

Ewa ŁOBOS¹, Michał BODZEK¹

KINETYKA BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W BIOREAKTORACH MEMBRANOWYCH

Streszczenie. W bioreaktorze membranowym obserwuje się zwiększoną intensywność procesu biodegradacji związków organicznych. Na zjawisko ma wpływ proces separacji niektórych zanieczyszczeń na membranie, a tym samym ich kumulacja w bioreaktorze. W artykule podano stałe szybkości reakcji (k) dla trzech rodzajów mediów: modelowych ścieków zawierających substancje powierzchniowo czynne, ługi czerwone oraz mieszaniny wymienionych ścieków.

KINETIC OF ORGANICS BIODEGRADATION IN MEMBRANE BIOREACTOR

Summary. The paper describes a research on the treatment of wastewater in a membrane bioreactor which showed an intensification of organics biodegradation. This was influenced by separation of some contaminants on a membrane, and thus their accumulation in the bioreactor. The article presents the constant (k) for the biodegradation rate for three types of wastewater.

1. Wstęp

Bioreaktor membranowy (BM) stanowi połączenie dwóch procesów jednostkowych: biologicznego, np. metody osadu czynnego, złoża biologicznego lub zaimmobilizowanych enzymów, z fizycznym, jakim są ciśnieniowe procesy membranowe, np. ultrafiltracją lub mikrofiltracją. W części biologicznej układu procesy wzrostu mikroorganizmów oraz biodegradacji substratu przebiegają tak samo jak w zwykłych bioreaktorach. Podobnie jak w przypad-

¹ Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Akademicka 2a, 44-100 Gliwice, e-mail: enlobos@zeus.polsl.gliwice.pl

ku reakcji enzymatycznych, jedna reakcja biochemiczna określa szybkość całego metabolizmu komórki.

Parametry ścieków oczyszczonych odpływających z komunalnych oczyszczalni ścieków zależą nie tylko od pracy osadu czynnego, ale także od warunków panujących w osadniku wtórnym. W układach BM rolę separatora biomasy i oczyszczonych ścieków pełni membrana. Może ona również zatrzymywać część zanieczyszczeń nie rozłożonych przez mikroorganizmy. Dzięki temu stężenie substancji trudno rozkładalnej w bioreaktorze membranowym może być znacznie większe niż w ściekach surowych. Jego wzrostowi będzie towarzyszyć zwiększenie szybkości rozkładu, aż do momentu zahamowania procesu przez nadmierne - toksyczne nagromadzenie substancji [1]. Jednak przy właściwie prowadzonym procesie, dzięki separacji i zawróceniu substratów do bioreaktora, podwyższony zostaje od 9 do 17% stopień rozkładu w stosunku do układu przepływowego bez membrany [1].

Podczas oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego obserwuje się odstępstwa od niektórych założeń dotyczących szybkości reakcji. Wówczas zastosować można matematyczny model wynikający z aproksymacji danych doświadczalnych, np. Eckenfeldera [2]:

$$\frac{(S_0 - S_e)}{t \cdot z} = k \cdot S_e \quad (1)$$

gdzie: S_0 - ładunek ChZT (BZT) ścieków surowych [kg ChZT(BZT₅)/m³],

S_e - ładunek ChZT (BZT) ścieków oczyszczonych [kg ChZT(BZT₅)/m³],

t - czas zatrzymania [h],

Z - stężenie zawiesiny osadu czynnego [g/dm³],

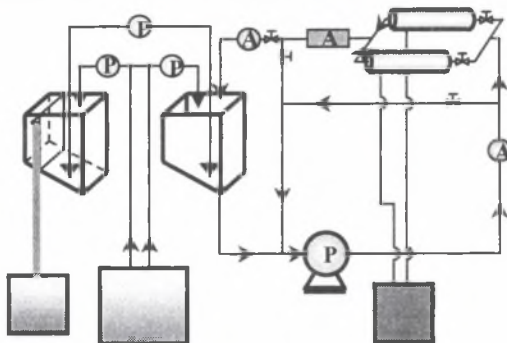
k - stała szybkość rozkładu w I równaniu Eckenfeldera [h⁻¹].

