

SERII PRE/ 79.

BIODEGRADACJA FENOLU W REAKTORACH
Z MIKROORGANIZMAMI IMMOBILIZOWANYMI
NA NOSNIKACH ZIARNISTYCH

RYSZARD SZETELA

praca doktorska

słowa kluczowe: biodegradacja
biologiczne oczyszczanie
ścieków
immobilizacja
inhibicja
fenol
reaktory biochemiczne

79081003019

WROCŁAW, 1979.

PROMOTOROWI

Panu Prof. dr hab.inż. Tomaszowi WINNICKIEMU
za życzliwą pomoc i cenne uwagi
składam serdeczne podziękowanie

mgr inż. Ryszard SZETELA

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

Politechniki Wrocławskiej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27

50-370 Wrocław

Niniejszy komunikat stanowi pracę doktorską,
która została przedłożona Radzie Naukowo-Dydaktycznej
Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki
Wrocławskiej w celu uzyskania stopnia naukowego
doktora nauk technicznych

Promotor: Prof. dr hab.inż. Tomasz WINNICKI

Recenzenci: Prof.dr hab.inż. Jerzy CHMIELOWSKI

Instytut Biologii Molekularnej

Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Prof.dr hab.inż. Antoni STEWIŃSKI

Instytut Podstaw Chemii

Akademii Rolniczej we Wrocławiu

Spis treści

1. Symbole	4
2. Wstęp	6
3. Cel pracy	7
4. Część literaturowa	8
4.1. Ogólne prawa rządzące kinetyką wzrostu mikroorganizmów	8
4.2. Modele matematyczne opisujące zależność stałej szybkości wzrostu mikroorganizmów (μ) od stężenia substratu (s)	13
4.3. Sposoby wyznaczania stałych K_S , K_I i μ_m w równaniu Edwardsa	17
4.4. Sposoby doświadczalnego wyznaczania wartości stałej (μ) w zależności od stężenia substratu (s)	21
4.5. Wyznaczanie stałych Y_{EG} i m	25
5. Część teoretyczna	26
5.1. Model matematyczny reaktora o przepływie tłokowym, bez recyrkulacji, z biomasą unieruchomioną na nośniku, dla substratu inhibitującego wzrost mikroorganizmów	26
5.2. Model matematyczny reaktora o całkowitym wymieszaniu, z recyrkulacją i biomasą unieruchomioną na nośniku, dla biodegradacji substratu inhibitującego wzrost mikroorganizmów	35
6. Część doświadczalna	55
6.1. Metodyka oznaczeń analitycznych	55
6.1.1. Oznaczanie fenolu	57
6.1.2. Turbidymetryczne oznaczanie suchej masy mikroorganizmów	59
6.1.3. Oznaczanie ilości tlenu pobranego "na zimno" z $K_2Cr_2O_7$ /tzw. ChZT "na zimno"/	60

6.2. Opis i zasada działania aparatury	61
6.2.1. Aparatura do badania biodegradacji fenolu w warunkach dynamicznych	61
6.2.2. Aparatura do hodowli statycznej /okresowej/ mikroorganizmów	66
6.3. Sprawdzenie doskonałości wymieszania w reaktorze do biodegradacji w warunkach dynamicznych	68
6.4. Wyniki badań	71
6.4.1. Wyniki badań nad biodegradacją fenolu w warunkach statycznych	71
6.4.2. Wyniki badań nad biodegradacją fenolu w warunkach dynamicznych - w reaktorze o całkowitym wymieszaniu	82
6.4.3. Wyniki badań nad biodegradacją fenolu w reaktorze o przepływie tłokowym	96
6.5. Omówienie wyników badań	96
6.5.1. Omówienie wyników badań nad biodegradacją fenolu w warunkach statycznych	96
6.5.2. Omówienie wyników badań nad biodegradacją fenolu w warunkach dynamicznych	103
6.5.2.1. Biodegradacja fenolu w warunkach dynamicznych przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku $x_A = 14640 \text{ mg s.m./dm}^3$ ($\bar{x}_A = 1200$)	103
6.5.2.2. Biodegradacja fenolu w warunkach dynamicznych przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku $x_A = 2400 \text{ mg s.m./dm}^3$ ($\bar{x}_A = 200$)	104
6.5.2.3. Biodegradacja fenolu w warunkach dynamicznych przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku $x_A = 715 \text{ mg s.m./dm}^3$ ($\bar{x}_A = 55$)	105

6.5.2.4. Porównanie procesu biodegradacji fenolu w procesie wykorzystującym immobilizowane mikroorganizmy z konwencjonalnym procesem osadu czynnego	107
6.5.2.5. Niedogodności stosowania reaktorów z mikroorganizmami immobilizowanymi na nośniku	110
6.5.2.6. Porównanie pracy reaktorów o przepływie tłokowym i o całkowitym wymieszaniu	112
7. Streszczenie	115
8. Literatura	118

1. Symbole

- c - bezwymiarowy współczynnik zużycia substratu na utrzymanie aktywności metabolicznej mikroorganizmów
- c_1 - stopień zagęszczenia osadu recyrkulowanego
- D - szybkość rozcieńczania h^{-1}
- k - bezwymiarowy współczynnik inhibicji substratem
- K_1 - stała inhibicji substratem mg/dm^3
- K_S - stała mg/dm^3
- m - współczynnik zużycia substratu na utrzymanie aktywności metabolicznej mikroorganizmów $\frac{mg}{mg \cdot s.m.h}$
- Q - natężenie dopływu roztworu substratu dm^3/h
- Q_R - natężenie przepływu recyrkulatu dm^3/h
- s - stężenie substratu mg/dm^3
- $\bar{s}$ - bezwymiarowe stężenie substratu
- s_0 - stężenie substratu w dopływie do reaktora mg/dm^3
- $\bar{s}_0$ - bezwymiarowe stężenie substratu w dopływie do reaktora
- t - czas przetrzymania w reaktorze h
- T - bezwymiarowy czas przetrzymania w reaktorze
- SD - szybkość dostarczania substratu
- SU - szybkość utylizacji substratu
- Y - współczynnik wydajności wzrostu mikroorganizmów
 $\frac{mg \cdot s.m.}{mg \text{ substratu}}$
- Y_{EG} - maksymalna wartość współczynnika wydajności wzrostu mikroorganizmów
 $\frac{mg \cdot s.m.}{mg \text{ substratu}}$
- V - objętość czynna reaktora dm^3
- V_1 - objętość geometryczna reaktora dm^3
- V_2 - objętość nośnika dm^3

- x - stężenie biomasy mg s.m./dm^3
- $\bar{x}$ - bezwymiarowe stężenia biomasy
- x_A - stężenie biomasy unieruchomionej na nośniku
 mg s.m./dm^3
- $\bar{x}_A$ - bezwymiarowe stężenie biomasy unieruchomionej na
nośniku
- $\bar{x}_B$ - bezwymiarowy wskaźnik ilości biomasy unieruchomionej
na nośniku i recyrkulacji biomasy
- x_R - stężenie osadu recyrkulowanego mg s.m./dm^3
- stopień recyrkulacji
- μ - stała szybkości wzrostu mikroorganizmów h^{-1}
- μ_m - maksymalna wartość stałej szybkości wzrostu
mikroorganizmów h^{-1}

2. Wstęp

Coraz szerzej stosowanym sposobem oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych jest proces osadu czynnego.

Jest to biologiczny proces wykorzystujący zjawiska naturalne zachodzące podczas samooczyszczania wód w warunkach tlenowych. Główna przewaga techniki osadu czynnego nad samooczyszczaniem wód polega na znacznym zintensyfikowaniu procesu. Uzyskano je przez zgromadzenie w komorze osadu czynnego dużej ilości biomasy. Utrzymywanie wysokiego stężenia mikroorganizmów w komorze napowietrzania możliwe jest przez zastosowanie osadnika wtórnego i recyrkulację z niego znacznej ilości osadu do komory. Im wyższe stężenie biomasy chce się uzyskać w komorze napowietrzania, tym większe gabaryty powinien posiadać osadnik wtórny. Oznacza to, że zmniejszenie wymiarów komory napowietrzania przez wzrost stężenia biomasy prowadzi do zwiększenia wymiarów osadnika wtórnego.

Doświadczenia eksploatacyjne i projektowe wykazały, że optymalne koszty budowy komory osadu czynnego i osadnika wtórnego uzyskuje się przy stężeniu osadu w komorze rzędu $[3+6]$ g s.m./dm³ (proces klasyczny). Wtedy objętość osadnika wtórnego stanowi około 50% objętości komory napowietrzania. Celowe jest wprowadzenie takich zmian w procesie osadu czynnego, które polepszyłyby właściwości sedymentacyjne osadu.

Wyhodowanie biomasy unieruchomionej na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku, który decyduje o dobrych właściwościach sedymentacyjnych, może pozwolić na znaczne zmniejszenie objętości

osadnika wtórnego. Zastosowanie nośnika rozdrobnionego do frakcji o wymiarach ułamków milimetra powinno ponadto pozwolić na uzyskanie wysokiego stężenia biomasy w komorze osadu czynnego.

Praca z biomasą unieruchomioną na nośniku wydaje się szczególnie korzystna w przypadku oczyszczania ścieków zawierających związki chemiczne inhibitujące wzrost mikroorganizmów (np. fenole). Mogą one powodować nagłe spadki sprawności oczyszczania takich ścieków w przypadku zmian obciążeń, co prowadzić może do wypłukania biomasy z komory napowietrzania.

Wydaje się celowe matematyczne modelowanie procesu, co pozwoli na łatwiejszą interpretację wyników i ułatwi dokonywanie wyboru typu reaktora do określonych zastosowań technicznych.

3. Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie kinetyki biochemicznego rozkładu fenolu w reaktorach o całkowitym wymieszaniu oraz o przepływie tłokowym, z wykorzystaniem mikroorganizmów unieruchomionych na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku.

Unieruchomienie mikroorganizmów na nośniku powinno ułatwić oddzielanie biomasy od oczyszczonych ścieków w osadniku wtórnym. Unieruchomienie dużej ilości biomasy na stałym, rozdrobnionym nośniku powinno pozwolić na znaczne zwiększenie obciążenia reaktorów ładunkiem zanieczyszczeń, bez pogorszenia efektów ich pracy.

Osobnym celem pracy jest opracowanie modeli matematycznych opisujących biochemiczny rozkład substratów inhibitujących wzrost mikroorganizmów w reaktorach o całkowitym wymieszaniu

i o przepływie tłokowym, zawierających biomase unieruchomioną na nośniku oraz analiza i weryfikacja eksperymentalna tych modeli. Modele matematyczne i wyniki eksperymentów pozwolą stwierdzić, który typ reaktora jest lepszy dla biodegradacji fenolu i związków do niego podobnych.

Celem pracy jest też zabranie i omówienie metod praktycznego wyznaczania parametrów opisujących kinetykę wzrostu drobnoustrojów, a w szczególności wzrostu z wykorzystaniem jako źródła węgla i energii substancji hamujących wzrost /np. fenol/.

4. Część literaturowa

4.1. Ogólne prawa rządzące kinetyką wzrostu mikroorganizmów

Aby możliwy był wzrost mikroorganizmów niezbędne jest spełnienie następujących warunków [1] :

- a/ obecność żywych mikroorganizmów,
- b/ obecność źródła energii,
- c/ obecność związków biogennych, niezbędnych do syntezy biomasy,
- d/ brak inhibitorów uniemożliwiających wzrost,
- e/ właściwe warunki fizyko-chemiczne .

Jeżeli wszystkie te warunki są spełnione, to w przedziale czasowym dt nastąpi przyrost biomasy dx proporcjonalny do ilości x biomasy znajdującej się w reaktorze w tym czasie.

$$dx = \mu \cdot x \cdot dt$$

4.1.

Szybkość zmiany stężenia biomasy w czasie $\frac{dx}{dt}$ można

przedstawić wzorem 4.2.

$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad 4.2.$$

w którym:

$$\mu = \text{stała szybkość wzrostu mikroorganizmów} \quad h^{-1}$$

Stała ta wyraża szybkość wzrostu na jednostkę biomasy

$$\left(\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{x} \right).$$

Przyrost biomasy (dx) jest proporcjonalny do ilości zużytych związków biogennych (ds).

$$dx = Y ds \quad 4.3.$$

gdzie:

$$Y = \text{współczynnik wydajności wzrostu} \quad \frac{\text{mg s.m.}}{\text{mg substratu}}$$

Współczynnik ten wyraża przyrost biomasy na jednostkę zużytej masy związku biogenego /substratu/.

Zjawisku przyrostu biomasy ($+dx$) towarzyszy spadek stężenia substratu ($-ds$), zatem formalnie poprawny jest zapis

$$ds = - Y ds \quad 4.4.$$

Korzystając z równań 4.1 i 4.3 otrzymujemy

$$\mu \cdot x \cdot dt = -Y ds \quad 4.5.$$

Zatem

$$-\frac{ds}{dx} = \frac{\mu}{Y} \cdot x \quad 4.6.$$

Monod [2] zakładał, że wartość współczynnika Y jest stała, a Pirt [3] postulował, że komórki wymagają energii zarówno dla wzrostu jak i dla utrzymania aktywności.

Pod pojęciem energii dla utrzymania aktywności rozumiemy, należy energię zużywaną na wymianę materiału komórkowego oraz pracę osmotyczną dla utrzymania gradientu stężeń pomiędzy komórką i środowiskiem.

Całkowita energia zużyta przez komórkę /wyrażona w postaci ilości zużytego substratu Δs / składa się z energii zużytej na wzrost (Δs_G) i energii zużytej na utrzymanie aktywności (Δs_a) .

