



# 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<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> to 10.1 g N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. The increase in temperature over 30°C caused the decrease in process rate. Appointed values of temperature coefficient  $\theta$  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 inhibujących 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:

$$k_{T_1} = k_{T_2} e^{\frac{E}{RT_1 T_2} T_1 - T_2}$$

W modelowaniu procesów oczyszczania ścieków częściej stosuje się postać przekształconą:

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

w której wyrażenie  $e^{\frac{E}{RT_1 T_2}}$  zastąpiono współczynnikiem temperaturowym  $\theta$ .

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 nityfikacji w temperaturze 2°C (1), jednak w tak drastycznych warunkach proces ma charakter szcążkowy. W praktyce projektowej przyjmuje się, że spośród przemian zachodzących w oczyszczaniu ścieków, nityfikacja jest w największym stopniu ograniczana przez temperaturę, a zakładane parametry temperaturowe pracy oczyszczalni muszą przede wszystkim uwzględniać możliwość jej przebiegu.

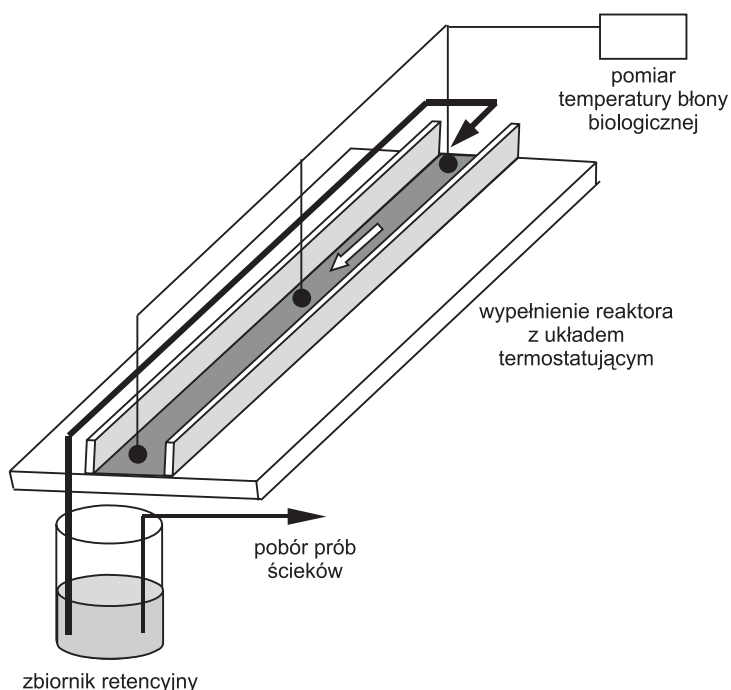
Celem prezentowanych badań było określenie wpływu podwyższonej temperatury wypełnienia reaktora na szybkość biologicznego utleniania azotu amonowego.

## 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 dm<sup>3</sup> ścieków. W ciągu jednodobowego czasu zatrzymania w układzie, cała objętość 57,6 razy przepływała przez reaktor. Obciążenie hydrauliczne powierzchni reaktora wynosiło 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h. Powierzchnia aktywna wypełnienia 0,026 m<sup>2</sup>.

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 [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ]	250	242	258	8
BZT <sub>5</sub> [ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ]	150	140	160	10
azot ogólny $N_{\text{og}}$ [ $\text{mg N}/\text{dm}^3$ ]	40	33	47	7
azot amonowy [ $\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$ ]	20	16	24	4

Obciążenie powierzchni reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych określonych jako BZT<sub>5</sub> utrzymywano na stałym poziomie  $A_C'$  – 2,88 g BZT<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>·d ( $\pm 0,19$  g BZT<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>·d).

Obciążenie ładunkiem azotu ogólnego miało wartość  $A_N'$  – 0,75 g  $N_{\text{og}}$ /m<sup>2</sup>·d ( $\pm 0,15$  g  $N_{\text{og}}$ /m<sup>2</sup>·d).