2. Część doświadczalna

2.1. Aparatura

Biodegradację zanieczyszczeń zawartych w ściekach prowadzono metodą osadu czynnego w warunkach przepływowych stosując układy laboratoryjne: bioreaktora membranowego BM i porównawczo klasyczny KL (rys. 1). Komorę napowietrzania układu BM stanowił zbiornik wykonany z PCW o pojemności czynnej 25 dm³. Zawiesinę osadu czynnego i oczyszczane ścieki pompowano z komory do modułów membranowych przy użyciu samozasysającej pompy wirowo krążeniowej. W układzie zastosowano dwa takie moduły obudowane od zewnątrz rurami ze szkła organicznego. Obudowa spełniała funkcję koryta zbiorczego oczyszczonych ścieków, z którego odprowadzane były z kolei za pomocą gumowych węży do zbiornika ścieków oczyszczonych. Średnica wewnętrzna modułu wynosiła 0,016 m, a długość części czynnej 0,5 m. W module zamontowano jedną membranę rurową z polisulfo-

nu (PSF) o czynnym polu powierzchni $0,025 \text{ m}^2$. Mieszanina ścieków z osadem czynnym ulegała zateżeniu na membranach, gdyż na zewnątrz odprowadzany był filtrat (permeat) całkowicie pozbawiony zawiesiny. Retentat zwracano do bioreaktora. Moduł membranowy pełnił więc funkcję typowego osadnika wtórnego, zatrzymując całkowicie zawiesinę.



Rys. 1. Schemat bioreaktora membranowego i układu porównawczego
Fig. 1. Scheme of membrane bioreactor and classical system

Badania nad nowymi technologiami wymagają równoległego ustalenia efektywności metody konwencjonalnej, co pozwala na uchwycenie zalet i wad nowej metody. Badania porównawcze prowadzono stosując układ konwencjonalny (KL), w którym komora napowietrzania zespolona z osadnikiem wtórnym (bez możliwości recykulacji) wykonana była ze szkła organicznego. Maksymalna pojemność czynna części napowietrzanej wynosiła 25 dm^3 , a części osadnikowej 8 dm^3 , czyli sumaryczna objętość komory napowietrzania i osadnika wtórnego była równa sumarycznej objętości bioreaktora i instalacji w bioreaktorze membranowym.

Ścieki oczyszczone odprowadzano za pomocą koryta przelewowego i gumowego węża do zbiornika ścieków oczyszczonych. Do obydwu układów doprowadzano ścieki z tego samego zbiornika ścieków surowych przy użyciu pomp perystaltycznych. Aby uzyskać reaktory o pełnym wymieszaniu, stosowano napowietrzanie (od góry) i mieszanie (od dołu) osadu czynnego ze ściekami za pomocą pomp akwariowych typu Optima i Maxima.

2.2. Stosowane medium

Zastosowane w badaniach ścieki zawierały jako łatwo dostępne źródło węgla: skrobię, bulion wzbogacony lub mleko odtłuszczone. Uzupełnieniem pożywki były dodatkowo wprowadzone związki chemiczne: chlorki, fosforany i siarczany.

Ścieki te były medium wyjściowym do badań nad usunięciem substancji trudno biodegradowalnych, takich jak niejonowe substancje powierzchniowo czynne (NPSC) oraz wody

odpadowe z przemysłu celulozowo-papierniczego wykorzystującego obojętno-siarczynową metodę obróbki drewna [3, 4]. Oba rodzaje ścieków negatywnie wpływają na odbiornik.

2.3. Przebieg badań

Badania obejmowały cykle 24-godzinne dozowania ścieków. Prawidłowa praca membranowego bioreaktora związana jest z odpowiednim doбором zarówno parametrów osadu czynnego, jak i procesowych ultrafiltracji.

