



Wpływ temperatury wypełnienia reaktora jako czynnika stymulującego szybkość przemian azotu w reaktorze z błoną biologiczną

Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski

Zakład Inżynierii Ekologicznej, Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Influence of temperature of the packing as a factor stimulating nitrogen conversions rate in attached-growth circulating reactor

Summary

Experiments on attached-growth circulating reactor were conducted to determine the impact of variable heat energy of the reactor packing on nitrification rate. There was a possibility of regulation the packing temperature. The research was carried out for biofilm temperatures from 10°C to 35°C at ambient temperature of 10°C. The increase in packing temperature from 10°C to 30°C caused the increase in nitrification rate from 3.57 g N·m⁻²·d⁻¹ to 10.1 g N·m⁻²·d⁻¹. The increase in temperature over 30°C caused the decrease in process rate. Appointed values of temperature coefficient θ for nitrification decreased by increasing in heat energy of packing.

The supply of heat energy to biofilm directly through the reactor packing permitted to improve the nitrification effectiveness.

Key words:

temperature, nitrification rate, temperature coefficient, reactor packing, attached-growth circulating reactor.

Adres do korespondencji

Marcin Zieliński,
Zakład Inżynierii
Ekologicznej,
Uniwersytet
Warmińsko-Mazurski,
10-719 Olsztyn;
e-mail:
marcin.zielinski@
uwm.edu.pl

1. Wstęp

Sprawność przemian biochemicznych związana jest z szybkością reakcji enzymatycznych, które uzależnione są od warunków środowiskowych takich jak: stężenie substratów, potencjał

redox, ciśnienie osmotyczne czy obecność substancji inhibitujących i aktywujących. Istotnym czynnikiem warunkującym sprawność przemian biochemicznych jest temperatura. Temperatura jest parametrem fizycznym charakteryzującym energię cieplną ciała. Ciało o wyższej energii posiada wyższą temperaturę, w ujęciu kinetycznym cząsteczki o wyższej temperaturze mają większą energię kinetyczną.

W wyższej temperaturze rośnie szybkość poruszania cząsteczek, w wyniku czego zwiększa się częstotliwość ich zderzeń, co prowadzi do przyspieszenia szybkości reakcji. Jednak z uwagi na białkową strukturę enzymów szybkość reakcji biochemicznych rośnie wraz z temperaturą w ograniczonym zakresie. Zbyt wysoka temperatura powoduje częściową bądź całkowitą denaturację. Gdy szybkość denaturacji jest większa od szybkości wzrostu aktywności enzymów dochodzi do zatrzymania procesów biochemicznych, a w końcu śmierci organizmu. W wyniku działania zbyt wysokiej temperatury nie musi dojść do denaturacji wszystkich białek komórkowych, wystarczy, że zdenaturowane zostanie jedno z ważniejszych białek enzymatycznych, aby nastąpiło zamieranie bakterii.

W przypadku procesów biologicznych zależność szybkości reakcji od temperatury określa się za pomocą równania van't Hoffa-Archeniusa:

$$k_{T_1} = k_{T_2} e^{\left[\left(\frac{E}{RT_1 T_2} \right) (T_1 - T_2) \right]}$$

W modelowaniu procesów oczyszczania ścieków częściej stosuje się postać przekształconą:

$$k_{T_1} = k_{20} \theta^{(T_1 - T_{20})}$$

w której wyrażenie $e^{\left(\frac{E}{RT_1 T_2} \right)}$ zastąpiono współczynnikiem temperaturowym θ .

Zapewnienie odpowiednich warunków temperaturowych pozwala optymalizować proces oczyszczania ścieków, a szczególne znaczenie ma w przypadku biologicznego utleniania azotu amonowego. W literaturze spotyka się doniesienia o przebiegu nitryfikacji w temperaturze 2°C (1), jednak w tak drastycznych warunkach proces ma charakter szczątkowy. W praktyce projektowej przyjmuje się, że spośród przemian zachodzących w oczyszczaniu ścieków, nitryfikacja jest w największym stopniu ograniczana przez temperaturę, a zakładane parametry temperaturowe pracy oczyszczalni muszą przede wszystkim uwzględniać możliwość jej przebiegu.

