

TESTOVANIE VPLYVU OBJEMOVÉHO A POVRCHOVÉHO ZAŤAŽENIA DENITRIFIKAČNÉHO REAKTORA S GRANULOVANOU BIOMASOU NA STUPEŇ DENITRIFIKÁCIE ODPADOVEJ VODY Z ČISTIARNE ODPADOVÝCH VÔD

LENKA BABJAKOVÁ, IVANA JONATOVÁ,
ZUZANA IMREOVÁ a MILOSLAV DRTIL

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
lenka.babjakova@stuba.sk*

Došlo 8.10.12, prijato 17.1.13.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Kľúčové slová: denitrifikácia, granulovaná biomasa, reaktor USBR

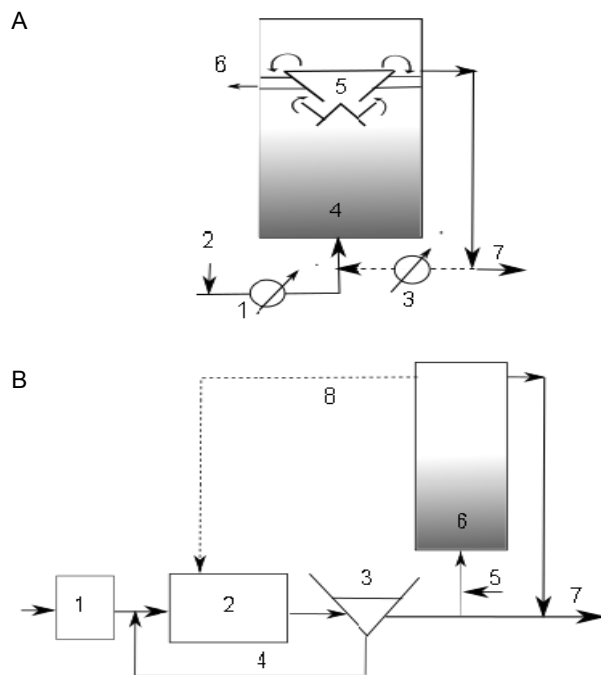
Úvod

Alternatívou odstraňovania N-NO_3 z odpadových vôd je denitrifikácia v reaktore s anoxickou granulovanou biomasou pretekanou vzostupným prúdom čistej vody (obr. 1). V anglicky písanej literatúre je tento typ reaktora označovaný skratkou USBR (Upflow Solid Bed Reactor alebo Upflow Sludge Bed Reactor). Vrstva anoxickej biomasy pôsobí ako biokatalytická náplň. Režim reaktora je ovplyvnený dvoma veličinami. Objemovým zaťažením reaktora (B_v), čo je rýchlosť nástreku na jednotku objemu reaktora. Táto veličina určuje dobu zdržania vody v reaktore. Ďalej potom povrchovým zaťažením reaktora (HZ), čo je rýchlosť nástreku na jednotku povrchu zmesi v reaktore. Táto veličina určuje strednú vzostupnú rýchlosť prúdenia vody a ovplyvňuje stupeň vyplavovania častíc biomasy z reaktora.

Hlavnou výhodou granulovanej anoxickej biomasy sú jej výnimočné sedimentačné vlastnosti, vďaka ktorým nie je vyplavovaná z reaktora. Princípom granulácie je postupné zvyšovanie zaťaženia reaktora, čo vyplaví vločky a malé granuly z inokula a biomasa spontánne vygranuluje (veľkosť granúl je 1 až 5 mm)^{1,2}. Inokulom pre granuláciu môže byť anaeróbny granulovaný kal alebo aktivovaný kal, pričom väčšie a lepšie sedimentujúce granuly s kalovými indexami do 15 ml g^{-1} a koncentraciami biomasy až do 58 g l^{-1} vznikli z anaeróbného granulovaného kalu³. Vhodné zaťaženie reaktora pre granuláciu závisí od inokula, teploty a zloženia odpadovej vody (organický

substrát, koncentrácie N-NO_3 , tvrdosť vody) a od priebehu granulácie^{2,4}. Maximálne hodnoty látkového objemového zaťaženia s N-NO_3 ($B_{v,N}$) sú podľa prehľadu⁴ do $3,6 \text{ kg N-NO}_3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Podľa⁵ pri $2 \text{ kg N-NO}_3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ rastú granuly s najrýchlejšou sedimentáciou. Ale v (cit)⁶ boli v reaktore s pulzačným prítokom dosiahnuté hodnoty $B_{v,N}$ až $11 \text{ kg N-NO}_3 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Z uvedeného je zrejmé, že pre danú aplikáciu USBR s granulovanou biomasou je potrebné určiť optimálne hodnoty zaťaženia $B_{v,N}$ a HZ prieskumom. Doteraz denitrifikované koncentrácie N-NO_3 sú podľa⁴ v rozsahu $20\text{--}2000 \text{ mg l}^{-1}$ a najčastejšie denitrifikačné substráty vhodné pre granulovanú biomasu sú metanol, etanol, glukóza a octan.

