwóch seriach badawczych różnica taka nie wystąpiła.



Rys. 4. Zmiany stężenia azotanów i azotu amonowego w poszczególnych seriach badawczych, a) seria 1, b) seria 2, c) seria 3.

## Dyskusja

W pracy tej badano wpływ immobilizacji na sprawność usuwania związków fosforu i azotu w reaktorze okresowym SBR przez osad czynny zdolny do wewnątrzkomórkowego magazynowania ortofosforanów oraz nityfikacji. Inkluzja mikroorganizmów w silnie usieciowanych polimerach, takich jak polisacharydy czy alkohol poliwinylowy (PVA), umożliwia swobodną dyfuzję substratów i produktów w nośniku, co potwierdza przebieg usuwania ortofosforanów w inkludowanym osadzie czynnym.

Osad czynny immobilizowano w dwóch rodzajach nośników: w alginianie oraz w nośniku alginian-PVA. Alginian — najczęściej stosowany do inkluzji polisacharyd — jest polimerem składającym się ze zblokowanych reszt  $\beta$ -D-mannurany i  $\alpha$ -L-gulurany. Żelowanie polimeru następuje najczęściej w obecności jonów wapnia. Trójwymiarowa sieć żelu jest biochemicznie nieaktywna i mikroorganizmy mogą zasiedlać wolne przestrzenie nośnika, zachowując aktywność metaboliczną (6). Trwałość ziaren alginianowych z in-

kludowanym osadem czynnym wynosiła około jednego miesiąca. Drugim nośnikiem stosowanym do immobilizacji osadu czynnego był alginian z dodatkiem alkoholu poliwinylowego. Mieszaninę polimerów żelowano w obecności jonów boranowych i wapniowych. Alkohol poliwinylowy jest polimerem liniowym polioctanu winylu i jako nośnik charakteryzuje się trwałością i wytrzymałością mechaniczną. W badaniach nie uzyskano wzrostu trwałości ziaren alginian-PVA z inkludowanym osadem czynnym. Trwałość nośnika będącego mieszaniną dwóch polimerów zależy od ich zdolności do mieszania się. Według Rabek (7) pomiędzy polimerami występuje zwykle częściowa mieszalność, co prawdopodobnie wpłynęło na trwałość nośnika będącego mieszaniną dwóch polimerów, tj. alginianu i alkoholu poliwinylowego. Również ilość inkludowanej biomasy mogła wpływać na trwałość wiązań między polimerami.

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych badań wykazano, że sprawność usuwania związków fosforu przez osad czynny immobilizowany w alginianie była wyższa o około 18% niż przez osad czynny, pomimo niższej szybkości uwalniania ortofosforanów przez immobilizowaną biomasę. Johansson (8) wykazał, że w przypadku osadu czynnego ilość uwolnionych ortofosforanów wpływa na sprawność wiązania ortofosforanów w fazie tlenowej. Stopień uwolnienia ortofosforanów powinien wynosić 2-3 razy w stosunku do stężenia początkowego. Przebieg usuwania związków fosforu przez osad czynny immobilizowany w alginianie był zgodny z wcześniejszymi wynikami Wojnowskiej-Baryły i in. (9). Wysoka sprawność usuwania związków fosforu przez osad czynny immobilizowany w alginianie związana była z obecnością wolnych jonów wapniowych w sieci nośnika. Buchan (10) wskazuje na ważną rolę, jaką odgrywają jony wapnia w stabilizowaniu polifosforanów komórkowych.

W masie polifosforanów magazynowanych w komórce wolne jony wapnia stanowią 6-8%, a w postaci związanej z polifosforanami 18-25%. Wynika z tego, że jony wapniowe nie tylko biorą udział w chemicznym strącaniu, ale również wpływają na syntezę polifosforanów, co tłumaczyłoby wyższą niż w osadzie czynnym szybkość wiązania ortofosforanów w fazie tlenowej. Arvin, Kristensen (11) potwierdzają rolę, jaką jony wapnia odgrywają podczas procesów chemicznego i biologicznego usuwania ortofosforanów przez mikroorganizmy.

Wprowadzenie do nośnika alginianowego 5 g alkoholu poliwinylowego spowodowało spadek szybkości zarówno uwalniania, jak i wiązania ortofosforanów przez immobilizowany osad czynny. Obserwowany spadek sprawności mógł być wywołany wzrostem suchej masy nośnika alginian-PVA do 7% w stosunku do suchej masy nośnika alginianowego wynoszącej 2%. Wydaje się również, że żelowanie polimerów w nasyconym kwasie borowym ograniczyło ilość wolnych jonów wapniowych w sieci nośnika, co mogło wpłynąć na ograniczenie szybkości wiązania ortofosforanów w fazie tlenowej. Dodatkowo, wzrost suchej masy nośnika wpłynął na szybkość usuwania związków fosforowych przez osad czynny immobilizowany w nośniku alginian-PVA.