Możemy zatem napisać:

$$Y = - \frac{\Delta x}{\Delta s} = - \frac{\Delta x}{\Delta s_G + \Delta s_a} \quad 4.7.$$

gdzie Δx jest ilością utworzonej biomasy.

Jeżeli $\Delta s_a = 0$, to:

$$Y = Y_{EG} = - \frac{\Delta x}{\Delta s_G} \quad 4.8.$$

Y_{EG} jest to maksymalna możliwa wartość współczynnika wydajności wzrostu z danego substratu.

Zakłada się [3], że substrat jest zużywany na utrzymanie aktywności proporcjonalnie do stężenia biomasy x

$$\left(- \frac{ds}{dt} \right)_a = m \cdot x \quad 4.9.$$

gdzie:

m = współczynnik zużycia substratu dla utrzymania
aktywności $\frac{\text{mg substratu}}{\text{mg s.m.h}}$

zatem:

ogólna szybkość zużycia substratu = szybkość zużycia substratu na wzrost + szybkość zużycia substratu na utrzymanie aktywności

$$-\frac{ds}{dt} = \left(-\frac{ds}{dt}\right)_G + \left(-\frac{ds}{dt}\right)_a \quad 4.10.$$

więc:

$$\frac{\mu \cdot x}{Y} = \frac{\mu \cdot x}{Y_{EG}} + mx \quad 4.11.$$

czyli:

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Y_{EG}} + \frac{m}{\mu} \quad 4.12.$$

Ze wzoru 4.12. wynika, że współczynnik wydajności wzrostu nie jest stały, jego wielkość zależy od wartości μ , a zatem od warunków wzrostu biomasy.

Słuszność powyższych wywodów eksperymentalnie potwierdzili Pirt [3], Stouthamer i Bettenhausen [4] oraz Leuenberger [5].

W inżynierii sanitarnej rozpowszechnione jest pojęcie oddychania wewnątrzkomórkowego. Marr [6] przedstawia energię dla utrzymania aktywności jako konsumpcję biomasy w drodze oddychania wewnątrzkomórkowego.

Można napisać:

wzrost netto = wzrost całkowity - $\begin{matrix} \text{biomasa skonsumowana} \\ \text{w drodze oddychania} \\ \text{wewnątrzkomórkowego} \end{matrix}$

$$dx = \mu_T \cdot x \cdot dt - bx \, dt \quad 4.13.$$

gdzie:

μ_T = całkowita właściwa szybkość wzrostu h^{-1}

b = właściwa szybkość oddychania wewnątrzkomórkowego h^{-1}

Zatem:

$$\frac{dx}{dt} = \mu_T - b \cdot x \quad 4.14.$$

Porównując równanie 4.14 z 4.2 otrzymujemy równanie 4.15

$$\mu = \mu_T - b \quad 4.15.$$

w którym:

μ - pozorna właściwa szybkość wzrostu h^{-1}

Ogólną szybkość zużywania substratu można wyrazić wzorem 4.6

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{\mu \cdot x}{Y}$$

ponadto można napisać:

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{\mu_T \cdot x}{Y_{EG}}$$

zatem:

$$\frac{\mu \cdot x}{Y} = \frac{\mu_T \cdot x}{Y_{EG}} \quad 4.16.$$

Podstawiając za μ_T wartość z równania 4.15

$$\frac{\mu}{Y} = \frac{\mu + b}{Y_{EG}} \quad 4.17.$$

Po uproszczeniu otrzymujemy

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Y_{EG}} + \frac{b}{\mu \cdot Y_{EG}} \quad 4.18.$$

Porównując równania 4.12 i 4.18 otrzymujemy

$$m = \frac{b}{Y_{EG}} \quad 4.19.$$

4.2. Modele matematyczne opisujące zależność stałej szybkości wzrostu mikroorganizmów (μ) od stężenia substratu (s) .

Według Monoda [2] zależność $\mu = f(s)$ jest opisana wzorem 4.20

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot s}{K_s + s} \quad 4.20.$$

w którym:

μ_m = maksymalna wartość stałej szybkości wzrostu
h⁻¹

K_s = stężenie substratu, przy którym $\mu = \frac{\mu_m}{2}$
mg/dm³

s = stężenie substratu, mg/dm³

Podobieństwo równania 1.20 do równania Michaelisa - Menten [7] , opisującego zależność szybkości reakcji enzymatycznej od stężenia substratu, jest widoczne.

To podobieństwo formy może zachęcać do szukania ścisłej analogii zarówno między stałą Michaelisa K_m i stałą K_s , jak i pomiędzy maksymalną szybkością reakcji enzymatycznej i maksymalną szybkością wzrostu mikroorganizmów.

Należy tego unikać, gdyż równanie opisujące kinetykę reakcji enzymatycznej można wyprowadzić w sposób czysto teoretyczny, gdy równanie Monoda jest całkowicie empiryczne i opisuje zależność pomiędzy obserwowanymi wartościami stałej μ i stężeniami substratu, przy których stałą μ wyznaczono.

Rzeczywiste procesy mikrobiologiczne dostarczają wielu dowodów, że zależność szybkości wzrostu drobnoustrojów od stężenia składników podłoża jest o wiele bardziej skomplikowana, aniżeli ujmuje to model Monoda.

Znane są procesy, w których obserwuje się hamowanie wzrostu drobnoustrojów przez wysokie stężenia źródła węgla lub energii /np. wzrost bakterii octowych na etanolu/.

Szczególne znaczenia nabiera problem hamowania wzrostu drobnoustrojów zużywanym substratem w procesach biologicznego oczyszczania ścieków, a to z uwagi na coraz częstsze występowanie w ściekach syntetycznych związków organicznych /np. fenoli/, które działanie takie wykazują.

Edwards [8] omawia szczegółowo przyczyny i mechanizmy hamowania wzrostu wysokimi stężeniami składników podłoża.

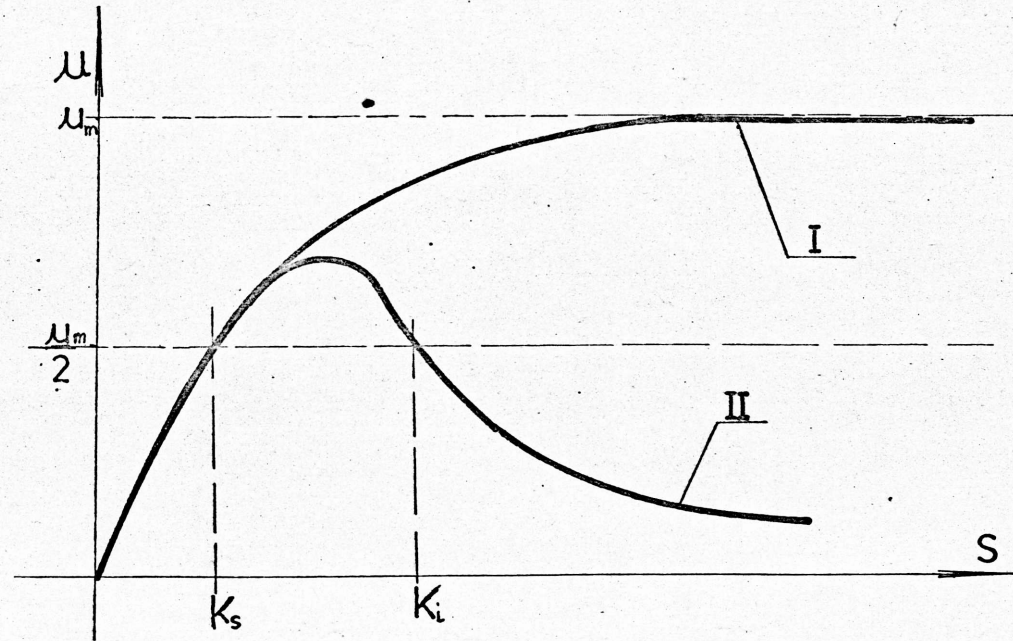
Ważniejsze przyczyny hamowania wzrostu to:

- zmiany przepuszczalności błony komórkowej,
- działanie składników podłoża toksyczne dla metabolizmu mikroorganizmów.

Z tych powodów nie dla wszystkich składników podłoża, bądź też nie dla całego zakresu ich stężeń wzrost drobnoustrojów można opisać modelem Monoda. W modelu tym μ osiąga wartość μ_m , gdy s dąży do nieskończoności /Rys. 1, krzywa I/.

W rzeczywistości natomiast często obserwuje się spadek szybkości wzrostu po przekroczeniu pewnego poziomu stężenia substratu /Rys. 1, krzywa II/.

Yano [10,11] podał ogólne równanie /analogiczne do stosowanego w kinetyce enzymatycznej [7], opisujące szybkość właściwą wzrostu mikroorganizmów dla całego możliwego przedziału



RYS.1. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY WŁAŚCIWĄ SZYBKościĄ
WZROSTU DROBNOUSTROJÓW A STĘŻENIEM SKŁAD-
NIKA POŻYWKI REGULUJĄCEGO WZROST [9]

stężenia pojedynczego składnika podłoża

$$\mu = \frac{\mu_m}{1 + \frac{K_s}{s} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{s}{K_i} \right) i} \quad n \geq 0 \quad 4.21.$$

w którym:

K_i = stała inhibicji substratem

i = współczynnik inhibicji

Dla $n = 0$ równanie 4.21 przyjmuje postać równania Monoda.

Dla $n = 1$ równanie 4.21 przyjmuje formę stosowaną przez Andrews [12] i Edwardsa [8].

$$\mu = \frac{\mu_m}{1 + \frac{K_s}{s} + \frac{s}{K_i}} \quad 4.22.$$

Jones [13], Chi i Howel [14] oraz Yang [15] stwierdzili, że kinetykę rozkładu fenolu przez czyste kultury bakterii można opisać równaniem 4.22.

Pawlowsky i Howell [16] stwierdzili natomiast, że analogicznie przedstawia się rozkład fenolu przez mieszaną kulturę mikroorganizmów /osad czynny/.

Należy zaznaczyć, że oprócz modelu opisanego równaniem 1.22 istnieją inne modele, opisujące zależność szybkości wzrostu od stężenia substratu inhibitującego wzrost [8].

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot s \left(1 + \frac{s}{K} \right)}{s + K_s + \frac{s^2}{K_i}} \quad 4.23.$$

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot s}{\left(s + K_S + \frac{s^2}{K_i}\right) \left(1 + \frac{s}{K}\right)} \quad 4.24.$$

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{s}{K_i}\right)}{s + K_S} \quad 4.25.$$

$$\mu = \mu_m \left[\exp\left(-\frac{s}{K_i}\right) - \exp\left(-\frac{s}{K_S}\right) \right] \quad 4.26.$$

Ponadto Wayman i Tseng [17] badając wzrost czystej kultury na n-butanolu stwierdzili, że otrzymane wyniki najlepiej oddaje model opisany równaniami 4.26.a i 4.26.b.

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot s}{K + s} \quad \text{dla } s < s_0 \quad 4.26.a$$

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot s}{(K + s) - i(s - s_0)} \quad \text{dla } s > s_0 \quad 4.26.b$$

4.3. Sposoby wyznaczania stałych K_S , K_i i μ_m w równaniu Edwardsa [8]

W przypadku, w którym $K_i \rightarrow +\infty$, tzn. gdy nie ma inhibicji substratem, równanie 4.22 upraszcza się do równania Monoda, które można łatwo zlinearyzować do postaci 4.27

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_S}{\mu_m} \cdot \frac{1}{s} + \frac{1}{\mu_m} \quad 4.27.$$

Sporządzając zależność $\frac{1}{\mu}$ od $\frac{1}{s}$ otrzymujemy wykres, z którego można wyznaczyć stałe K_s i μ_m /Rys. 2/.

W przypadku, w którym występuje inhibicja substratem można postępować w następujący sposób w celu wyznaczenia stałych [18] :

- (1) Gdy wartości stężenia substratu (s) są bardzo duże, wtedy czynnik $\frac{K_s}{s}$ w równaniu 4.22 ma niewielkie znaczenie i można napisać

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_m} + \frac{s}{\mu_m \cdot K_i} \quad 4.28.$$

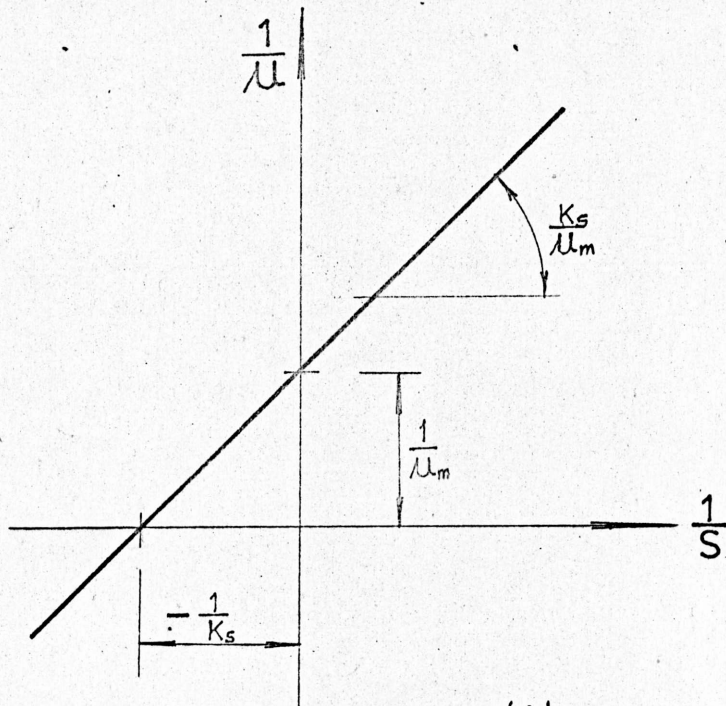
Rysując wykres zależności $\frac{1}{\mu} = f(s)$ dla dużych stężeń można wyznaczyć wartości stałych μ_m i K_i /Rys.3/.