Jedno z možných využití reaktorov USBR s granulovanou biomasou je zaradená denitrifikácia v bočnom prúde¹ (alternatíva k technológii⁷, kde sa pre zaradenú denitrifikáciu aplikuje reaktor s nárastovou biomasou). V usporiadaní podľa obr. 1 sa v USBR odstraňujú zvyškové koncentrácie N-NO_3 po biologickom stupni čistiarny odpadových vôd (ČOV) a do reaktora sa čerpá len



Obr. 1. **A** – schéma reaktora USBR; 1 – prítokové čerpadlo, 2 – dávkovanie externého organického substrátu, 3 – recirkulačné čerpadlo (recirkulácia časti vyčistenej vody bola zapnutá len počas testovania vplyvu HZ), 4 – kalové lôžko, 5 – g-l-s separátor plynnej, kvapalnej a tuhej fázy, 6 – odvod bioplynu (plynný dusík), 7 – odtok vyčistenej vody.

B – schéma zaradenej denitrifikácie v bočnom prúde na ČOV; 1 – mechanické predčistenie, 2 – aktivačná nádrž, 3 – dosadzovacia nádrž, 4 – vratný kal, 5 – dávkovanie externého organického substrátu, 6 – reaktor USBR, 7 – odtok z USBR priamo do odtoku z ČOV, 8 – odtok z USBR recirkulovaný do aktivácie

Tabuľka I

Parametre zaradenej denitrifikácie v USBR s anoxickou granulovanou biomasou (inokulum bol anaeróbny granulovaný kal, organický substrát bol metanol)^{3,4}

Parameter	Jednotky	Hodnota
Koncentrácia N-NO ₃ resp. NL v odpadovej vode	mg l ⁻¹	20 resp. 0
Pomer CHSK _{metanol} : N-NO ₃	g g ⁻¹	6
Maximálne B _{v,N} pri 20 °C	kg N-NO ₃ m ⁻³ d ⁻¹	3,2–3,6
HZ pri maximálnych B _{v,N}	m ³ m ⁻² h ⁻¹	2,8–3,2
Odtokové koncentrácie N-NO _x resp. NL	mg l ⁻¹	do 3 resp. do 10
Koncentrácie granulovanej biomasy	g l ⁻¹	40–58
Kalové indexy granulovanej biomasy	ml g ⁻¹	12–15
ŠPS	g g ⁻¹	0,08

časť vody v závislosti od toho, o koľko potrebujeme znížiť koncentráciu N-NO₃ na odtoku z ČOV. Experimenty s touto denitrifikáciou sa doteraz realizovali len v laboratórnych modeloch USBR pri 20 °C so syntetickou odpadovou vodou bez nerozpustených látok (NL). Informácie sú zhrnuté v tab. I. Cieľom tejto práce bolo overiť, aké hodnoty zaťaženia B_{v,N} a HZ je možné aplikovať v USBR, keď do nich bude čerpaná reálna odpadová voda s nižšími teplotami a s NL odoberaná za dosadzovacími nádržami z ČOV. Z hodnôt B_{v,N} sa určuje objem reaktora a z hodnôt HZ plocha a výška reaktora. Pri príliš vysokom HZ sa granuly vyplavujú, pri príliš nízkom HZ biomasa nedostatočne granuluje a vzniká riziko skratových prúdov v nemiešanom kalovom lôžku^{2,4,7}.