W celu określenia szybkości nityfikacji ze zbiornika retencyjnego pobierano w odstępach dwugodzinnych próby ścieków o objętości 10 cm<sup>3</sup>. 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:

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

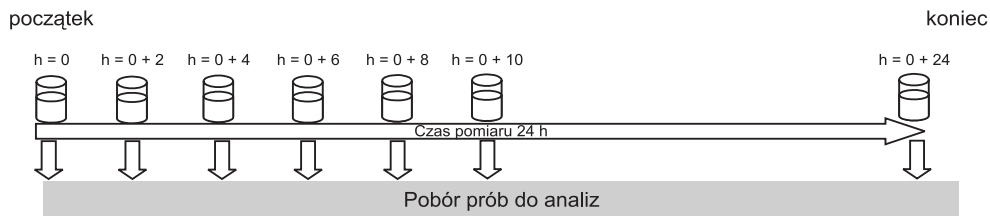
gdzie:

$N_{\text{utl}}$  – stężenie azotu utlenionego [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]

$N\text{-NO}_3$  – stężenie azotanów [ $\text{mg N-NO}_3/\text{dm}^3$ ]

$N\text{-NO}_2$  – stężenie azotynów [ $\text{mg N-NO}_2/\text{dm}^3$ ]

$N_{\text{red}}$  – azot zredukowany, różnica w stężeniu azotu całkowitego pomiędzy dwoma kolejnymi poborami prób ( $N_{\text{cat1}} - N_{\text{cat2}}$ ) [ $\text{mg N}_{\text{red}}/\text{dm}^3$ ]



Rys. 2. Czasowa organizacja badań.