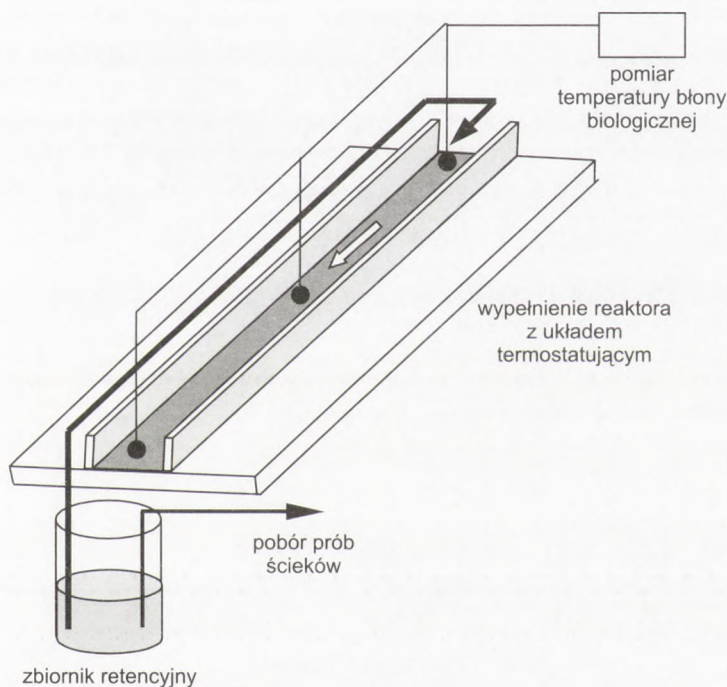
Celem prezentowanych badań było określenie wpływu podwyższonej temperatury wypełnienia reaktora na szybkość biologicznego utleniania azotu amonowego.

2. Metodyka

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej wykorzystując reaktor cyrkulacyjny z błoną biologiczną, posiadający możliwość płynnej regulacji temperatury wypełnienia. Utrzymywanie zadanej temperatury na stałym poziomie zapewniał czujnik termostatujący. Analizowano temperatury wypełnienia w zakresie od 10 do 35°C w przedziałach co 5°C. Układ wyposażono w miernik umożliwiający trzypunktowe odczytywanie i rejestrację w trybie *on-line* temperatury bezpośrednio w błonie biologicznej. Temperatura otoczenia przez cały czas trwania eksperymentu utrzymywana była na poziomie 10°C.

Reaktor pracował w układzie okresowym. Jednorazowo do zbiornika retencyjnego wprowadzano 0,5 dm³ ścieków. W ciągu jednodobowego czasu zatrzymania w układzie, cała objętość 57,6 razy przepływała przez reaktor. Obciążenie hydrauliczne powierzchni reaktora wynosiło 0,08 m³/m²·h. Powierzchnia aktywna wypełnienia 0,026 m².

Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu ścieków komunalnych pobieranych bezpośrednio z kolektora miejskiego.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego.

Tabela 1

Charakterystyka ścieków komunalnych wykorzystywanych w doświadczeniu

Parametr	Wartość średnia	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Odchylenie standardowe
ChZT [mg O ₂ /dm ³]	250	242	258	8
BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	150	140	160	10
azot ogólny N _{og} [mg N/dm ³]	40	33	47	7
azot amonowy [mg N-NH ₄ /dm ³]	20	16	24	4

Obciążenie powierzchni reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych określonych jako BZT₅ utrzymywano na stałym poziomie $A_C' - 2,88 \text{ g BZT}_5/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ($\pm 0,19 \text{ g BZT}_5/\text{m}^2 \cdot \text{d}$).