Experimentálna časť

Pripojenie reaktora na ČOV

Model USBR v tvare valca (objem 3,2 l, priemer 10 cm) bol umiestnený na mestskú ČOV s nitrifikáciou a čiastočnou denitrifikáciou. Experimenty sa realizovali v zimných, jarných a jesenných mesiacoch. Prítok do USBR bola reálna odpadová voda čerpaná priamo zo žľabu po dosadzovacích nádržach. V testoch určenia optimálnej hodnoty B_{v,N} sa zaťaženie nastavovalo zmenou prítoku do reaktora. Vyhovujúca hodnota B_{v,N} bola dosiahnutá vtedy, keď pri danom teplotnom rozsahu klesli koncentrácie N-NO_x v odtoku pod 3 mg l⁻¹.

V hydraulických experimentoch sa pri optimálnych hodnotách B_{v,N} určených podľa vyššie uvedeného postupu postupne menila hodnota HZ a sledoval sa jej vplyv na odtokové koncentrácie NL. Hodnoty HZ boli v rozsahu 0,7 až 6 m³ m⁻² h⁻¹ a nastavovali sa recirkuláciou časti odtoku podľa obr. 1 (takto mohli byť porovnané rôzne HZ v tom istom reaktore). Jednotlivé experimenty trvali 18 až 22 dní a koncentrácie NL sa stanovovali každé 2 až 3 dni.

Vstupné zloženie zmesi

V reálnom odtoku z dosadzovacích nádrží a tým pádom aj v prítoku do USBR sa koncentrácie N-NO₃ menili. Rozsah prítokových koncentrácií N-NO₃ bol 18–24 mg l⁻¹, s priemerom za všetky experimenty 21 mg l⁻¹. Metanol ako externý organický substrát pre zaradenú denitrifikáciu bol pridávaný v konštantnej koncentrácii CHSK_{metanol} = 140 mg l⁻¹. Pomery CHSK_{metanol} : N-NO₃ počas experimentov boli v rozsahu 5,6–8,2 s priemerom 6,7.

Inokulum

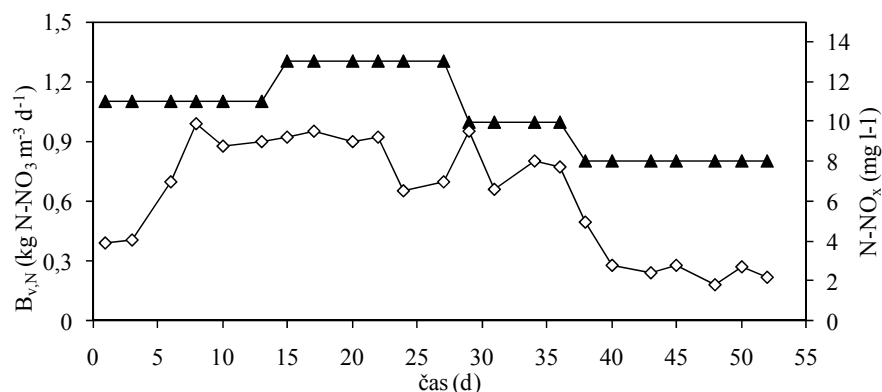
Ako inokulum sa použila granulovaná biomasa naadaptovaná na zaradenú denitrifikáciu s metanolom v laboratórnych modeloch USBR. Počiatočný objem kalového lôžka zaberá 50 % z reakčného objemu pri odstavenom prítoku. Koncentrácia biomasy vzťahnutá na celý objem reaktora bola 31 g l⁻¹, kalový index bol 15 ml g⁻¹ a podiel granúl bol 90 %.

Analýzy prítoku a odtoku sa vykonávali podľa štandardných metód⁸. Koncentrácie N-NO₃, N-NO₂ a CHSK sa stanovovali spektrofotometricky. Koncentrácia biomasy v reaktore a NL v odpadovej vode sa stanovovali gravimetricky po filtrácii na membránových filtroch a po sušení do konštantnej hmotnosti pri 105 °C (cit.⁸). Podiel granúl v kalovom lôžku sa určoval vizuálne po 30minútovej sedimentácii v odmernom valci.