Zasada oczyszczania biologicznego w obu modelach była taka sama. Zachowano jednakowe warunki w obu bioreaktorach, tj. pH, temperaturę, stężenie tlenu, oraz zastosowano te same parametry techniczne pracy obu osadów czynnych: zawartość zawiesiny osadu czynnego (Z) i czas zatrzymania w komorze (t). Uzyskano wówczas zbliżone obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń (A').

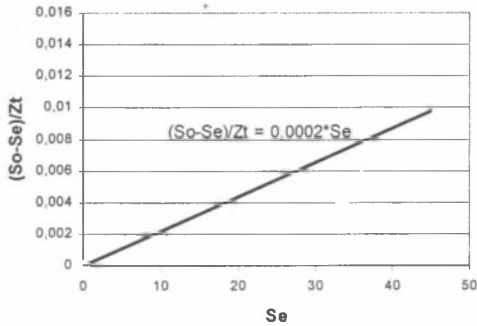
Wymienione parametry posłużyły do określenia stałej szybkości rozkładu zanieczyszczeń (k), wg I równania Eckenfeldera, oznaczanych jako ChZT przy oczyszczaniu poszczególnych typów ścieków.

3. Omówienie wyników

Zastosowane w badaniach bioreaktory osadu czynnego charakteryzowały się pełnym wymieszaniem, tj. zachowano w całej objętości stałe obciążenie (A), stężenie zanieczyszczeń (S_0) oraz stężenie zawiesiny osadu czynnego (Z). Dla tego typu bioreaktorów stałą szybkości rozkładu zanieczyszczeń (k) można wyznaczyć na drodze doświadczalnej z zależności podanej przez Eckenfeldera. W obliczeniach pominięto odstępstwo dla małych stężeń, dla których to stała k jest zależna od stężenia początkowego.

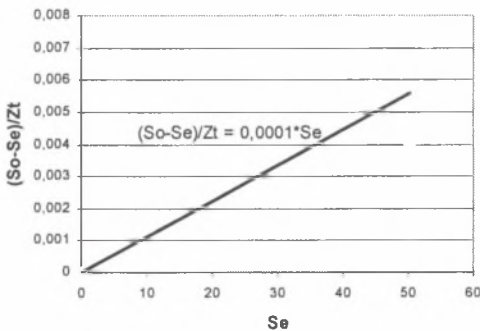
Na wykresach przedstawiono doświadczalny sposób wyznaczania stałej szybkości reakcji (k) podczas biodegradacji ścieków zawierających NSPC metodą osadu czynnego w bioreaktorze membranowym (rys. 2) i układzie porównawczym (rys. 3).

Zastosowana w badaniach substancja powierzchniowo czynna charakteryzowała się połączoną biodegradacją. Zatrzymanie jej oraz niektórych półproduktów biodegradacji na membranie pozwoliło na wydłużenie kontaktu z mikroorganizmami osadu czynnego, a tym samym na uzyskanie lepszych efektów. Przy niskoobciążonym osadzie czynnym w warunkach tlenowych szybkość reakcji w bioreaktorze membranowym wyniosła $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, podczas gdy w układzie konwencjonalnym była o połowę mniejsza, tj. $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (tab. 1).



Rys. 2. Wyznaczony doświadczalnie współczynnik do I równania Eckenfeldera podczas biodegradacji NSPC w układzie BM

Fig. 2. The constant of reaction rate determined applying Eckenfelder equation I for NSPC biodegradation in MB



Rys. 3. Wyznaczony doświadczalnie współczynnik do I równania Eckenfeldera podczas biodegradacji NSPC w układzie KL

Fig. 3. The constant of reaction rate determined applying Eckenfelder equation I for NSPC biodegradation in CL