Obciążenie ładunkiem azotu ogólnego miało wartość $A_N' - 0,75 \text{ g N}_{og}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ($\pm 0,15 \text{ g N}_{og}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$).

W celu określenia szybkości nityfikacji ze zbiornika retencyjnego pobierano w odstępach dwugodzinnych próby ścieków o objętości 10 cm³. Pobór następował co 120 minut przez pierwsze 10 godzin, a ostatnią próbę analizowano po 24 godzinach zatrzymania ścieków w układzie.

Schemat czasowej organizacji badań przedstawiono na rysunku 2.

W pobieranych próbach ścieków oznaczano zawartość azotu całkowitego rozumianą jako sumę azotu organicznego oraz form mineralnych to znaczy azotu amonowego, azotynowego i azotanowego. Dodatkowo oddzielnie oznaczono zawartość azotu azotanowego, azotu azotynowego oraz azotu amonowego. Analiz dokonano metodami kolorymetrycznymi według metodyki firmy HACH (2).

Ilość azotu utlenionego w procesie nityfikacji określono na podstawie równania:

$$N_{\text{utl}} = N\text{-NO}_3 + N\text{-NO}_2 + N_{\text{red}}$$

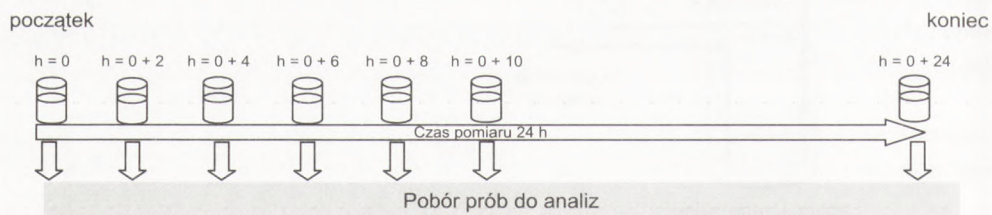
gdzie:

N_{utl} – stężenie azotu utlenionego [mg/dm³]

$N\text{-NO}_3$ – stężenie azotanów [mg N-NO₃/dm³]

$N\text{-NO}_2$ – stężenie azotynów [mg N-NO₂/dm³]

N_{red} – azot zredukowany, różnica w stężeniu azotu całkowitego pomiędzy dwoma kolejnymi poborami prób ($N_{\text{cal1}} - N_{\text{cal2}}$) [mg N_{red}/dm³]



Rys. 2. Czasowa organizacja badań.