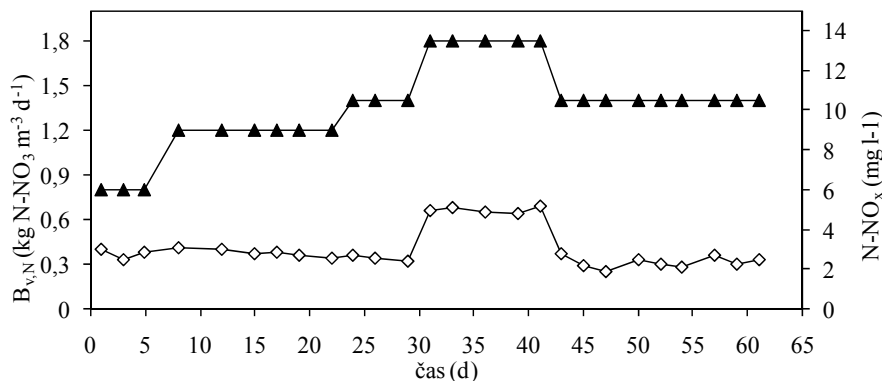
Výsledky a diskusia

Výsledky testov na určenie optimálnej hodnoty B_{v,N} pri zimných a jarných resp. jesenných teplotách odpadovej vody sú na obr. 2 a 3. Pre teploty 9–12 °C vyhovovala hodnota B_{v,N} = 0,8 kg N-NO₃ m⁻³ d⁻¹ a pre teploty 13–15 °C hodnota B_{v,N} = 1,4 kg N-NO₃ m⁻³ d⁻¹ (pri vyšších B_{v,N} boli odtokové koncentrácie N-NO_x viac ako 3 mg l⁻¹).

Výsledky experimentov vplyvu hodnoty HZ na odtokové koncentrácie NL sú zhrnuté v tab. II. NL v prítoku do USBR boli vločky aktivovaného kalu odtekajúce



Obr. 2. Pribeh experimentov pre určenie optimálneho $B_{v,N}$ pri teplotách odpadovej vody 9–12 °C. ▲ - hodnoty B_v , ◇ – odtokové koncentrácie N-NO_x. Odtokové koncentrácie N-NO₂ boli do 0,8 mg l⁻¹



Obr. 3. Pribeh experimentov pre určenie optimálneho $B_{v,N}$ pri teplotách odpadovej vody 13–15 °C. ▲ - hodnoty B_v , ◇ – odtokové koncentrácie N-NO_x. Odtokové koncentrácie N-NO₂ boli do 0,4 mg l⁻¹

z dosadzovacích nádrží. NL v odtoku boli zmesou vločiek a drobných granúl, ktoré sa nezachytili v kalovom lôžku. Experiment s hodnotou HZ 6 m³ m⁻² h⁻¹ nie je uvedený, pretože bol ukončený už po 2 dňoch. Toto HZ bolo pre granulovanú biomasu príliš vysoké, granuly sa rozpadali a kalové lôžko sa vyplavilo. Odtokové koncentrácie NL s priemerom do 37 mg l⁻¹ boli dosahované len pri hodnote HZ do 2,8 m³ m⁻² h⁻¹. Pri vyšších HZ sa výrazne zhoršila kvalita odtoku v tomto ukazovateli.

Keďže pri hodnote HZ do 2,8 m³ m⁻² h⁻¹ boli odtokové koncentrácie NL nižšie, biomasa z prítoku a biomasa rastúca počas denitrifikácie sa viac akumulovala v kalovom lôžku. Objem kalového lôžka sa postupne zvyšoval a po dosiahnutí spodnej úrovne g-l-s separátora sa musel odoberať prebytočný kal. Odbery sa realizovali nárazovo (v priemere raz za 2 týždne) s tým, že po odbere

klesol objem kalového lôžka pri odstavenom prítoku na 50 % z objemu reaktora. Keďže kalové indexy granulovanej biomasy zostávali počas experimentov na úrovni inokula (15 ml g⁻¹), koncentrácia biomasy v USBR po odbere neklesla pod počiatočnú koncentráciu 31 g l⁻¹. Tým, že kalové indexy aj podiel granúl v kalovom lôžku zostali rovnaké ako v inokule, sa zároveň potvrdilo, že nová biomasa rástla vo forme granúl.

Pri hodnote HZ 3,5 a 4,3 m³ m⁻² h⁻¹ už boli odtokové NL príliš vysoké a prebytočný kal sa neodoberal. Navyše dochádzalo k postupnému rozkladu granúl a vyplavovanie NL zmenšovalo množstvo biomasy v reaktore. Koncentrácia biomasy klesla z počiatočných 31 g l⁻¹ až na 9–10 g l⁻¹. Zároveň sa znížil podiel granúl z 90 na 48–52 % a kalové indexy sa zvýšili z 15 na 45–48 ml g⁻¹. Pri týchto HZ už nemala prevádzka USBR opodstatnenie.