Osad czynny wykazywał wyższą szybkość usuwania azotu ogólnego niż osad immobilizowany. Sprawność usuwania azotu ogólnego przez osad czyn-



ny immobilizowany zależała od rodzaju nośnika i była niższa dla osadu czynnego immobilizowanego w nośniku alginian-PVA. Hashimoto, Furukawa (2) uzyskali sprawność usuwania azotu ogólnego przez osad czynny immobilizowany w alkoholu poliwinylowym (sucha masa nośnika wynosiła 12,5%) równą 30%, a zatem niższą niż w omawianych badaniach.

Szybkość nityfikacji w osadzie czynnym była porównywalna do uzyskanej przez Bortone i in. (12) i wynosiła  $0,074 \text{ mg N-NH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{sm} \cdot \text{h}^{-1}$ . W osadzie czynnym immobilizowanym nie osiągnięto nityfikacji w założonym czasie fazy tlenowej. Z badań wynika, że dyfuzja wewnętrzna tlenu nie powinna ograniczać nityfikacji w osadzie czynnym immobilizowanym. Jednak uzyskane wyniki wskazują na to, że czynnikiem ograniczającym nityfikację w osadzie czynnym immobilizowanym były procesy przenoszenia tlenu wewnątrz nośnika.

W przeprowadzonej analizie wyników wykazano, że rodzaj nośnika decyduje o szybkości przemian związków fosforowych. Wzrost sprawności usuwania związków fosforu przez immobilizowany osad czynny w stosunku do osadu czynnego uzyskano jedynie dla nośnika alginianowego. W osadzie czynnym immobilizowanym nityfikacja zachodziła 6 razy wolniej niż w osadzie czynnym. W celu uzyskania wysokiej sprawności usuwania związków fosforu i azotu konieczna jest optymalizacja zarówno rodzaju nośnika wykorzystywanego do immobilizacji, jak i długości fazy beztlenowej i tlenowej w reaktorze okresowym zapewniającej zachodzenie nityfikacji.

## Literatura

1. Shen J., Hirayama O., (1993), *J. Ferment. Bioeng.*, 75, 43-47.
2. Hashimoto S., Furukawa K., (1987), *Biotech. Bioeng.*, 30, 52-59.
3. Tramper J., Grootjen D. R. J., (1986), *Enzyme Microbial Technology*, 8, 477-480.
4. Tramper J., de Man A. W. A., (1986), *Enzyme Microbial Technology*, 8, 472-476.
5. Hunik J. H., Tramper J., (1991), *Proceedings of the International Symposium on Environmental Biotechnology II*, 459-462, Eds. Verachter H., Verstraete. The Royal Flemish Society of Engineers, Elsevier, Amsterdam.
6. Tanaka H., Matsumura M., Veliky I. A., (1984), *Biotech. Bioeng.*, 26, 053-058.
7. Rabek J. F., (1977), *Podstawy fizykochemii polimerów*, Wyd. PWr., Wrocław.
8. Johansson P., (1988), *Factors affecting phosphorus removal*, Lund Institute of Technology University, Lund.
9. Wojnowska-Baryła I., Klimiuk E., Stachowiak D., (1993), *Substancje Toksyczne w Środowisku*, 3, 113-118.
10. Buchan L., (1983), *Wat. Sci. Tech.*, 15, 97-103.
11. Arvin E., Kirstensen G., (1985), *Wat. Sci. Tech.*, 17, 147-162.
12. Bortone G., Malaspina F., Stante L., Tilche A., (1994), *Wat. Sci. Tech.*, 30, 303-313.

## Nitrogen and phosphorus compounds removal by immobilized activated sludge in Sequencing Batch Reactor

### Summary

Activated sludge with enhanced ability of phosphorus storage and nitrification immobilized in alginate and alginate-PVA was applied to remove phosphorus and nitrogen from waste water.

The activated sludge immobilized in alginate achieved higher efficiency of phosphorus removal. It was 18% higher than in the case of activated sludge. The rates of nitrogen removal by the activated sludge and the activated sludge immobilized in alginate were similar and amounted to 0.021 and 0.190 mg TN·g<sup>-1</sup>MLSS·min<sup>-1</sup>. For the activated sludge immobilized in alginate the nitrification rate was 6 times lower than for the activated sludge. However, in the activated sludge immobilized in alginate-PVA nitrification did not occur.

**Key words:**

nitrogen, phosphorus, waste water, immobilized alginate.

*Adres do korespondencji:*

Irena Wojnowska-Baryła, Katedra Chemii i Technologii Wody i Ścieków,  
Akademia Rolniczo-Techniczna w Olsztynie, 10-957 Olsztyn-Kortowo, bl. 47.