- (2) Gdy wartość s jest mała, wtedy w równaniu 4.22 czynnik $\frac{s}{K_i}$ ma niewielkie znaczenie i równanie przyjmuje postać równania Monoda, z którego po linearyzacji łatwo wyznaczyć stałą K_s /Rys. 2/.

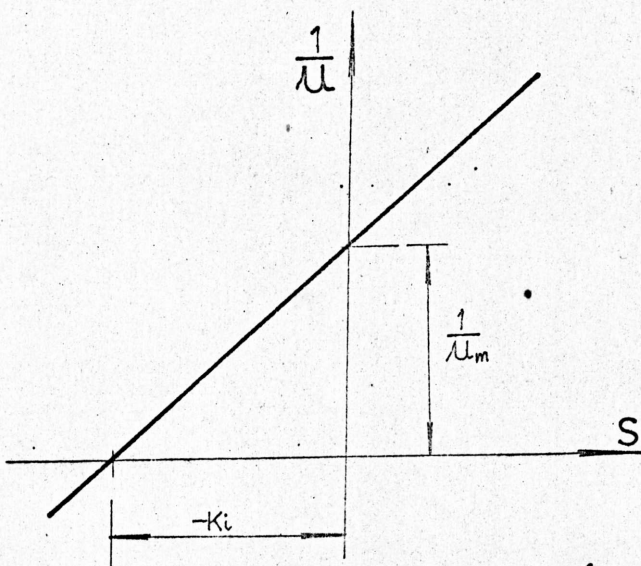
Edward [8] wyznaczał stałe K_s , K_i , μ_m stosując metodę najmniejszych kwadratów dla aproksymacji danych doświadczalnych funkcją opisaną wzorem 4.22.

Autor niniejszej pracy z powodu niedostępności programu na EMC, pozwalającego aproksymować dane doświadczalne dowolną funkcją, zaproponował przekształcenie wzoru 4.22 do postaci wielomianu drugiego stopnia.

$$\frac{s}{\mu} = \frac{1}{\mu_m \cdot K_i} \cdot s^2 + \frac{1}{\mu_m} \cdot s + \frac{K_s}{\mu_m} \quad 4.29.$$



RYS.2 ZALEŻNOŚĆ $\frac{1}{u} = f\left(\frac{1}{S}\right)$ WEDŁUG MONODA



RYS.3. ZALEŻNOŚĆ $\frac{1}{u} = f(S)$ DLA WYSOKICH
STĘŻEŃ SUBSTRATU (S)

Oznaczając:

$$\frac{s}{\mu} = y ; \quad \frac{1}{\mu_m K_i} = a ; \quad \frac{1}{\mu_m} = b ; \quad \frac{K_s}{\mu_m} = c$$

można napisać:

$$y = as^2 + bs + c \quad 4.30.$$

Korzystając z podprogramu bibliotecznego dla EMC ODRA 1325 na aproksymację danych empirycznych wielomianem n-tego stopnia, wyznacza się wartości współczynników a , b , c i na ich podstawie oblicza się wartości stałych μ_m , K_s , K_i ze wzorów:

$$K_i = \frac{b}{a} ; \quad K_s = \frac{c}{b} ; \quad \mu_m = \frac{1}{b}$$

4.4. Sposoby doświadczalnego wyznaczania wartości stałej μ w zależności od stężenia substratu (s).

Aby móc wyznaczyć parametry kinetyki wzrostu mikroorganizmów, niezbędna jest znajomość wartości stałej szybkości wzrostu (μ) przy określonym stężeniu substratu (s).

Wielu autorów [19,20,21] uważa, że dobrym sposobem wyznaczania wartości μ jest jej wyznaczanie w hodowli ciągłej.

Wykorzystuje się w tym celu chemostat.

Dla chemostatu można napisać następującą zależność [22] :

$$\mu = D \quad 4.31.$$

gdzie:

$$D = \frac{q}{V} \quad h^{-1}$$

q = natężenie dopływu roztworu substratu dm^3/h

V = objętość chemostatu dm^3/h

Określając dla różnych wartości parametru D wartości stężeń substratu w chemostacie, ustala się zależność

$$D = \mu = f(s) .$$

Należy zaznaczyć, że zależność opisana wzorem 4.31 jest w znacznym stopniu zmieniana przez wzrost mikroorganizmów na ścianach chemostatu, co w konsekwencji prowadzi do powstania znacznych błędów [23,24] .

Ponadto powyższa metoda jest nieprzydatna w wypadku, kiedy badany substrat inhibituje wzrost drobnoustrojów. Wtedy nie-
możliwe jest wyznaczenie tym sposobem szerokiego zakresu wartości μ dla dużych stężeń substratu, gdyż powyżej pewnego stężenia występuje wypłukanie biomasy z chemostatu [25] .

Herbert [23] i Slezak [24] uważają, że najlepszym sposobem wyznaczania zależności μ od s są badania w warunkach statycznych.

Wychodząc z równania 4.2

$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad /4.2/$$

można otrzymać wzór 4.32

$$\frac{dx}{x} = \mu dt \quad 4.32.$$

Po scałkowaniu

$$\ln x = \mu \cdot t + w \quad 4.33.$$

gdzie:

w = stała całkowania

Widać stąd, że zależność $\ln x = f(t)$ /w której x jest stężeniem biomasy w hodowli statycznej w danym momencie/ jest linią prostą, której nachylenie określa wartość μ .

Jeżeli weźmiemy kilka naczyń zawierających roztwór substratu o różnych stężeniach i mikroorganizmy wzrastające na badanym substracie, to określając co jakiś czas stężenie biomasy w naczyniu, otrzymamy szereg krzywych wzrostu. Krzywe te powinny w układzie współrzędnych $\ln x$ - czas (t) posiadać prostoliniowe odcinki, wykazujące różne nachylenie dla różnych stężeń początkowych substratu.

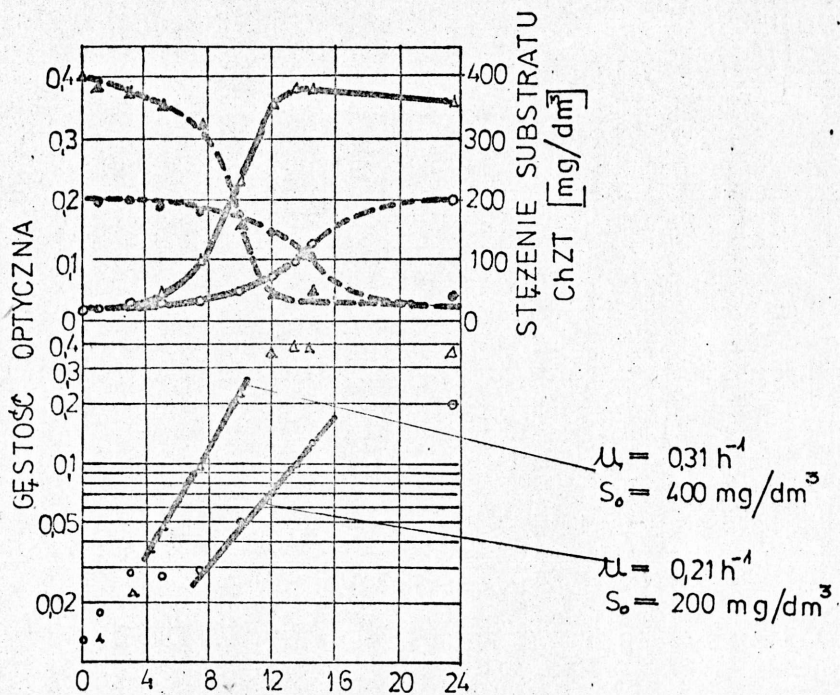
Należy zwrócić uwagę, że w czasie hodowli wzrostowi stężenia biomasy (x) towarzyszy spadek stężenia substratu (s). Przykładową zależność podano na rys. 4.

Powstaje zatem problem, którą wartość stężenia substratu (s) należy przyjąć przy sporządzaniu zależności $\mu = f(s)$. Z równań Monoda [2] i Edwardsa [8] wynika, że każdej zmianie stężenia substratu (s) towarzyszy natychmiastowa zmiana stałej szybkości wzrostu (μ). Wynika stąd, że skoro w hodowli statycznej stężenie substratu ulega ciągłemu obniżaniu /Rys. 4/, to także ciągle musi ulegać zmianie stała szybkości wzrostu mikroorganizmów (μ). Wskazywałoby to, że nie może występować żaden prostoliniowy odcinek na krzywej $\ln x = f(t)$ /tzn. odcinek, na którym $\mu = \text{const.}/$

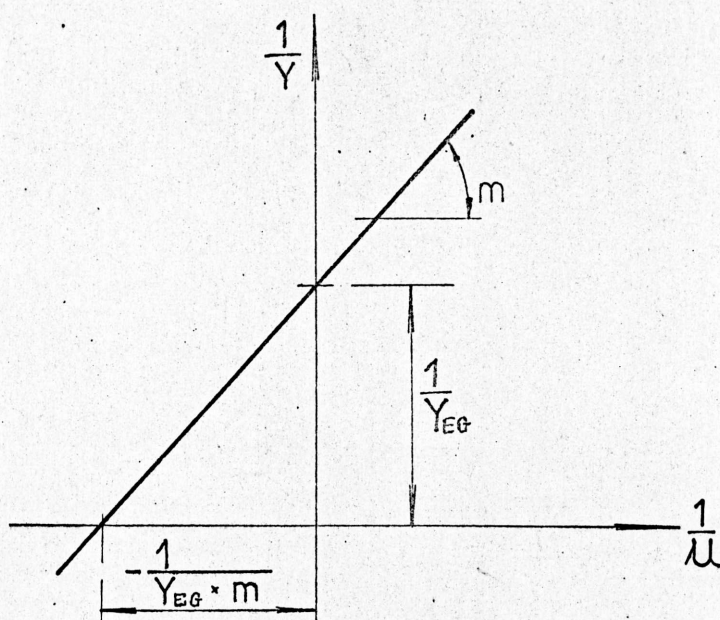
Doświadczenie wykazuje [15, 16, 26, 27], że taki prostoliniowy odcinek jednak występuje, co podważa poprawność przytoczonego wyżej rozumowania.

Błędem w powyższym rozumowaniu jest stwierdzenie, że mikroorganizmy /tak jak wolne enzymy/ natychmiast reagują na zmianę stężenia substratu (s) w środowisku zewnętrznym, dostosowując do niego swoją szybkość wzrostu (μ).

W rzeczywistości o szybkości wzrostu mikroorganizmów decyduje stężenie substratu wewnątrz komórki /w mikrośrodowisku /,



RYS.4. WPŁYW STĘŻENIA POCZĄTKOWEGO SUBSTRATU NA SZYBKOŚĆ WZROSTU [26]



RYS.5. SPOSÓB WYZNACZANIA STAŁYCH Y_{EG} i m .

które to stężenie zmienia się z pewnym opóźnieniem w stosunku do zmian stężenia w roztworze zewnętrznym. W związku z tym możliwe jest, że krzywa wzrostu ma odcinek prostoliniowy /tzn. wzrost następuje jak gdyby przy niezmieniającym się stężeniu substratu/, pomimo że w roztworze zewnętrznym następuje ciągła zmiana stężenia (s) .

Fakty te potwierdzają wyrażone wcześniej stwierdzenie, że równania zależności $\mu = f(s)$ są tylko modelami matematycznymi opisującymi wyniki doświadczeń. Żadna z zależności

$\mu = f(s)$ nie została wyprowadzona teoretycznie tak, jak to można zrobić dla wzoru Michaelisa-Menten, uzależniającego szybkość reakcji enzymatycznej od stężenia substratu [7] .

Powracając do postawionego wcześniej pytania, które stężenie substratu z hodowli okresowej należy wstawiać do wzoru Monoda czy Edwardsa, należy stwierdzić, że stężeniem tym jest stężenie początkowe (s_0) .

4.5. Wyznaczanie stałych Y_{EG} i m

Wartość współczynnika wydajności wzrostu Y jest często w praktycznych rozważaniach przyjmowana jako stała. Uproszczenie takie jest uzasadnione w przypadkach, kiedy wartość stałej szybkości wzrostu (μ) nie jest bardzo mała. Wtedy bowiem błąd powstały wskutek tego uproszczenia jest niewielki /patrz równanie 4.12/

Korzystając ze wzoru 4.12 można w sposób doświadczalny wyznaczyć stałe Y_{EG} i m .

W tym celu należy sporządzić wykres zależności $\frac{1}{Y} = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$ /Rys. 5/, z którego można wyznaczyć

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Y_{EG}} + m \cdot \frac{1}{\mu} \quad /4.12/$$

wartości współczynników.