Tabuľka II

Zhrnutie experimentov s rôznymi hodnotami HZ

HZ [m ³ m ⁻² h ⁻¹]	B _{v,N} ^a [kg m ⁻³ d ⁻¹]	Teplota [°C]	NL ^b [mg l ⁻¹]	NL ^c [mg l ⁻¹]	N-NO _x ^d [mg l ⁻¹]	ŠPS [g g ⁻¹]
0,7	0,8	9–12	16 (7–28)	22 (10–38)	2,8	0,16
1,4	1,4	13–15	20 (5–25)	36 (33–40)	2,3	0,14
2	0,8	9–13	22 (12–30)	36 (28–45)	2,2	0,16
2,8	0,8	12–16	18 (10–28)	37 (24–44)	2,1	0,17
3,5	1,4	14–17	24 (15–36)	82 (39–132)	–	–
4,3	0,9	8–12	21 (12–28)	69 (22–94)	–	–

^a B_{v,N} v kg N-NO₃ (hydraulická zdržná doba pri týchto B_{v,N} bola 21 a 36 min), ^b priemer a rozsah koncentrácií NL v prítoku do USBR, ^c priemer a rozsah koncentrácií NL v odtoku z USBR, ^d priemer N-NO_x v odtoku z USBR

O produkcii biomasy a jej bilancii informuje aj hodnota špecifickej produkcie sušiny prebytočného kalu (ŠPS) vypočítaná z rovnice (1):

$$\text{ŠPS} = (m_{\text{NL,odtok}} - m_{\text{NL,prítok}} + m_{\text{PK}}) / m_{\text{CHSK,metanol}} \quad (1)$$

kde $m_{\text{NL,odtok}}$ je hmotnosť NL v odtoku, $m_{\text{NL,prítok}}$ hmotnosť NL v prítoku, m_{PK} hmotnosť odobraného prebytočného kalu a $m_{\text{CHSK,metanol}}$ je hmotnosť CHSK metanolu nadávkovaného do reaktora (všetky hmotnosti sú v gramoch za celý experiment). Hodnoty ŠPS podľa tab. II namerané s reálnou odpadovou vodou pri nižších teplotách sú vyššie než ŠPS z laboratórnych modelov pri 20 °C (cit.^{3,4}, tab. I), čo súvisí s intenzívnejším endogénnym rozkladom biomasy pri vyšších teplotách. Rozklad bol tak významný, že v laboratórnych modeloch pri 20 °C a pri absencii NL v prítoku sa v reaktore ustalovala spontánna rovnováha biomasy (rast biomasy sa rovnal jej rozkladu a odtoku, bez odberu prebytočného kalu). V USBR umiestnenom na ČOV k takejto rovnováhe nedôjde a reaktor musí mať zariadenie na odber prebytočného kalu.

Zaujímavým porovnaním sú aj odtokové koncentrácie NL. Kým v laboratórnych modeloch USBR boli NL do 10 mg l⁻¹ aj pri HZ 2,8–3,2 m³ m⁻² h⁻¹ (tab. I), v reaktoroch denitrifikujúcich reálne odpadové vody boli tieto koncentrácie NL významne vyššie (tab. II). Nižšie teploty a NL v prítoku do USBR zhoršovali imobilizáciu biomasy v kalovom lôžku. Vyššie koncentrácie NL v odtoku zo zaradeného denitrifikačného USBR umiestneného podľa obr. 1 ešte ale nemusia byť prekážkou pre uplatnenie na ČOV. Možné scenáre jeho prevádzky sa vypočítajú z reálnej bilancie N-NO₃ a NL. Ak napríklad z USBR otekajú podľa tab. II 3 mg l⁻¹ N-NO_x a 37 mg l⁻¹ NL a chceme znížiť koncentráciu N-NO_x po dosadzovacej nádrži z 18 mg l⁻¹ na 14 mg l⁻¹ v odtoku z ČOV, v USBR stačí denitrifikovať 20 % z celkového prítoku. Ak po dosadzovacej nádrži bude 10 mg l⁻¹ NL, potom pri uvedených 20 % stúpne v odtoku z ČOV koncentrácia NL na 16 mg l⁻¹. Podľa požadovanej kvality odtoku z ČOV sa určí, či je možné priame napojenie odtoku z USBR do

odtoku z ČOV (plná čiara na obr. 1) alebo sa tento odtok aspoň z časti bude recirkulovať do aktivácie, kde sa NL odseparujú spolu s aktivovaným kalom v dosadzovacej nádrži (čiarkovaný prúd na obr. 1). Pri koncentráciách NL do 37 mg l⁻¹ podľa tab. II bude vplyv tohto recyklu na látkové povrchové zaťaženie dosadzovacej nádrže zanedbateľný.