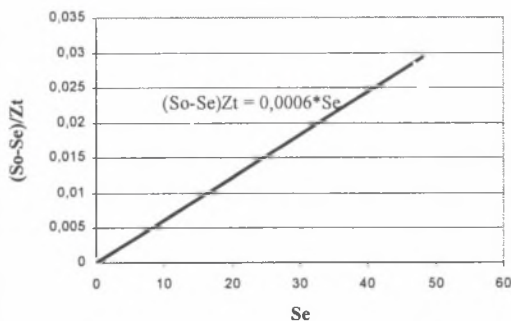
Tabela 1

Wartości obciążenia substratowego i stałe szybkości reakcji w procesie tlenowego oczyszczania ścieków z domieszką NSPC

Parametr	BM	KL
A_{ChZT} [$gO_2/g_{sm}d$]	0,06 – 0,23	0,05 – 0,09
k [h^{-1}]	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$

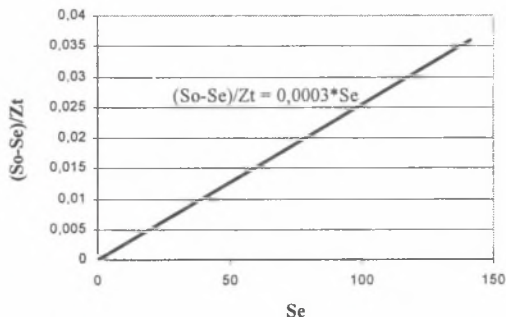
Podobne badania przeprowadzono dla drugiego rodzaju ścieków (rys. 4 i 5). Wody odpadowe z przemysłu celulozowo-papierniczego – ługi czerwone są wysokoobciążonymi ściekami zawierającymi duże ilości chemikaliów pochodzących z roztrzawania drewna, jak również duże ilości różnych substancji, m.in. hemicelulozę, ligniny i taniny, a także kwasy ligninosulfonowe, które są szczególnie trudno rozkładalne biologicznie. Mimo to również w przypadku ich biodegradacji stwierdzono większą efektywność oczyszczania w układzie BM. Stałe szybkości reakcji wyniosły odpowiednio: $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ dla bioreaktora membranowego i $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ dla układu porównawczego (tab. 2).

Wprowadzenie substancji powierzchniowo czynnych do ścieków komunalnych z domieszką przemysłowych – ługów czerwonych pogorszyło efektywność procesu oczyszczania. Wydłużył się również okres adaptacji osadu czynnego do tego rodzaju ścieków. Podczas adaptacji do pojedynczego zanieczyszczenia okres wynosił ok. 20 dni, natomiast w przypadku mieszaniny zwiększył się do 35 dni. Stała szybkości reakcji, wyznaczona dla niskoobciążonego osadu czynnego pracującego w układzie konwencjonalnym, wyniosła $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, czyli była taka sama jak podczas biodegradacji substancji powierzchniowo czynnej (rys. 6, tab. 3).



Rys. 4. Wyznaczony doświadczalnie współczynnik do I równania Eckenfeldera podczas biodegradacji ługów czerwonych w układzie BM

Fig. 4. The constant of reaction rate determined applying Eckenfelder equation I for red lye biodegradation in MB



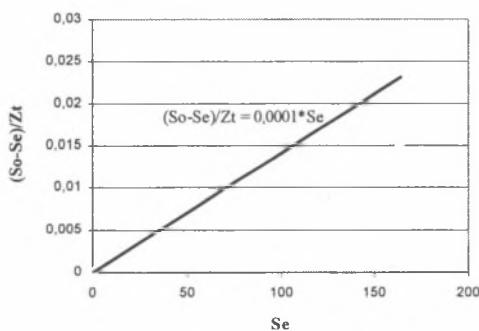
Rys. 5. Wyznaczony doświadczalnie współczynnik do I równania Eckenfeldera podczas biodegradacji ługów czerwonych w układzie KL

Fig. 5. The constant of reaction rate determined applying Eckenfelder equation I for red lye biodegradation in CL

Tabela 2

Wartości obciążenia substratowego i stałe szybkości reakcji w procesie tlenowego oczyszczania ścieków z domieszką ługów czerwonych