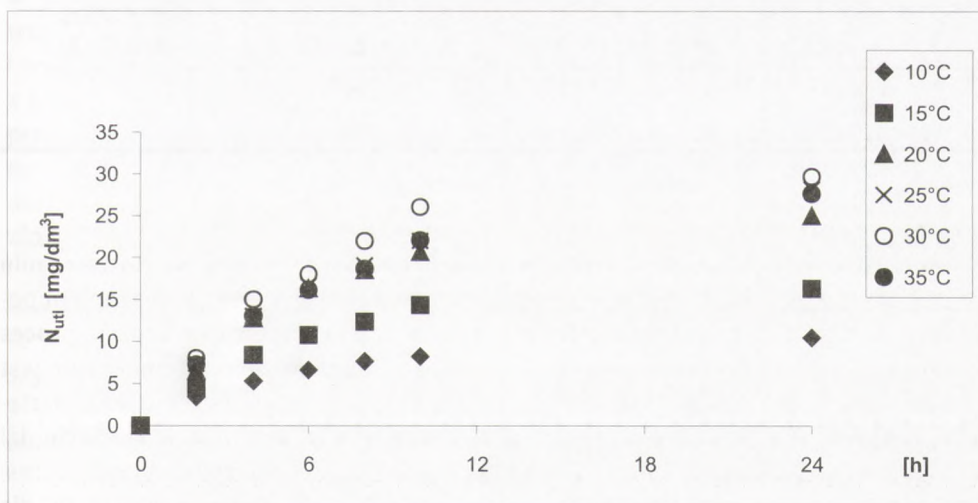
3. Omówienie i dyskusja wyników

W warunkach eksperymentu sprawność biologicznego utleniania azotu amonowego rosła w przedziale temperatur od 10 do 30°C. Powyżej 30°C efektywność procesu nieznacznie spadła. Przy temperaturze wypełnienia 30°C już po dwóch godzinach procesu, ilość azotu utlenionego była wyższa niż przy 10-godzinnym czasie oczyszczania prowadzonym w temperaturze 10°C (rys. 3)

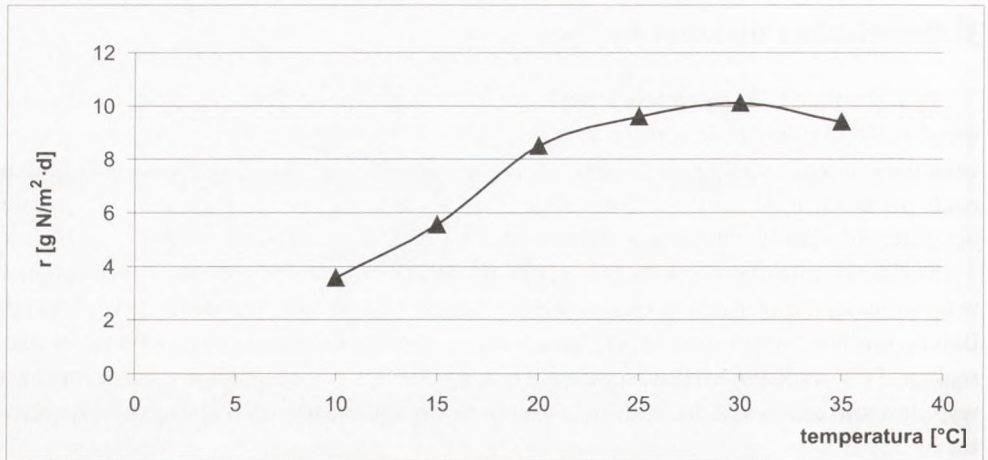
Szybkość nityfikacji w przeliczeniu na m² powierzchni aktywnej wypełnienia w optymalnej dla warunków eksperymentu temperaturze 30°C wynosiła 10,1 g N/m²·d. Dalsze podnoszenie temperatury do 35°C nie spowodowało podniesienia szybkości reakcji. Przy maksymalnej ilości dostarczanej energii cieplnej (35°C – temperatura wypełnienia) szybkość procesu była zbliżona do szybkości uzyskanej przy temperaturze 25°C.

W przedziale temperaturowym od 10 do 20°C podniesienie energii cieplnej błony biologicznej o 1°C powodowało wzrost szybkości nityfikacji o 0,49 g N/m²·d, dla przedziału 20-30°C wartość przyrostu szybkości procesu przy podniesieniu temperatury o 1°C wynosiła zaledwie 0,16 g N/m²·d. Zależność szybkości nityfikacji w zależności od temperatury wypełnienia przedstawiono na rysunku 4.

Korzystając z uproszczonego wzoru Archeniusa wyznaczono wartości współczynnika temperaturowego θ . Jego wielkość w przedziale temperatur 10-20°C wynosiła 1,08, a dla zakresu 20-35°C miała wartość 1,02.



Rys. 3. Zmiany stężenia azotu utlenionego w czasie w zależności od temperatury wypełnienia reaktora.



Rys. 4. Szybkość nityfikacji w zależności od temperatury wypełnienia.