Záver

V zaradenom denitrifikačnom reaktore USBR s anoxickou granulovanou biomasou je možné pri teplotách 9–15 °C zdenitrifikovať s metanolom 21 mg l⁻¹ N-NO₃ pod 3 mg l⁻¹ NO_x-N pri B_{v,N} = 0,8–1,4 kg NO₃-N m⁻³ d⁻¹. Pri HZ do 2,8 m³ m⁻² h⁻¹ boli priemerné odtokové koncentrácie NL do 37 mg l⁻¹. Pri vyšších HZ už ale odtokové NL výrazne stúpili a navyše dochádzalo k postupnému rozkladu kalového lôžka s granulovanou biomasou. USBR umiestnený na ČOV musí mať zariadenie na odber prebytočného kalu. Špecifické produkcie sušiny granulovanej biomasy boli pri uvedených teplotách 0,14–0,17 g_{biomasy} g_{CHSK_{metanol}}⁻¹.

Príspevok vznikol s podporou projektu Vedeckej grantovej agentúry VEGA č. 1/0818/12 Využitie granulovanej biomasy v procesoch biologického odstraňovania N z odpadových vôd.

Zoznam symbolov a skratiek

B _v	objemové zaťaženie reaktora
ČOV	čistiareň odpadových vôd
USBR	reaktor so vzostupným prúdom čistenej vody (z anglického Upflow Solid Bed Reactor alebo Upflow Sludge Bed Reactor)
B _{v,N}	látkové objemové zaťaženie reaktora s N-NO ₃ , kg N-NO ₃ m ⁻³ d ⁻¹

HZ	povrchové zaťaženie reaktora, $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$
NL	nerozpustené látky, mg l^{-1}
N-NO ₃ , N-NO ₂	dusičnanový a dusitanový dusík, mg l^{-1}
N-NO _x	súčet dusičnanového a dusitanového dusíka, mg l^{-1}
ŠPS	špecifická produkcia sušiny prebytočného kalu, g g^{-1}
CHSK _{metanol}	chemická spotreba kyslíka metanolu, mg l^{-1}

LITERATÚRA

1. Pagáčová P., Drtil M., Galbová K.: Chem. Pap. 63/2, 125 (2009).
2. Xibiao J., Feng W., Guohong L., Ning Y.: Process Biochem. 47, 1122 (2012).
3. Galbová K., Pagáčová P., Drtil M., Jonatová I.: Chem. Pap. 64/2, 132 (2010).
4. Pagáčová P., Galbová K., Drtil M., Jonatová I.: Biore-sour. Technol. 101/1, 150 (2010).
5. Bhatti Z. I., Sumida K., Rouse J. D., Furukawa K.: J. Biosci. Bioeng. 91/4, 373 (2001).
6. Franco A., Roca E., Lema J. M.: Water Res. 40, 871 (2006).
7. Loskot P., Král P.: Vodní hospodářství 10/60, 271 (2010).
8. Horáková M.: Analytika vody. VŠCHT Praha, 2007.

L. Babjaková, I. Jonatová, Z. Imreová, and M. Drtil (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava*): **The Influence of Volume and Surface Loading of Denitrification Reactor with Granulated Biomass on the Denitrification Degree of Wastewater from Sewage Treatment Plant**

Post-denitrification of real municipal wastewater in an upflow sludge bed reactor with anoxic granulated biomass was tested. The nitrate contents were reduced with methanol from an average 21 mg l^{-1} to less than 3 mg l^{-1} at the loading 0.8 and $1.4 \text{ kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ at $9\text{--}12$ and $13\text{--}15^\circ\text{C}$, respectively. Solids suspended in effluent were lower than 37 mg l^{-1} at hydraulic loadings $0.7\text{--}2.8 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$. At higher loadings ($3.5\text{--}6 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$) the granulated biomass was disintegrated and gradually washed out from the reactor. Specific production of biomass was $0.16\text{--}0.17 \text{ g}_{\text{biomass}} \text{g}^{-1} \text{COD}_{\text{methanol}}$.