5. Część teoretyczna

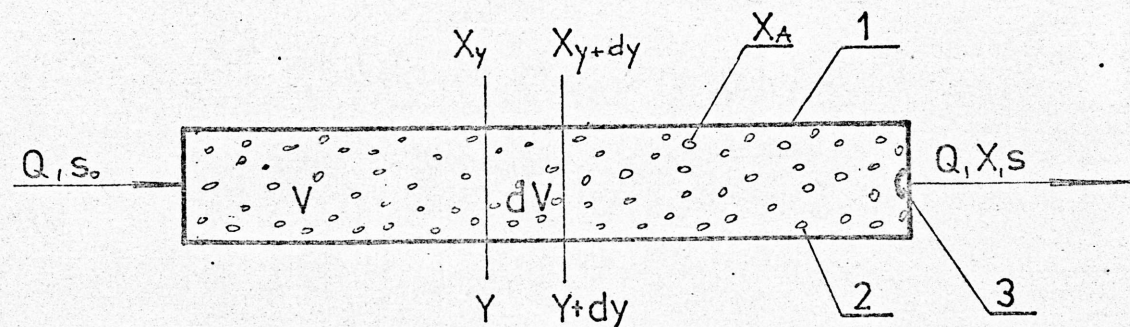
5.1. Model matematyczny reaktora w przepływie tłokowym, bez recyrkulacji, z biomasą unieruchomioną na nośniku dla biodegradacji substratu inhibitującego wzrost mikroorganizmów

Schemat reaktora przedstawiono na rys. 6.

Q	= natężenie dopływu roztworu substratu	dm^3/h
V_1	= objętość geometryczna reaktora	dm^3
V_2	= objętość nośnika	dm^3
V	= objętość czynna reaktora $V = V_1 - V_2$	dm^3
s_0	= stężenie substratu w dopływie	mg/dm^3
s	= stężenie substratu w odpływie	mg/dm^3
x	= stężenie biomasy w odpływie	mg/dm^3
x_A	= stężenie biomasy unieruchomionej na nośniku w • przeliczeniu na jednostkę objętości czynnej reaktora	mg/dm^3

Zakładając, że:

- w reaktorze nie występuje wymieszanie wzdłuż kierunku przepływu,
- ilość nośnika w reaktorze nie ulega zmianie w czasie,
- biomasę znajdującą się w roztworze substratu dopływającego do reaktora można pominąć,
- mikroorganizmy unieruchomione na nośniku są takie same jak mikroorganizmy w roztworze zewnętrznym,



RYS. 6 SCHEMAT REAKTORA O PRZEPŁYWIE TŁOKOWYM

1 REAKTOR

2 NOŚNIK Z NIEUROCHOMIONYMI MIKROORGANIZMAMI

3 ODDZIELACZ NOŚNIKA

- stężenie mikroorganizmów unieruchomionych na nośniku jest stałe i wynosi x_A ,

można napisać bilans biomasy dla odcinka dy :

$$Q \cdot x_y + (dV) \cdot \mu (x_y + x_A) = Q \cdot x_{y+dy} \quad 5.1.$$

$$(dV) \cdot \mu (x_y + x_A) = Q (x_{y+dy} - x_y) \quad 5.2.$$

$$\mu (x_y + x_A) = Q \frac{dx}{dV} \quad 5.3.$$

$$\mu (x_y + x_A) = \frac{dx}{d \frac{V}{Q}} \quad 5.4.$$

$$\mu (x_y + x_A) = \frac{dx}{dt} \quad 5.5.$$

Oznaczając $x_y = x$ otrzymujemy:

$$\frac{dx}{dt} = \mu (x + x_A) \quad 5.6.$$

Korzystając z równania 4.4 można napisać:

$$\frac{-Y_{ds}}{dt} = \mu (x + x_A) \quad 5.7.$$

$$\frac{ds}{dt} = - \frac{\mu}{Y} (x + x_A) \quad 5.8.$$

Całkując równanie 4.4 otrzymujemy zależność 5.10 pomiędzy

$$\int_{x_0}^x dx = -Y \int_{s_0}^s ds \quad 5.9.$$

dla $x_0 = 0$ otrzymamy

$$x = Y (s_0 - s) \quad 5.10.$$

stężeniem biomasy i stężeniem substratu.

Korzystając z równania 5.10 można przekształcić równanie 5.8 w następujący sposób:

$$\frac{ds}{dt} = - \frac{\mu}{Y} \left[Y (s_0 - s) + x_A \right] \quad 5.11.$$

$$\frac{ds}{dt} = - \mu (s_0 - s) - \frac{\mu}{Y} x_A \quad 5.12.$$

Podstawiając za μ i Y postacie odpowiednio ze wzorów 4.22 i 4.12 otrzymujemy ostatecznie równanie na s .

$$\frac{ds}{dt} = - \frac{\mu_m}{1 + \frac{K_s}{s} + \frac{s}{K_i}} (s_0 - s) - \frac{\mu_m x_A}{Y_{EG} \left(1 + \frac{K_s}{s} + \frac{s}{K_i} \right)} - mx_A \quad 5.13.$$

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} = & - \frac{\mu_m \cdot K_s \cdot \frac{s}{K_s} \cdot \frac{s_0 - s}{K_s}}{1 + \frac{s}{K_s} + \frac{K_s}{K_i} \cdot \frac{s^2}{K_s^2}} - \frac{\mu_m \cdot K_s \cdot \frac{x_A}{Y_{EG} \cdot K_s} \cdot \frac{s}{K_s}}{1 + \frac{s}{K_s} + \frac{K_s}{K_i} \cdot \frac{s^2}{K_s^2}} - \\ & - \frac{mx_A}{\mu_m K_s} \cdot \mu_m K_s \end{aligned} \quad 5.14.$$

$$- \frac{d \left(\frac{s}{K_S} \right)}{d (t \cdot \mu_m)} = \frac{\frac{s}{K_S} \left(\frac{s_0}{K_S} - \frac{s}{K_S} \right) + \frac{x_A}{Y_{EG} \cdot K_S} \cdot \frac{s}{K_S}}{1 + \frac{s}{K_S} + \frac{K_S}{K_i} \cdot \frac{s^2}{K_S^2}} + \frac{mx_A}{\mu_m \cdot K_S} \quad 5.15.$$

Podstawiając

$$\begin{aligned} \frac{s}{K_S} &= \bar{s} ; & \frac{s_0}{K_S} &= \bar{s}_0 ; & t \cdot \mu_m &= T \\ \frac{x_A}{Y_{EG} \cdot K_S} &= \bar{x}_A ; & \frac{K_S}{K_i} &= k ; & \frac{mx_A}{\mu_m \cdot K_S} &= \frac{mY_{EG}}{\mu_m} \cdot \\ & & & & \frac{x_A}{Y_{EG} \cdot K_S} &= c\bar{x}_A ; \\ c &= \frac{mY_{EG}}{\mu_m} ; \end{aligned}$$

otrzymujemy postać bezwymiarową równania 5.15:

$$- \frac{d\bar{s}}{dT} = \frac{\bar{s} (\bar{s}_0 - \bar{s}) + \bar{x}_A \cdot \bar{s}}{1 + \bar{s} + k \cdot \bar{s}^2} + c\bar{x}_A \quad 5.16.$$

$$\frac{k \cdot \bar{s}^2 + \bar{s} + 1}{(c\bar{x}_A^{k-1}) \bar{s}^2 + (\bar{s}_0 + \bar{x}_A + c\bar{x}_A) \bar{s} + c\bar{x}_A} d\bar{s} = -dT \quad 5.17.$$

Podstawiając:

$$c\bar{x}_A^{k-1} = A ; \quad \bar{s}_0 + \bar{x}_A + c\bar{x}_A = B ; \quad c\bar{x}_A = D$$

otrzymujemy:

$$\frac{k \cdot \bar{s}^2 + \bar{s} + 1}{A\bar{s}^2 + B\bar{s} + D} d\bar{s} = -dT \quad 5.18.$$

Całkując prawą stronę równania 5.18 (P) w granicach od 0 do T otrzymujemy:

$$P = - \int_0^T dT = -T \quad 5.19.$$

Całkując lewą stronę (L) w granicach od $\bar{s}_0$ do $\bar{s}$ otrzymujemy

$$L = \int_{\bar{s}_0}^{\bar{s}} \frac{k \cdot \bar{s}^2 + \bar{s} + 1}{A\bar{s}^2 + B\bar{s} + D} d\bar{s} \quad 5.20.$$

$$L = \left[\frac{k \cdot \bar{s}}{A} - \frac{kB}{2A^2} \ln(A\bar{s}^2 + B\bar{s} + D) + \frac{1}{A} \ln(A\bar{s}^2 + B\bar{s} + D) \right] \Big|_{\bar{s}_0}^{\bar{s}} + \left[\frac{k(B^2 - 2AD)}{2A^2} - \frac{B}{2A} + 1 \right] \cdot \int_{\bar{s}_0}^{\bar{s}} \frac{1}{A\bar{s}^2 + B\bar{s} + D} d\bar{s} \quad 5.21.$$

Podstawiając

$$\int_{\bar{s}_0}^{\bar{s}} \frac{1}{A\bar{s}^2 + B\bar{s} + D} d\bar{s} = Z_1 \quad 5.22.$$

Otrzymujemy:

$$\frac{k}{A} (\bar{s} - \bar{s}_0) + \frac{A-kB}{2A^2} \ln \frac{A\bar{s}^2 + B\bar{s} + D}{A\bar{s}_0^2 + B\bar{s}_0 + D} + \left[\frac{k(B^2 - 2AD)}{2A^2} - \frac{B}{2A} + 1 \right] \cdot$$

$$\cdot Z_1 = -T \quad 5.23.$$

Rozwiązanie całki 5.22 zależy od wartości wyróżnika funkcji podcałkowej:

$$\Delta = B^2 - 4AD \quad 5.24.$$

$$\begin{aligned} \Delta &= (\bar{s}_0 + \bar{x}_A + c\bar{x}_A)^2 - 4c\bar{x}_A(c\bar{x}_A k - 1) = \\ &= \bar{s}_0^2 + 2\bar{s}_0\bar{x}_A + 2c\bar{x}_A\bar{s}_0 + 4c\bar{x}_A + (\bar{x}_A^2 - kc^2\bar{x}_A^2) + \\ &+ (2c\bar{x}_A^2 - 2kc^2\bar{x}_A^2) + (c^2\bar{x}_A^2 - kc^2\bar{x}_A^2) \end{aligned} \quad 5.25.$$

Wiadomo, że $K_S < K_I$ oraz, że wartość współczynnika Y_{EG} jest rzędu $1 \frac{mg \cdot s \cdot m}{mg \text{ substratu}}$ [15], współczynnika μ_m rzędu $1 h^{-1}$ [15], a współczynnika m o rząd mniejsza niż μ_m [15]. Wynika stąd, że $0 \leq k \leq 1$ oraz, że $c < 1$. Na tej podstawie wiemy, że:

$$\Delta > 0 \quad 5.26.$$

Zatem rozwiązanie całki 5.22 ma następującą postać [28]

$$Z_1 = \frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AD}} \ln \frac{2A\bar{s} + B - \sqrt{B^2 - 4AD}}{2A\bar{s} + B + \sqrt{B^2 - 4AD}} \frac{2A\bar{s}_0 + B + \sqrt{B^2 - 4AD}}{2A\bar{s}_0 + B - \sqrt{B^2 - 4AD}} \quad 5.27.$$

Wstawiając Z_1 ze wzoru 5.27 do równania 5.23 oraz wstawiając w miejsce stałych konkretne wartości, otrzymujemy zależność pomiędzy $\bar{s}$ i T .

Model matematyczny reaktora o przepływie tłokowym opisany równaniem 5.23 jest modelem ogólnym i po podstawieniu w miejsce stałych konkretnych wartości, otrzymać z niego można

modele szczegółowe. Np dla $k = 0$ otrzymujemy model dla biodegradacji substratu nie hamującego wzrostu mikroorganizmów /tzn. dla przypadku, kiedy stała μ wyrażona jest wzorem Monoda [2] /.

Zbudowanie reaktora o idealnym przepływie tłokowym jest praktycznie niemożliwe, czyli niemożliwe wydaje się także eksperymentalne weryfikowanie modelu matematycznego takiego reaktora.

Możliwe do zbudowania reaktory o przepływie tłokowym stanowią tylko pewne przybliżenie reaktora idealnego. W reaktorze idealnym ^{nie} występuje wymieszanie w kierunku przepływu. Jest to główna przyczyna niemożności zbudowania reaktora o przepływie idealnie tłokowym. Jeśli zachodzi potrzeba weryfikacji modelu matematycznego reaktora o przepływie tłokowym, to wydawać by się mogło, że istnieje proste rozwiązanie tego problemu. Można udowodnić, że model matematyczny reaktora bezprzepływowego /hodowli okresowej/ jest taki sam, jak model idealnego reaktora o przepływie tłokowym.

Jak stwierdzono wcześniej, szybkość zużywania substratu da się opisać wzorem 4.6 :

$$\frac{ds}{dt} = - \frac{\mu}{Y} x_c \quad /4.6/$$

w którym:

x_c = całkowite stężenie mikroorganizmów obecnych
w reaktorze mg/dm^3

Wartość x_c obejmuje zarówno mikroorganizmy unieruchomione na ściankach czy innym nośniku, jak i mikroorganizmy wolno zawieszone w roztworze substratu.

Można napisać zatem:

$$x_c = x + x_A \quad 5.28.$$

gdzie:

x = stężenie mikroorganizmów wolnozawieszonych
w roztworze substratu mg/dm^3

x_A = stężenie mikroorganizmów związanych ze ściankami
lub nośnikiem mg/dm^3

$$\frac{ds}{dt} = - \frac{\mu}{Y} (x + x_A) \quad 5.29.$$

Korzystając z 5.10 można napisać:

$$\frac{ds}{dt} = - \frac{\mu}{Y} \left[Y (s_0 - s) + x_A \right] \quad 5.30.$$

Porównując równania 5.30 i 5.11 stwierdzamy ich identyczność. Oznacza to, że po scałkowaniu ich w tych samych granicach, otrzymamy także identyczne równania.