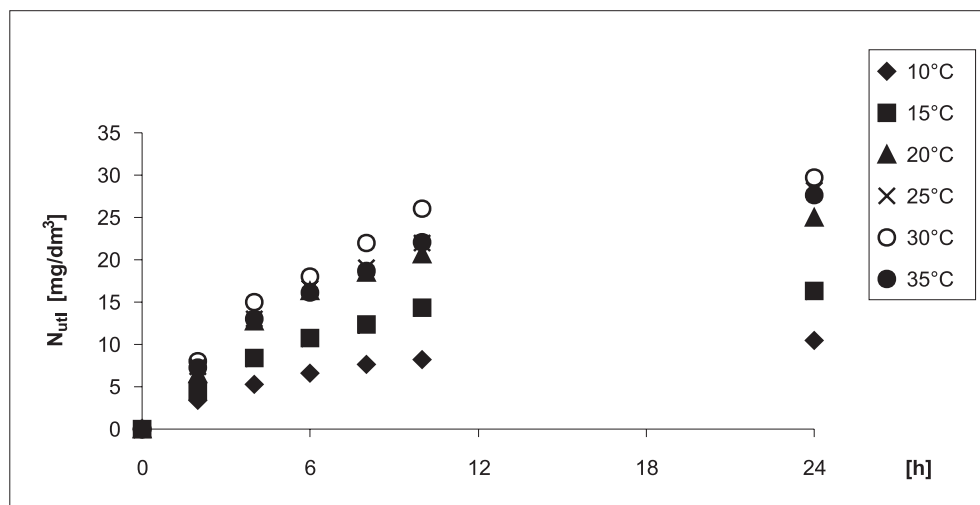
### 3. Omówienie i dyskusja wyników

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

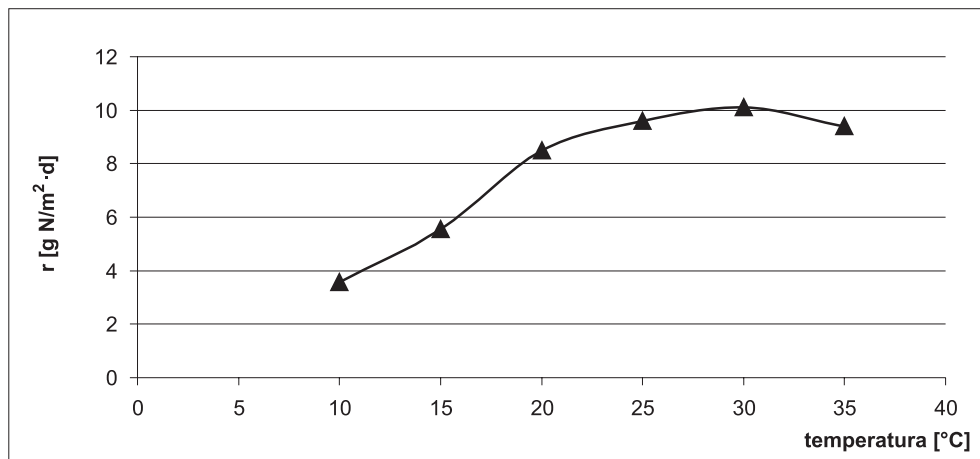
Szybkość nityfikacji w przeliczeniu na m<sup>2</sup> powierzchni aktywnej wypełnienia w optymalnej dla warunków eksperymentu temperaturze 30°C wynosiła 10,1 g N/m<sup>2</sup>·d. Dalsze podnoszenie temperatury do 35°C nie spowodowało podniesienia szybkości reakcji. Przy maksymalnej ilości dostarczanej 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/m<sup>2</sup>·d, dla przedziału 20-30°C wartość przyrostu szybkości procesu przy podniesieniu temperatury o 1°C wynosiła zaledwie 0,16 g N/m<sup>2</sup>·d. Zależność szybkości nityfikacji w zależności od temperatury wypełnienia przedstawiono na rysunku 4.

Korzystając z uproszczonego wzoru Archeniusa wyznaczono wartości współczynnika temperaturowego  $\theta$ . 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 nitryfikacji w zależności od temperatury wypełnienia.

Tabela 2

**Efektywność procesu nitryfikacji na ociekowym reaktorze cyrkulacyjnym przy różnych temperaturach wypełnienia**

Temperatura wypełnienia (°C)	Sprawność nitryfikacji (%)	Szybkość nitryfikacji r [g N/m <sup>2</sup> ·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 nitryfikacji. 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 nitryfikacja nie zachodzi (4). Grunditz i Dalhammar (5) badając czyste kultury bakterii nitryfikacyjnych 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.

Antoniu 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/m<sup>2</sup>·d]. Gupta i wsp. (8) dla czterostopniowych złóż tarczowych zasiedlanych przez *Thiosphaera pantotropha* stwierdzili 1,1 g N-NH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>·d utlenianego. Uzyskane w prezentowanych badaniach wartości szybkości reakcji są również wyższe od przedstawianych przez Krupę i wsp. (9) 0,27-1,1 g N/m<sup>2</sup>·d, a także Bovendeuera i wsp. (10) 0,88-2,4 g N/m<sup>2</sup>·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/m<sup>2</sup>·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  $\theta$  wraz z obniżaniem temperatury procesu nitryfikacji. Uzyskane w prezentowanych badaniach wartości  $\theta$  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  $\theta$  1,02 dla zakresu 7-15°C, przy temperaturze poniżej 7°C  $\theta$  wynosiło aż 1,4, co według autorów wskazywało na zahamowanie *Nitrosomonas* i akumulację azotynów. Pano i Middlebrooks (15) określili stałą  $\theta$  – 1,11 dla usuwania amoniaku przy temperaturach: 5, 10, 15°C na złożach tarczowych.

Wartość współczynnika temperaturowego  $\theta$  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  $\theta$  z otrzymanymi w badaniach przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Zestawienie prezentowanych w literaturze wartości współczynnika  $\theta$  z otrzymanymi w powyższych badaniach

Wartości współczynnika $\theta$				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 nityfikacji. Wydajność procesu wzrastała wraz z temperaturą od 3,57 g N/m<sup>2</sup>·d w 10°C do 10,1 g N/m<sup>2</sup>·d w temperaturze 30°C. Podniesienie temperatury do 35°C spowodowało ograniczenie przebiegu nityfikacji. Największy wzrost wydajności procesu następował przy podnoszeniu temperatury błon od 10 do 20°C ( $\Delta r = 0,49$  g N/m<sup>2</sup>·d/°C). W zakresie od 20 do 30°C wzrost szybkości reakcji wraz z temperaturą był znacznie mniejszy ( $\Delta r = 0,16$  g N/m<sup>2</sup>·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.