Tabela 2

Efektywność procesu nityfikacji na ociekowym reaktorze cyrkulacyjnym przy różnych temperaturach wypełnienia

Temperatura wypełnienia (°C)	Sprawność nityfikacji (%)	Szybkość nityfikacji r [g N/m²·d]	Współczynnik temperaturowy (θ)
10	26	3,57	<20°C – 1,08 >20°C – 1,02
15	40	5,54	
20	63	8,50	
25	70	9,59	
30	74	10,10	
35	69	9,39	

Przedstawiony w wymienionych badaniach układ polegający na dostarczaniu energii cieplnej do błony biologicznej poprzez wypełnienie, jest rozwiązaniem pozwalającym na skuteczne stymulowanie nityfikacji. Z największą szybkością proces przebiegał przy temperaturze wypełnienia 30°C. Podobny zakres temperatur jest wskazywany przez Henze i wsp. (3) jako optymalny, przy przekroczeniu 40°C następuje zahamowanie procesu. W temperaturze powyżej 45°C nityfikacja nie zachodzi (4). Grunditz i Dalhammar (5) badając czyste kultury bakterii nityfikacyjnych określili wartości optymalnych temperatur na poziomie 35°C dla *Nitrosomonas* i 38°C dla *Nitrobacter*. W prezentowanych badaniach przy temperaturze błony biologicznej 35°C szybkość procesu była spowolniona do poziomu obserwowanego w tempera-

turze 25°C. Przyczyną mogło być ograniczenie rozpuszczalności tlenu. Według Characklisa i Gujera (6) już przy temperaturze powyżej 22°C tlen staje się czynnikiem limitującym wielkość nitryfikacji.

Antoniou i wsp. (7) badając wpływ pH oraz temperatury na wielkość specyficznego wzrostu bakterii nitryfikacyjnych stwierdzili, że optimum temperaturowe leży powyżej maksymalnej, zbadanej przez nich temperatury 25°C.

Zastosowanie bezpośredniego dostarczania energii do błony poprzez wypełnienie w istotny sposób wpłynęło na szybkość nitryfikacji. Nawet w najbardziej niekorzystnych warunkach 10°C szybkość wyniosła aż 3,57 [g N/m²·d]. Gupta i wsp. (8) dla czterostopniowych złóż tarczowych zasiedlanych przez *Thiosphaera pantotropha* stwierdzili 1,1 g N-NH₄/m²·d utlenianego. Uzyskane w prezentowanych badaniach wartości szybkości reakcji są również wyższe od przedstawianych przez Krupe i wsp. (9) 0,27-1,1 g N/m²·d, a także Bovendeuera i wsp. (10) 0,88-2,4 g N/m²·d. Siegerst i wsp. (11) prowadząc oczyszczanie ścieków o wysokiej zawartości amoniaku bez węgla organicznego osiągnął w temperaturze 15°C szybkość 2,6 g N/m²·d. Wysoka szybkość nitryfikacji stwierdzona w prezentowanych badaniach, jak się wydaje, wynika ze wzrostu energii wewnętrznej błony biologicznej bezpośrednio podgrzewanej przez wypełnienie oraz ze wzrostu szybkości dyfuzji substratu w wyższych temperaturach.

Zdaniem Rostron i wsp. (12) i 3% spadek szybkości nitryfikacji przy zmniejszeniu temperatury z 25 do 16°C było wywołane przede wszystkim zmniejszeniem szybkości dyfuzji.

W literaturze powszechnie wskazuje się na wzrost wartości współczynnika wpływu temperatury θ wraz z obniżaniem temperatury procesu nitryfikacji. Uzyskane w prezentowanych badaniach wartości θ dla zakresu poniżej 20°C są niższe od wskazywanych przez Shamma (13) i porównywalne do uzyskanych przez Willersa i wsp. (14). Oleszkiewicz i Berquist (1) dla ścieków miejskich oczyszczanych łącznie z przemysłowymi przy zastosowaniu SBR uzyskali wartość θ 1,02 dla zakresu 7-15°C, przy temperaturze poniżej 7°C θ wynosiło aż 1,4, co według autorów wskazywało na zahamowanie *Nitrosomonas* i akumulację azotynów. Pano i Middlebrooks (15) określili stałą θ – 1,11 dla usuwania amoniaku przy temperaturach: 5, 10, 15°C na złożach tarczowych.