Zatem równanie 5.23, które opisuje kinetykę biodegradacji w reaktorze idealnym o przepływie tłokowym, jest identyczne z tym, jakie otrzyma się dla biodegradacji w hodowli statycznej.

Należy pamiętać, że stężenie początkowe substratu s_0 w hodowli okresowej odpowiada ^{dopływowemu} stężeniu do reaktora o przepływie tłokowym, a stężenie w hodowli statycznej (s), które rejestrujemy po upływie jakiegoś czasu (t) odpowiada stężeniu substratu w tym miejscu reaktora, do którego substrat po upływie właśnie tego czasu dopływa. To samo dotyczy stężenia

biomasy w obu reaktorach.

Badając zatem stężenie biomasy i substratu w hodowli statycznej /okresowej/ powinniśmy otrzymać wyniki korespondujące z tymi, jakie występują w idealnym reaktorze o przepływie tłokowym.

Uwzględniając fakty opisane w punkcie 4.4, a mianowicie, występowanie opóźnień "reakcji" mikroorganizmów na zmiany stężenia substratu w hodowli statycznej, które teoretycznie nie ma miejsca w reaktorze o przepływie tłokowym, można przewidzieć, że mimo zgodności wzorów 5.11 i 5.30 wystąpią pewne rozbieżności wyników doświadczeń w warunkach statycznych i warunków panujących w reaktorze o idealnym przepływie tłokowym.

Pomimo to, z braku lepszej metody, opisany wyżej sposób autor zastosował w poniższej pracy dla przybliżonej weryfikacji wzoru 5.23.

5.2. Model matematyczny reaktora o całkowitym wymieszaniu, z recyrkulacją i biomasą unieruchomioną na nośniku, dla biodegradacji substratu inhibitującego wzrost mikroorganizmów

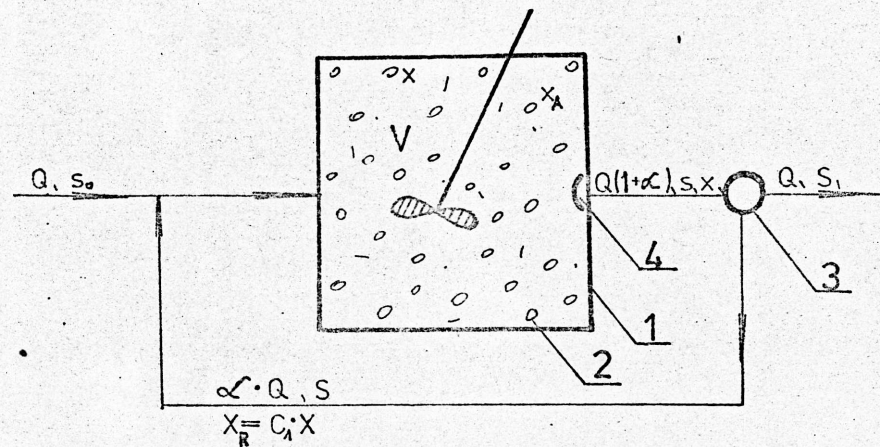
Schemat reaktora przedstawiono na rys. 7.

$$\alpha = \text{stopień recyrkulacji} = \frac{Q}{Q_R}$$

$$Q_R = \text{natężenie przepływu osadu recyrkulowanego} \quad \text{dm}^3/\text{h}$$

$$c_1 = \text{stopień zagęszczenia osadu recyrkulowanego} = \frac{x_R}{x}$$

$$x_R = \text{stężenie biomasy w osadzie recyrkulowanym} \quad \text{mg/dm}^3$$



RYS.7. SCHEMAT REAKTORA

- 1 REAKTOR
- 2 NOŚNIK Z UNIERUCHOMIONYMI MIKROORGANIZMAMI
- 3 OSADNIK
- 4 ODDZIELACZ NOŚNIKA

Pozostałe oznaczenia jak dla rys. 6 /rozdz. 5.1/

Zakładając, że:

- w reaktorze jest doskonałe wymieszanie /tzn. stężenia biomasy (x) i substratu (s) są w każdym punkcie reaktora jednako-
we, a w szczególności równe tym parametrom w odpływie/
- ilość nośnika w reaktorze nie ulega zmianie w czasie,
- w roztworze substratu dopływającego do reaktora znajduje się tylko biomasa pochodząca z recyrkulacji,
- mikroorganizmy unieruchomione na nośniku są takie same jak w roztworze zewnętrznym,
- stężenie mikroorganizmów unieruchomionych na nośniku jest stałe i wynosi x_A ,

można napisać bilans biomasy dla reaktora:

$$V \frac{dx}{dt} = \alpha Q x_R + V \mu (x + x_A) - (1 + \alpha) Q \cdot x \quad : V \quad 5.31.$$

Wstawiając:

$$x_R = c_1 \cdot x \quad ; \quad \frac{Q}{V} = D$$

otrzymujemy

$$\frac{dx}{dt} = \alpha c_1 D x + \mu (x + x_A) - (1 + \alpha) D x \quad 5.32.$$

$$\frac{dx}{dt} = \mu (x + x_A) - (1 + \alpha - \alpha c_1) \cdot D x \quad 5.33.$$

Dla warunków ustalonych $\left(\frac{dx}{dt} = 0 \right)$ można napisać:

$$\mu = \frac{D x (1 + \alpha - \alpha c_1)}{x + x_A} \quad 5.34.$$

Skoro $\mu \geq 0$, to musi być spełniony warunek 5.35

$$1 + \alpha - \alpha c_1 \geq 0 \quad 5.35.$$

Dla substratu równanie bilansu ma następującą postać:

$$V \frac{ds}{dt} = Qs_0 + \alpha Qs - V \frac{\mu}{Y} (x + x_A) - (1 + \alpha) Q \cdot s \quad : V \quad 5.36.$$

$$\frac{ds}{dt} = D (s_0 - s) - \frac{\mu}{Y} (x + x_A) \quad 5.37.$$

Dla warunków ustalonych $\left(\frac{ds}{dt} = 0 \right)$ można napisać:

$$x = \frac{YD (s_0 - s)}{\mu} - x_A \quad 5.38.$$

Wstawiając za μ postać ze wzoru 5.34 otrzymujemy:

$$x = \frac{Y (s_0 - s)}{1 + \alpha - \alpha c_1} \quad 5.39.$$

Wstawiając w równaniu 5.37 za x postać z równania 5.39 otrzymujemy:

$$\frac{ds}{dt} = D (s_0 - s) - \mu \left(\frac{x_A}{Y} + \frac{s_0 - s}{1 + \alpha - \alpha c_1} \right) \quad 5.40.$$

Podstawiając za Y postać z równania 4.12 otrzymujemy

$$\frac{ds}{dt} = D (s_0 - s) - \mu \left(\frac{x_A}{Y_{EG}} + \frac{s_0 - s}{1 + \alpha - \alpha c_1} \right) - m x_A \quad 5.41.$$

Podstawiając za μ postać ze wzoru 4.22 otrzymujemy:

$$\frac{ds}{dt} = D (s_0 - s) - \frac{\mu_m \cdot s}{K_s + s + \frac{s^2}{K_i}} \left(\frac{x_A}{Y_{EG}} + \frac{s_0 - s}{1 + \alpha - \alpha c_1} \right) - m x_A \quad 5.42.$$

Wprowadzając oznaczenia takie jak w punkcie 5.1 dla reaktora o przepływie tłokowym, otrzymujemy:

$$\frac{d\bar{s}}{dT} = \frac{1}{T} (\bar{s}_0 - \bar{s}) - \left[\frac{\bar{s} \left(\bar{x}_A + \frac{\bar{s}_0 - \bar{s}}{1 + \alpha - \alpha c_1} \right)}{1 + \bar{s} + k \cdot \bar{s}^2} + c \bar{x}_A \right] \quad 5.43.$$

gdzie:

$$T = \mu_m \cdot t = \frac{\mu_m}{D}$$

Dla warunków ustalonych $\left(\frac{d\bar{s}}{dT} = 0 \right)$ rozwiązaniem równania 5.43 jest przecięcie krzywych SD i SU. Symbol "SD" wyraża szybkość dostarczania substratu:

$$SD = \frac{1}{T} (\bar{s}_0 - \bar{s})$$

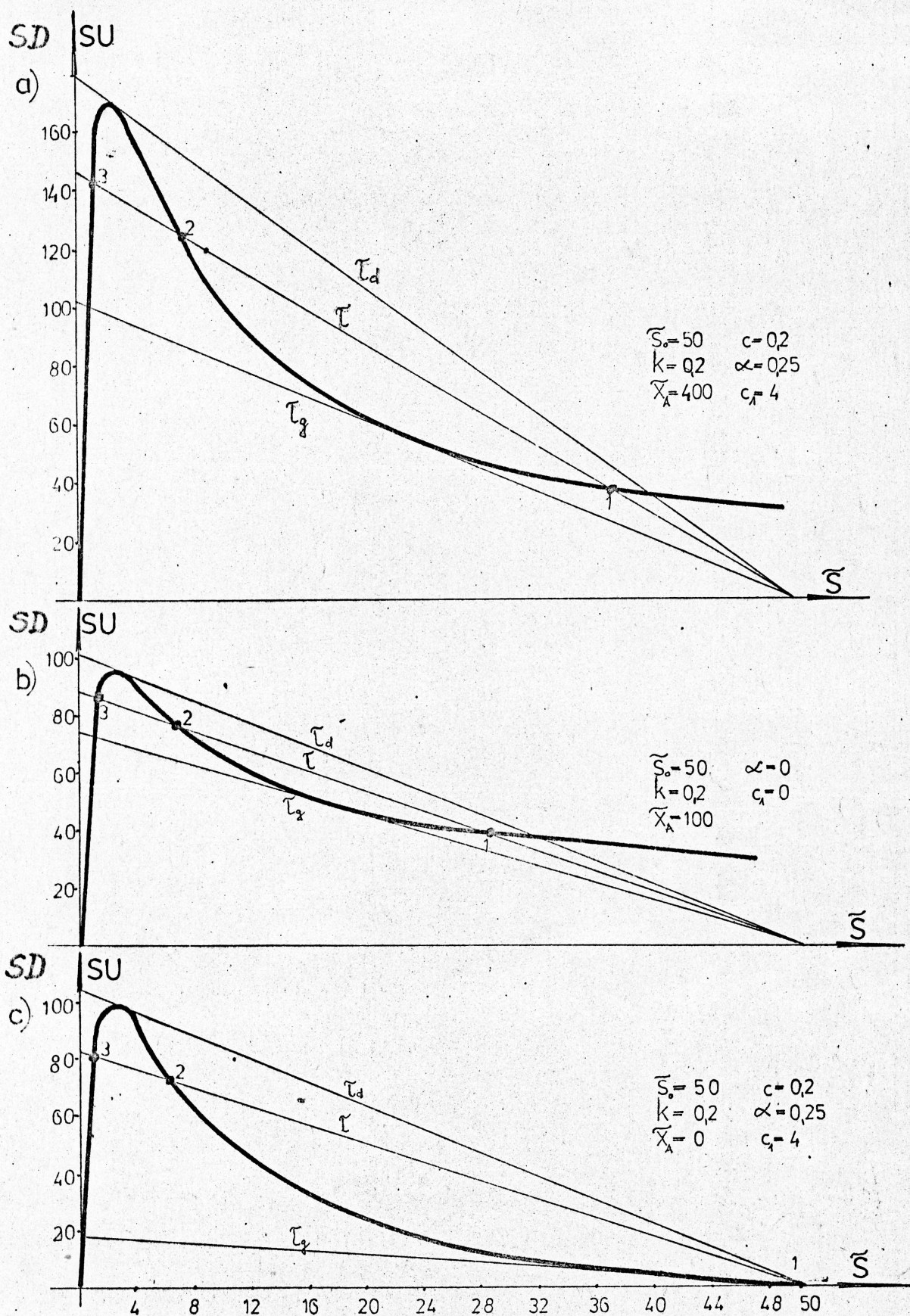
Symbol "SU" oznacza szybkość utylizacji substratu:

$$SU = \frac{\bar{s} \left(\bar{x}_A + \frac{\bar{s}_0 - \bar{s}}{1 + \alpha - \alpha c_1} \right)}{1 + \bar{s} + k \cdot \bar{s}^2} + c \bar{x}_A$$

Zatem:

$$\frac{d\bar{s}}{dT} = SD - SU \quad 5.44.$$

Korzystając ze znajomości przebiegu zmienności funkcji SU i SD [29], na rys. 8 pokazano kształty ich wykresów.



RYŚ. 8. ZALEŻNOŚĆ SU I SD OD STĘŻENIA SUBSTRATU ($\tilde{S}$)

Jak widać z rys. 8 a i b, krzywe SU i SD mogą mieć zero, jeden, dwa lub trzy punkty wspólne w dodatnim zakresie wartości s . Tym punktem przecięcia odpowiadają rozwiązania równania 5.43.

Łatwo zauważyć, że powyżej pewnego czasu przetrzymania (T_g) i poniżej pewnego czasu przetrzymania (T_d), możliwy jest tylko jeden punkt przecięcia, a zatem jedno rozwiązanie równania 5.43.

W zakresie czasów przetrzymania (T) spełniających warunek 5.45 występują trzy różne rozwiązania

$$T_d < T < T_g \quad 5.45.$$

Warunki ustalone w reaktorze odpowiadające rozwiązaniom 1 i 2 /Rys. 8/ są stabilne, natomiast odpowiadające rozwiązaniu 2 są niestabilne.