Parametr	BM	KL
A_{ChZT} [$gO_2/g_{sm}d$]	0,18 – 0,27	0,29 – 0,35
k [h^{-1}]	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$



Rys. 6. Wyznaczony doświadczalnie współczynnik do I równania Eckenfeldera podczas oczyszczania mieszaniny ścieków w układzie KL

Fig. 6. The constant of reaction rate determined applying Eckenfelder equation I for mix wastewater biodegradation in CL

Tabela 3

Wartości obciążenia substratowego i stałe szybkości reakcji w procesie tlenowego oczyszczania mieszaniny ścieków

Parametr	KL
A_{ChZT} [$gO_2/g_{sm}d$]	0,24 – 0,35
k [h^{-1}]	$0,1 \cdot 10^{-3}$

Uzyskane dane, dotyczące efektywności oczyszczania ścieków w bioreaktorze membranowym, dla dwóch wybranych obciążeń substratowych, tj. 0,34 oraz 0,42 $gO_2/g_{sm}d$, pozwalają przypuszczać, iż również dla takiej mieszaniny uzyska się wyższą stałą szybkości rozkładu (k) w układzie BM. Badania będą kontynuowane przy niższych obciążeniach.

4. Wnioski

Uzyskane stałe szybkości reakcji podczas biodegradacji trzech rodzajów ścieków w bioreaktorze membranowym i porównawczej instalacji osadu czynnego pozwalają stwierdzić, że zastosowanie bioreaktorów membranowych jest w pełni uzasadnione w przypadku oczyszczania ścieków zawierających substancje trudno rozkładalne. Po oczyszczeniu ścieków w konwencjonalnej oczyszczalni związki te, jak również niektóre półprodukty ich biodegradacji przeszłyby bez przeszkód do osadnika wtórnego, a stamtąd do odbiornika ścieków.

Literatura

1. Rautenbach R.: Procesy membranowe. PWN, Warszawa 1994.
2. Roman M.: Kanalizacja. Arkady, Warszawa 1986.
3. Łobos E., Bodzek M.: Układ osad czynny i proces ultrafiltracji jako nowa metoda oczyszczania ścieków, materiały konferencyjne pt. „Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska”, 1999, t. 3, s. 221-232.
4. Bodzek M., Łobos E.: Using membranes to assist of cleaner processes - Biodegradation of organics in membrane bioreactor, Wydane przez Noworyta A., Trusek-Hołownia A., Wrocław 2001.

Abstract

A membrane reactor (MB) is a combination of two processes: biological and physical processes such as pressure driven membrane operations. In the biological part of the system, the processes of micro-organism growth and substrate biodegradation are identical to those in normal bioreactors. During the treatment of wastewater by means of the activated sludge method a mathematical model resulting from approximation of experimental data could be applied e.g. Eckenfelder model (equation 1).

Biodegradation of the contaminants present in the wastewater was carried out by means of the activated sludge method under flow conditions applying the following laboratory systems: membrane bioreactor MB and classical bioreactor CL, for comparison (Fig. 1). There were two membrane modules placed outside with pipes made of organic glass. It was possible to install one tubular membrane made from polysulfone (PSF) whose working area was 0.025 m^2 .

Three types of wastewater were treatment: wastewater containing NSPC, red dye and mix wastewater. The research involved 24-hour cycles of wastewater proportioning. Proper functioning of the membrane bioreactor depends on a proper selection of both activated sludge parameters as well as process parameters of ultrafiltration. The procedure for biological treatment was the same in both models. The constant for biodegradation rate of contaminants (k) designated as COD while treating particular wastewater types was also determined applying Eckenfelder equation I.

The greater contamination reduction and the lack of its accumulation in MB could indicate its faster biodegradation under specific operation conditions created for a given system (Fig. 2 – 6). It was confirmed by the constants of reaction rate (k), determined for COD, which were $0,2 - 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ and $0,1 - 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ for MB and CL, respectively (Table 1-3). The biodegradation rate of COD in MB was twice as fast as in CL.