Wartość współczynnika temperaturowego θ dla nitryfikacji, uzyskany w prezentowanym doświadczeniu przy temperaturze powyżej 20°C wynosił 1,02. Wskazuje to na mniejszy wpływ podnoszenia temperatury powyżej tej wartości na wzrost szybkości procesu. Obrazuje to przebieg krzywej przedstawionej na rysunku 4.

Porównanie prezentowanych w literaturze wartości współczynnika θ z otrzymanymi w badaniach przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Zestawienie prezentowanych w literaturze wartości współczynnika θ z otrzymanymi w powyższych badaniach

Wartości współczynnika θ				Literatura
< 10°C	10-15°C	15-20°C	> 20°C	
1,11	1,11			(15)
1,23	1,11	1,07		(16)
1,14	1,16	1,12		(13)
1,4	1,02			(1)
1,15	1,07	1,11		(4)
	1,08	1,08	1,02	prezentowane badania

4. Podsumowanie

Podnoszenie energii cieplnej błony biologicznej poprzez zastosowanie wypełnienia o regulowanej temperaturze pozwoliło skutecznie wpływać na szybkość przebiegu nitryfikacji. Wydajność procesu wzrastała wraz z temperaturą od 3,57 g N/m²·d w 10°C do 10,1 g N/m²·d w temperaturze 30°C. Podniesienie temperatury do 35°C spowodowało ograniczenie przebiegu nitryfikacji. Największy wzrost wydajności procesu następował przy podnoszeniu temperatury błon od 10 do 20°C ($\Delta r = 0,49$ g N/m²·d/°C). W zakresie od 20 do 30°C wzrost szybkości reakcji wraz z temperaturą był znacznie mniejszy ($\Delta r = 0,16$ g N/m²·d/°C).

Literatura

- Oleszkiewicz J., Berquist S., (1988), Water Res., 22, 1163-1171.
- HACH Company (1997), Water Analysis Handbook.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J., Arvin E., (2000), Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.
- Kadlec R. H., Reddy K. R., (2001), Water Environment Research, 73, 5, 543-557.
- Grunditz C., Dalhammar G., (2001), Wat. Sci.Tech., 35, 2, 433-440.
- Characklis W. G., Gujer W., (1979), Prog. Wat. Tech Suppl. 1, 111-130.
- Antoniou P., Hamilton J., Koopman B., Jain R., Nolloway B., Lyberatos G., Svoronos S. A., (1990), Wat. Sci. Tech., 24, 1, 97-101.
- Gupta A. B., Gupta S. K., (1999), Wat. Sci. Tech., 33, 2, 555-561.
- Krup M., Bogush E., Prakasam T. B. S., Lue-Hing C., Zena D. R., (1980), Wat. Sci. Tech., 26, 545-533.
- Bovendeur J., Zwaga A. B., Lobee B.G. J., Blom J., (1990), Wat. Res., 24, 207-213.
- Siegrist H., Reithaar S., Koch G., Lais P., (1998), Wat. Sci. Tech., 38, 8-9, 241-248.
- Rostron W., Stuckey D. C., Young A. A., (2001), Wat. Sci. Tech., 35, 5, 1169-1178.
- Shammas N. K., (1986), J. Water Pollut. Contr. Fed., 52, 58-71.
- Willers H. C., Have P. W., Deriks P. J. L., Arts M. W., (1993), Bioresource Technol., 43, 47-61.
- Pano A., Middlebrooks E. J., (1983), J. Water Pollut. Control Fed., 55, 7, 956-965.
- Randall C. W., Butch D., (1984), J. Water Pollut. Contr. Fed., 56, 1039.