Jeśli w warunkach ustalonych w punkcie 2 nastąpi zakłócenie wywołujące chwilowy wzrost stężenia substratu w reaktorze, to nastąpi wzrost wartości SU i spadek wartości SD /tzn. $SU > SD$ - rys. 8/. Wynika stąd, że $\frac{d\bar{s}}{dt} < 0$, czyli w reaktorze nastąpi zmniejszenie stężenia substratu aż do ponownego osiągnięcia warunków ustalonych w punkcie 2.

W przypadku gdy zakłócenie wywoła chwilowy spadek stężenia substratu w reaktorze, to powstanie taki stan, że $SU < SD$, czyli $\frac{d\bar{s}}{dt} > 0$, a więc w reaktorze nastąpi zwiększenie stężenia substratu aż do osiągnięcia warunków ustalonych w punkcie 2.

Analogicznie wygląda sprawa w punkcie 1, w którym także następuje samoregulacja reaktora.

W punkcie 2 chwilowy wzrost stężenia substratu w reak-

torze powoduje, że $S_U < S_D$, czyli $\frac{d\bar{s}}{dT} > 0$.

Oznacza to, że następuje wtedy ciągły wzrost stężenia substratu w reaktorze, aż do osiągnięcia stabilnych warunków ustalonych w punkcie 1.

Gdy zakłócenie wywołuje spadek stężenia substratu w reaktorze, to $S_U > S_D$, czyli $\frac{d\bar{s}}{dT} < 0$. Oznacza to, że następuje wtedy ciągły spadek stężenia ($\bar{s}$) w reaktorze, aż do osiągnięcia stabilnych warunków ustalonych w punkcie 2.

Uogólniając można powiedzieć, że jeżeli spełniony jest warunek 5.46, to przy stężeniu substratu $\bar{s}_n$ w reaktorze

$$\left. \frac{d(S_U)}{dT} \right|_{\bar{s}_n} > \left. \frac{d(S_D)}{dT} \right|_{\bar{s}_n} \quad 5.46.$$

gdzie:

$\bar{s}_n$ = stężenie substratu w reaktorze w warunkach ustalonych

istnieją stabilne warunki ustalone. Gdy warunek 5.46 nie jest spełniony /a jest tak w punkcie 2/, to warunki ustalone są nie stabilne i w praktyce nieosiągalne.

Analizując wykres c na rys. 8 łatwo zauważyć, że dla $\bar{x}_A = 0$ rozwiązanie 1 jest trywialne, gdyż jest ono równoznaczne z wypłukaniem biomasy z reaktora i zerowym stopniem rozkładu substratu.

Dla przypadków kiedy $\bar{x}_A > 0$, rozwiązanie 1 nie jest trywialne. Oznacza to, że w przypadku braku w reaktorze biomasy unieruchomionej na nośniku, dla czasów przetrzymania $T < T_d$, występuje wypłukanie biomasy z komory i całkowity zanik

rozkładu substratu. Dzieje się tak niezależnie od stopnia recyrkulacji osadu (α) i jego zagęszczenia (c_1).

W praktyce oczyszczania ścieków oznacza to, że gdy z jakichś powodów nastąpi okresowe zmniejszenie czasu przetrzymania poniżej wartości T_d , to może nastąpić wypłukanie osadu czynnego z komory napowietrzania i zanik rozkładu substratu. W takiej sytuacji ponowne zwiększenie czasu przetrzymania nie spowoduje szybkiego odzyskania zdolności oczyszczania ścieków, gdyż należy uprzednio wyhodować odpowiednią ilość biomasy /a to jest proces długotrwały/.

W przypadku gdy w reaktorze znajduje się znaczna ilość biomasy unieruchomionej na nośniku $\bar{x}_A \gg 0$, zmniejszenie czasu przetrzymania poniżej T_d , spowoduje znaczny spadek stopnia oczyszczania /jednakże nie do zera, jak w przypadku gdy $\bar{x}_A = 0$ /. Nie wystąpi tutaj jednak zjawisko wypłukania biomasy z reaktora. Dlatego powrót do normalnych warunków pracy $/T > T_d/$ pozwoli na szybkie odzyskanie wysokiego stopnia oczyszczania /odpada konieczność hodowania dużej ilości biomasy/. Jest tak nawet wtedy, gdy nie stosuje się recyrkulacji biomasy $/\alpha = 0/$.

Daje to podstawy do stwierdzenia, że można zrezygnować z recyrkulacji biomasy /a więc uniknąć konieczności budowy osadnika wtórnego o dużej objętości/.

Unieruchomienie na nośniku znacznej ilości biomasy $\bar{x}_A \gg 0$ zapewni wysoki stopień oczyszczania.

Zatrzymanie nośnika z zaadsorbowanymi mikroorganizmami wymaga bardzo niewielkiego osadnika, ze względu na dużą szybkość sedymentacji nośnika.

Powyższe przypuszczenia zweryfikowano eksperymentalnie. Wyniki badań omówiono w części doświadczalnej niniejszej pracy.

Na rys. 9 przedstawiono zależność stężenia substratu ($\bar{s}$) od czasu przetrzymania (T) w warunkach ustalonych.

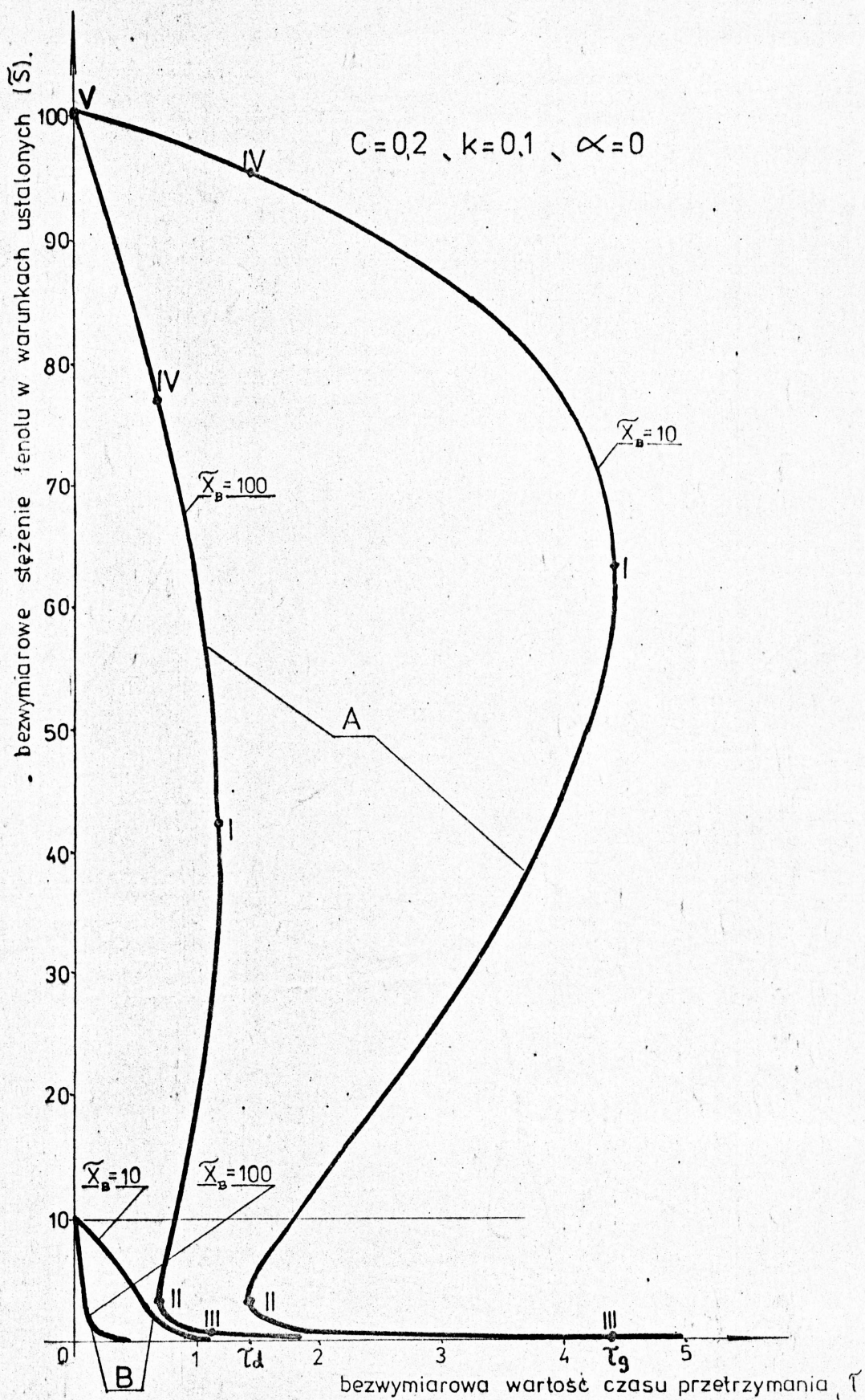
Jak widać z wykresu A, w przedziale czasów przetrzymania zawartych między punktami I i II istnieje wielokrotność warunków ustalonych /rozwiązania odpowiadające odcinkowi I-II krzywej są niestabilne - odpowiadają one rozwiązaniom w punkcie 2 na rys. 8/. Zmniejszenie czasu przetrzymania od wartości większych niż T_g do wartości T_d powoduje ciągły wzrost stężenia substratu ($\bar{s}$) w reaktorze aż do osiągnięcia punktu II. Dalsze zmniejszanie czasu przetrzymania powoduje nagły przeskok do punktu IV i związany z tym nagły spadek sprawności reaktora.

Zmniejszenie czasu przetrzymania do zera powoduje ciągły wzrost stężenia ($\bar{s}$), aż do osiągnięcia wartości $\bar{s}_0$ w punkcie V.

Wychodząc z punktu V, zwiększanie czasu przetrzymania do T_g powoduje ciągły spadek stężenia ($\bar{s}$), aż do osiągnięcia punktu I. Dalszy wzrost czasu przetrzymania powoduje nagły skok do punktu III, połączony ze wzrostem sprawności reaktora.

Z powyższych rozważań wynika, że gdy reaktor pracuje przy czasie przetrzymania T_1 bliskim T_d , to wzrost natężenia dopływu roztworu substratu /w praktyce nie do uniknięcia/, który spowoduje zmniejszenie czasu przetrzymania do wartości mniejszych niż T_d , będzie przyczyną nagłego i trwałego pogorszenia się sprawności reaktora.

Powrót do poprzedniej sprawności nie będzie możliwy po zwiększeniu czasu przetrzymania do wartości T_1 . Aby powrócić do



RYS.9 ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA SUBSTRATU ($\tilde{S}$) W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU PRZETRZYMANIA (τ).

poprzedniej sprawności należałoby zwiększyć czas przetrzymania do wartości wyższych niż T_g i po osiągnięciu warunków ustalonych zmniejszyć go do T_1 .

Operacja taka jest w praktyce często niemożliwa bez spuszczenia znacznej ilości ścieków do odbiornika, z pominięciem oczyszczania biologicznego.

Ażeby zapobiec takim "niespodziankom" w praktyce eksploatacyjnej należy pracować przy odpowiednio zwiększonych czasach przetrzymania T . Oznacza to jednak, że należy zwiększyć objętość reaktora, a więc ponieść wyższe nakłady inwestycyjne.

Jest to wystarczający powód, żeby zastanowić się nad następującym problemem: jaki warunek muszą spełniać parametry procesu $s_0, x_A, u_m, K_S, K_I, m, Y_{EG}, d, c_1$, aby nie istniała wielokrotność warunków ustalonych i związane z tym, omówione wyżej niedogodności?

Stawiając problem inaczej, dla jednej kombinacji parametrów $s_0, x_A, u_m, K_S, K_I, m, Y_{EG}, \alpha, c_1$ krzywa zależności $\bar{s} = f(T)$ ma kształt podobny do przedstawionego na wykresie B /Rys. 9/.

Jak widać z rys. 8 brzegami przedziału wartości T , poza którym nie istnieje wielokrotność warunków ustalonych, są wartości T_d i T_g .

Dla $T = T_d$ i $T = T_g$ spełnią się zależności 5.47 i 5.48

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(SU)}{d\bar{s}} = \frac{d(SD)}{d\bar{s}} \\ SU = SD \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 5.47. \\ 5.48. \end{array}$$

z których pierwsza oznacza, że nachylenia krzywych SU i SD są równe, a druga, że krzywe mają punkt wspólny, będący pierwiastkiem równania 5.43 w warunkach ustalonych.

Rozpisując powyższe zależności otrzymujemy:

$$\frac{1}{1+\alpha-\alpha c_1} \cdot \left(\frac{[\bar{x}_A (1+\alpha-\alpha c_1) + \bar{s}_0 - 2\bar{s}] (1+\bar{s}+k\bar{s}^2)}{(1+\bar{s}+k\bar{s}^2)^2} - \frac{[\bar{x}_A (1+\alpha-\alpha c_1) + \bar{s}_0 - \bar{s}] (\bar{s}+2k\bar{s}^2)}{(1+\bar{s}+k\bar{s}^2)^2} \right) = -\frac{1}{T} \quad 5.49.$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\bar{s} \left[\bar{x}_A + \frac{\bar{s}_0 - \bar{s}}{1+\alpha-\alpha c_1} \right]}{(1+\bar{s}+k\bar{s}^2) (\bar{s}_0 - \bar{s})} + \frac{c\bar{x}_A}{\bar{s}_0 - \bar{s}} \quad 5.50.$$

Podstawiając za $\frac{1}{T}$ we wzorze 5.47 postać z 5.48 i porządkując otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \bar{x}_A (1+\alpha-\alpha c_1) &= \\ &= \frac{(\bar{s}_0 - \bar{s})^2 (k\bar{s}^2 - 1)}{2k\bar{s}^3 + \bar{s}^2 (1 - k\bar{s}_0) + \bar{s}_0 + c (1 + \bar{s} + k\bar{s}^2)^2} \end{aligned} \quad 5.51.$$

Podstawiając:

$$\bar{x}_B = \bar{x}_A (1+\alpha-\alpha c_1)$$

otrzymujemy:

$$\bar{x}_B = \frac{(\bar{s}_0 - \bar{s})^2 (k\bar{s}^2 - 1)}{2k\bar{s}^3 + \bar{s}^2 (1 - k\bar{s}_0) + \bar{s}_0 + c (1 + \bar{s} + k\bar{s}^2)^2} \quad 5.52.$$

Wracając do postawionego problemu można powiedzieć, że jeżeli dla $\bar{x}_B \geq 0$ równanie 5.52 nie ma żadnego rzeczywistego pierwiastka w zakresie wartości $s \in [0, \bar{s}_0]$, to dla całego zakresu $T \in (0, +\infty)$ nie występuje wielokrotność warunków ustalonych.

Jeżeli równanie 5.52 ma pierwiastki /może ich być dwa lub jeden podwójny/, to podstawiając ich wartości do równania 5.50 otrzymamy wartości T_d i T_g , stanowiące brzozy przedziału, poza którym wielokrotność warunków ustalonych nie występuje.

Jaka jest minimalna wartość $\bar{x}_B$, przy określonych wartościach $\bar{s}_0, k, c$, która zapewnia jednokrotność warunków ustalonych /a więc brak pierwiastków równania 5.52 w zakresie $[0, \bar{s}_0]$ / ?

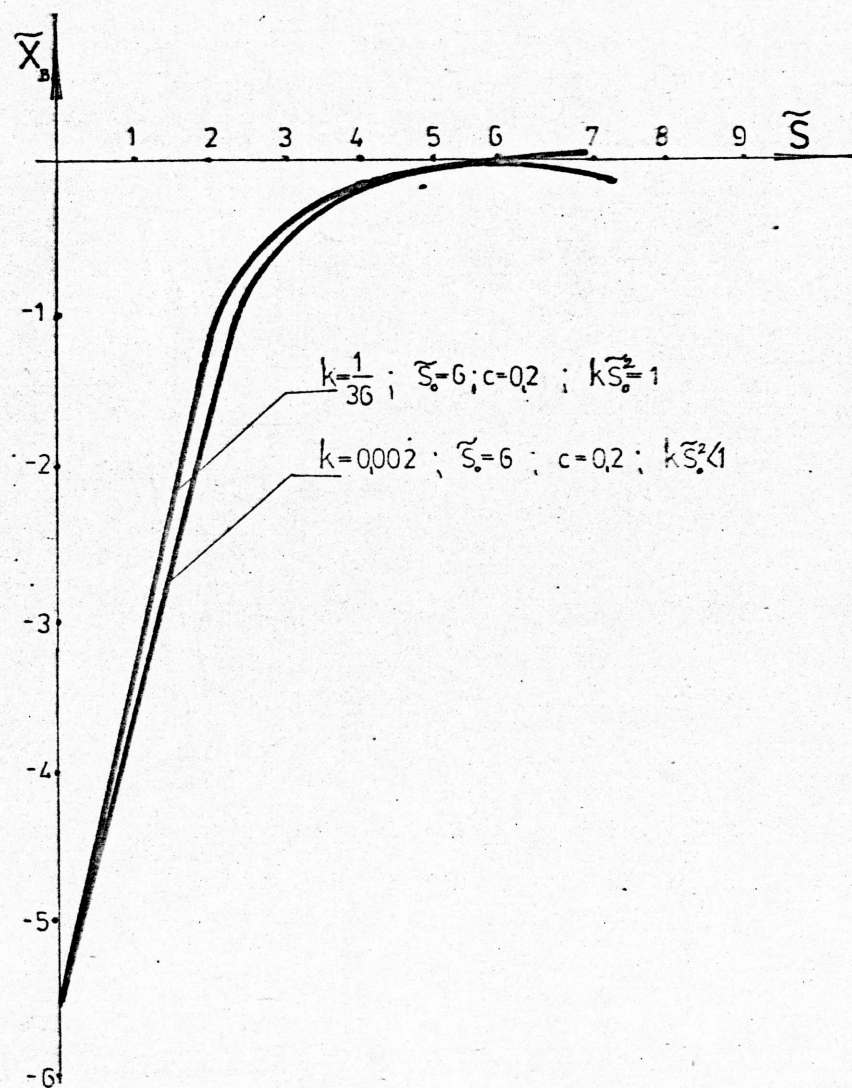
$\bar{x}_B$ może teoretycznie przyjmować wartości od zera do nieskończoności.

Jeżeli żądamy, żeby tą minimalną wartością było $\bar{x}_B = 0$, to równanie 5.52 przyjmuje postać:

$$(\bar{s}_0 - \bar{s})^2 (k\bar{s}^2 - 1) = 0 \quad 5.53.$$

Korzystając z tego warunku można wykazać [29], że w przypadku, w którym $k\bar{s}_0^2 \leq 1$, równanie 5.53 ma tylko jeden rzeczywisty dodatni pierwiastek z przedziału $[0, \bar{s}_0]$; $\bar{s} = \bar{s}_0$. Wstawiając tę wartość do 5.50 otrzymamy $T_d = T_g = 0$. Oznacza to, że dla wszystkich, mających fizyczny sens czasów przetrzymania wielokrotność warunków ustalonych nie występuje. Na rys. 10 przedstawiono wykresy obrazujące powyższy przypadek.

Intuicyjnie można sądzić, że dla skończonych wartości $\bar{s}_0$



RYŚ.10. ZALEŻNOŚĆ $\bar{X}_B = f(\tilde{S})$ DLA PRZYPADKU $k\tilde{S}_0^2 < 1$

wystarczy tylko dobrać odpowiednio dużą wartość $\bar{x}_B$, żeby zapewnić jednokrotność warunków ustalonych. Aby udowodnić czy rzeczywiście tak jest, sprawdźmy czy możliwa jest wielokrotność warunków ustalonych dla $\bar{x}_B = +\infty$. Jeżeli tak, to powyższe przypuszczenie jest nieprawdziwe, jeżeli nie, to może być ono prawdziwe.

$x_B = +\infty$ wtedy, gdy mianownik prawej strony równania 5.51 równa się zero. Wtedy funkcja 5.51 jest nieciągła, a jej wartość w punktach nieciągłości dąży do $+\infty$ i $-\infty$.

Na rys. 11 przedstawiono wykres obrazujący powyższy przypadek.

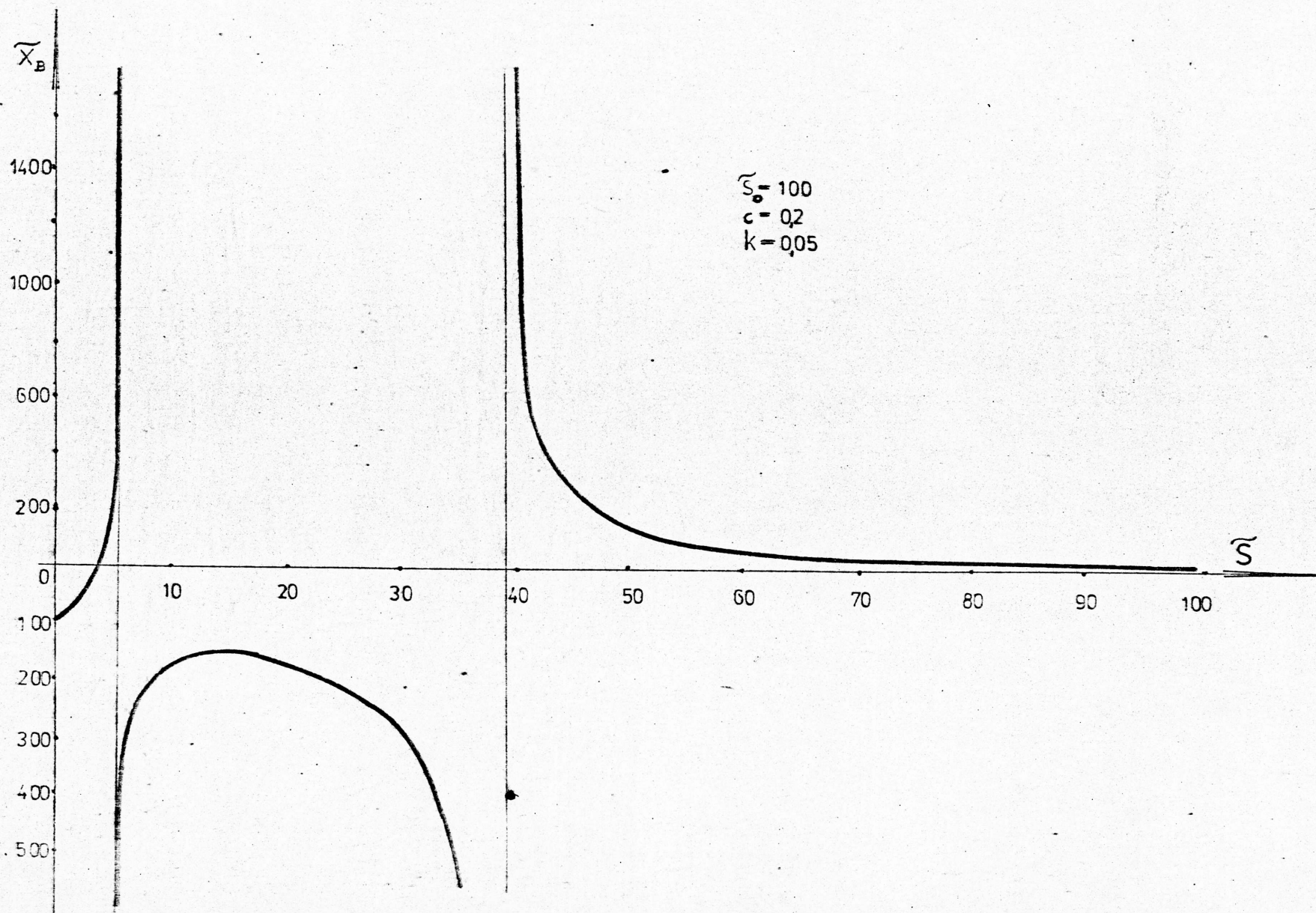
Łatwo zauważyć, że w takim przypadku nawet dla $\bar{x}_B = +\infty$ istnieje rozwiązanie równania 5.51, a więc wielokrotność warunków ustalonych.

Z powyższego wynika, że problemu wielokrotności warunków ustalonych nie można zawsze rozwiązać tylko przez zwiększenie wartości $\bar{x}_B$. W takich przypadkach, aby problem ten rozwiązać, należy oprócz tego stosować zmniejszenie stężenia substratu w dopływie ($\bar{s}_0$), przez rozcieńczenie wodą lub ściekami nie zawierającymi substratu inhibitującego wzrost.

Teoretycznie należy wartość $\bar{s}_0$ tak zmniejszyć, aby mianownik prawej strony równania 5.51 nie zerował się w przedziale $[0, \bar{s}_0]$.

Można wykazać, że jeżeli spełniony jest warunek 5.54, to niezależnie od wartości $\bar{x}_B$ występuje wielokrotność warunków ustalonych.

$$W = ok^2 (\bar{s}^*)^4 + 2k(1+c)(\bar{s}^*)^3 + (1+c+2kc-k\bar{s}_0)(\bar{s}^*)^2 + 2c\bar{s}^* + \bar{s}_0 + c \leq 0 \quad 5.54.$$



RYS.11. ZALEZNOSC $\bar{X}_B = f(\bar{S})$ DLA PRZYPADKU KIEDY FUNKCJA 2.52 JEST NIECIAGŁA

gdzie: $\bar{s}^{if}$ jest wyrażeniem opisanym równaniem 5.55.

$$\bar{s}^{if} = \frac{1}{ck} \sqrt{3(1+c)^2 - 2(1+c+2kc - k\bar{s}_0)c} \cdot$$

$$\cos \frac{\arccos \frac{3\sqrt{3}[(1+c)^3 - (1+c+2kc - k\bar{s}_0)(1+c)c + 2c^3k]}{-\sqrt{[3(1+c) - 2(1+c+2kc - k\bar{s}_0)]^3}}}{3} +$$

$$+ \frac{1+c}{2kc} \quad 5.55.$$

Z uwagi na obszerność wyprowadzeń teoretycznych w pracy tej nie zamieszczono ich. Ograniczono się do przedstawienia końcowych wyników, co wydaje się czynić pracę bardziej komunikatywną. Kompletnie wyprowadzenia zebrano w osobnej publikacji, która w spisie literatury niniejszej pracy figuruje jako pozycja [29].

Rozwiązując równanie 5.54 ze względu na $\bar{s}_0$ dla różnych wartości k i c otrzymamy pierwiastki, które rozgraniczają przedział wartości $\bar{s}_0$. Można wykazać [29], że dla wartości $\bar{s}_0$ mniejszych od pierwiastka równania 5.54 wielokrotność warunków ustalonych nie występuje dla $\bar{x}_B = +\infty$. Oznacza to, że można znaleźć skończoną wartość $\bar{x}_B$, która zapewni jednokrotność warunków ustalonych przy określonych wartościach k oraz c .

Dla wartości $\bar{s}_0$ większych od pierwiastka równania 5.54, wielokrotność warunków ustalonych występuje zawsze /oczywiście dla tych wartości k i c , dla których rozwiązywano równanie 5.54/.

W przypadku gdy $c = 0$ /jest to przypadek czysto teoretyczny/, gwarancję jednokrotności warunków ustalonych dla $\bar{x}_B = +\infty$ daje spełnienie zależności 5.56 29

$$(1 - k\bar{s}_0)^3 + 27k^2\bar{s}_0 > 0 \quad 5.56.$$

Aby określić wartość $\bar{x}_B$ ($0 < \bar{x}_B < +\infty$) gwarantującą jednokrotność warunków ustalonych, należy policzyć wartość wyrażenia 5.52 w punkcie $\bar{s}$, w którym występuje maksimum lokalne tego wyrażenia w przedziale $[0, \bar{s}_0]$. Wartość $\bar{s}$, przy której występuje lokalne maksimum funkcji 5.52 jest pierwiastkiem równania 5.57 [29]

$$\begin{aligned} & -\bar{s}^5 k^2 (1+c+k\bar{s}_0 c) - \bar{s}^4 k (1+c+3ck+k\bar{s}_0 c) + \bar{s}^3 k (2+k\bar{s}_0 c-1-4c) + \\ & + \bar{s}^2 k (4c\bar{s}_0 + \bar{s}_0 - 2c) + \bar{s} (c + \bar{s}_0 + \bar{s}_0 c + 2k\bar{s}_0 c) + \bar{s}_0 + \bar{s}_0 c + c = 0 \quad 5.57. \end{aligned}$$

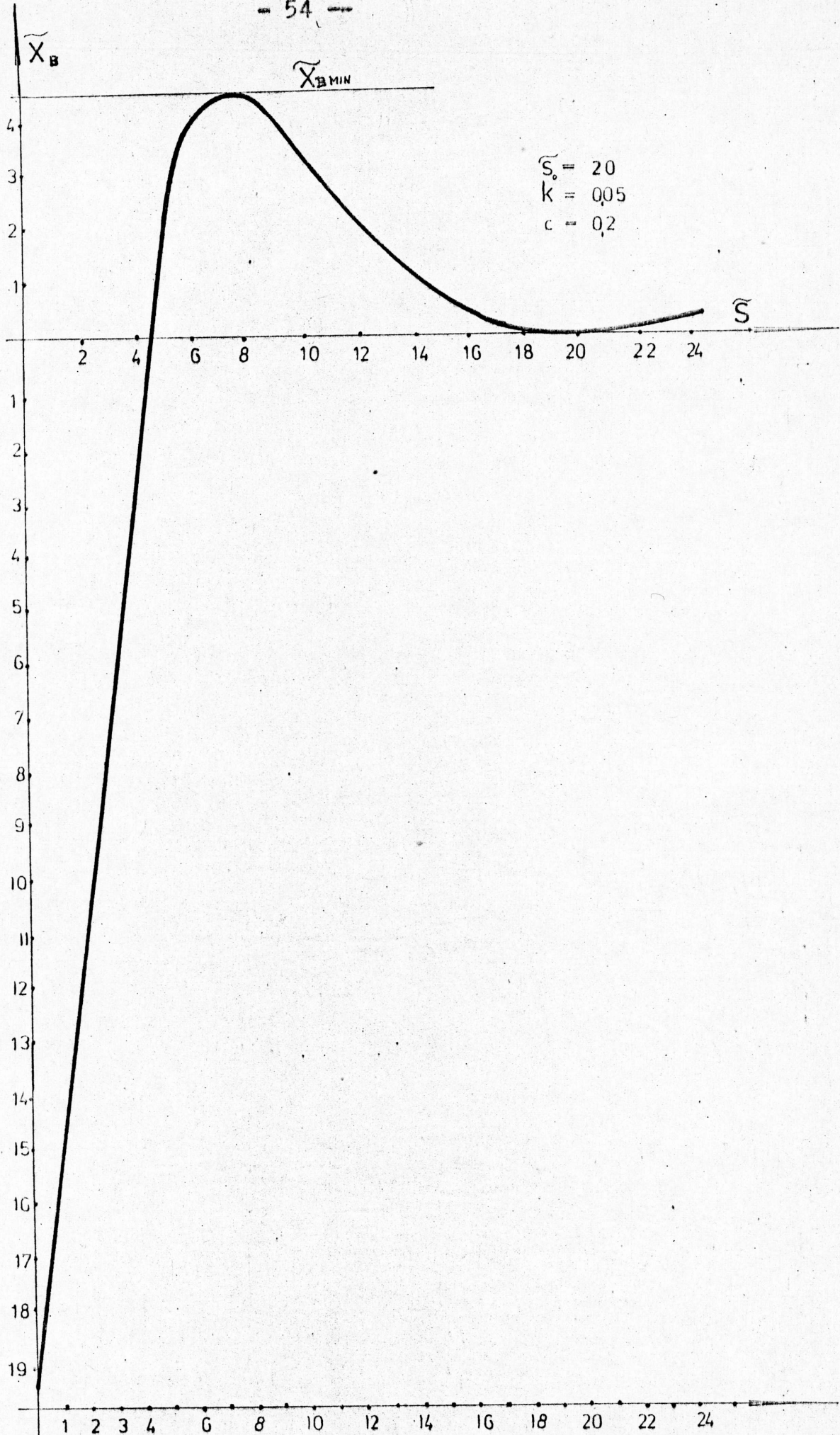
zawartym w przedziale $[0, \bar{s}_0]$. Da się wykazać [29], że występuje tylko jeden taki pierwiastek.

Wstawiając wartości tego pierwiastka do wyrażenia 5.52, możemy obliczyć wartość $\bar{x}_B^{\min}$, powyżej której nie występuje wielokrotność warunków ustalonych /tzn. równanie 5.52 nie ma pierwiastków rzeczywistych w przedziale $[0, \bar{s}_0]$ /.

Wykres obrazujący powyższą zależność przedstawiono na rysunku 12.

Na rys. 13 przedstawiono przykładowo zależność $\bar{s}_0$ od k dla różnych wartości $\bar{x}_B$ przy wartości $c = 0,06$.

Na podstawie wykresów zawartych w tym rysunku łatwo rozstrzygnąć czy w konkretnych warunkach będzie, czy też nie będzie występować wielokrotność warunków ustalonych. Jeżeli punkt c



RYS 12. ZALEŻNOŚĆ $\bar{X}_B = f(\bar{S})$ DLA PRZYPADKU
KIEDY $W > 0$

współrzędnych $k, \bar{S}_0$ leży w rejonie I, to wielokrotność warunków ustalonych występuje niezależnie od wartości $\bar{x}_B$.

Jeżeli ten punkt leży w rejonie III, to wielokrotność warunków ustalonych nie występuje nawet dla $\bar{x}_B = 0$.

Dla punktów leżących w rejonie II obecność lub brak wielokrotności warunków ustalonych zależy od wartości $\bar{x}_B$ tzn., że jeżeli dla określonej wartości $\bar{x}_B$ punkt leży poniżej krzywej odpowiadającej tej wartości, to wielokrotność nie występuje. Gdy leży on powyżej tej krzywej, to wielokrotność warunków ustalonych występuje.

Korzystając z wykresów na rys. 13 można dobrać /jeżeli spełniony jest warunek 5.54 taką wartość $\bar{x}_B$, która zapewni jednokrotność warunków ustalonych.

W przypadku gdy $\alpha = 0$ /brak recyrkulacji biomasy/, to $\bar{x}_B = \bar{x}_A$. Znaczący to, że osiągnięciu stanu jednokrotności warunków ustalonych decyduje wprost ilość biomasy unieruchomionej na nośniku $\bar{x}_A$.

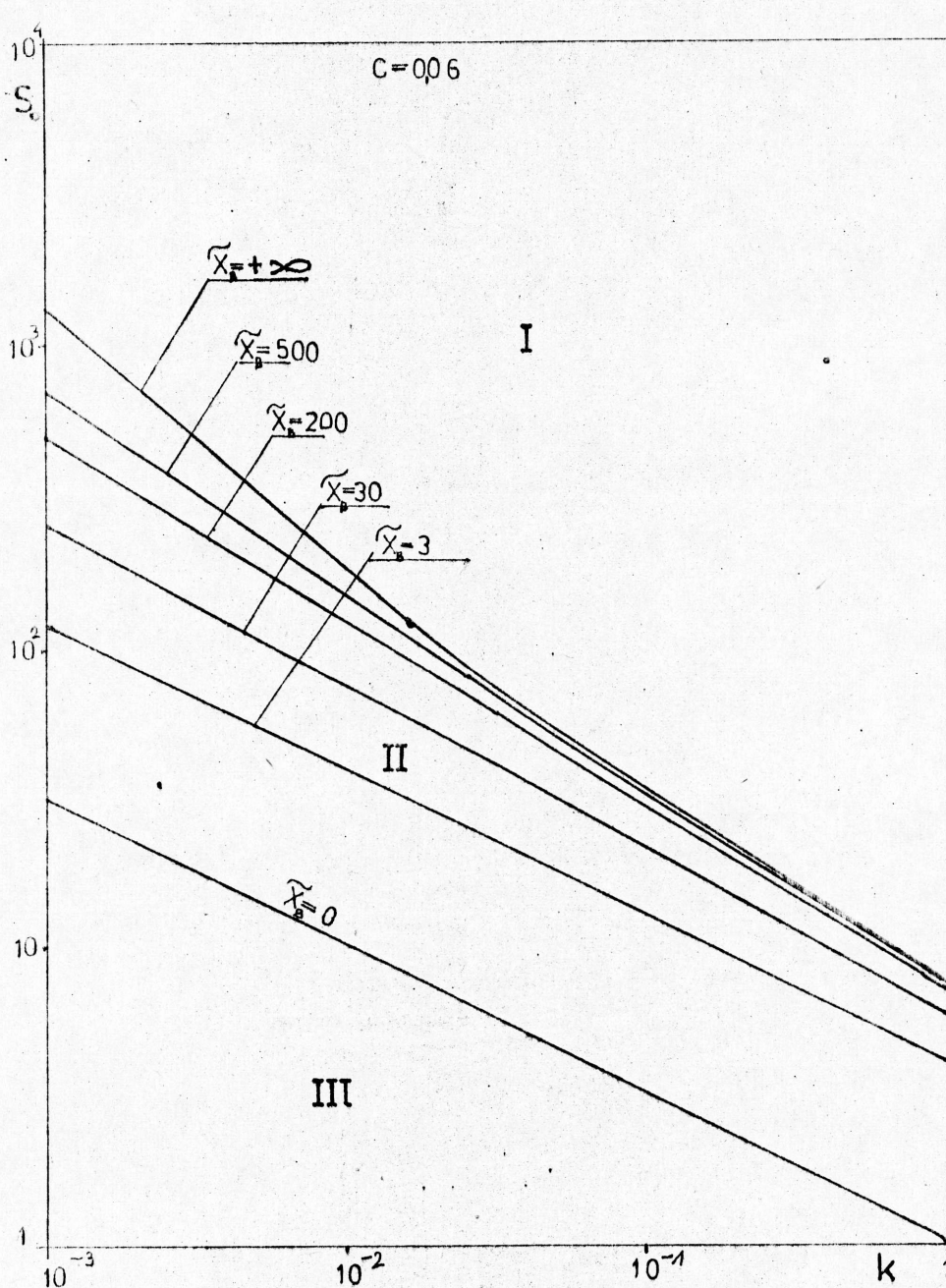
W przypadku gdy $\bar{x}_A = 0$ /proces osadu czynnego/ dla $k\bar{S}_0^2 > 1$, wielokrotność warunków ustalonych występuje niezależnie od intensywności recyrkulacji osadu.

6. Część doświadczalna

6.1. Metodyka oznaczeń analitycznych

W części doświadczalnej stosowano następujące oznaczenia:

- kolorymetryczne oznaczanie fenolu,
- spektrofotometryczne oznaczanie suchej masy mikroorganizmów,
- oznaczanie ilości tlenu pobranego z $K_2Cr_2O_7$ w warunkach opisanych w punkcie 6.1.3.,



RYS.13. PRZEDZIAŁY WYSTĘPOWANIA WIELO-
KROTNOŚCI WARUNKÓW USTALONYCH
W REAKTORZE O CAŁKOWITYM
WYMIESZANIU

-- oznaczanie stężenia tlenu rozpuszczonego.

6.1.1. Oznaczanie fenolu

Zastosowano metodę Ochynskiego [30] , ze względu na jej prostotę zadowalającą dokładność $\pm 5\%$ wystarczająco szeroki zakres, trwałość reagentów, stosowalność przy dość szerokim zakresie pH /od 9 do 10,6/, mały wpływ temperatury na poprawność wyników oraz stabilność uzyskanej barwy w ciągu kilku godzin.

6.1.1.1. Zasada oznaczania

Metoda opiera się na barwnej reakcji 4-aminoantypiryny w obecności utleniacza z fenolami, mającymi pozycje para swobodne lub podstawione przez hologenki, grupy karboksylowe i inne.

Produkt reakcji ma barwę czerwoną.

6.1.1.2. Odczynniki i roztwory

a/ Roztwór 4-aminoantypiryny

Rozpuszcza się 3 g 4-aminoantypiryny cz. lub cz.d.a w 100 ml wody destylowanej, przefiltrować roztwór /jeśli jest mętny/ i przechowywać w chłodnym, ciemnym miejscu.

Roztwór jest stabilny przez ok. 2 tygodnie.

b/ Roztwór nadsiarczanu amonowego

Rozpuszcza się 2 g nadsiarczanu amonowego cz.d.a w 100 ml wody destylowanej. Przechowywać roztwór w chłodnym i ciemnym miejscu. Roztwór jest stabilny przynajmniej przez 2 tygodnie.

c/ Roztwór czteroboranu sodowego

Rozpuszcza się 40 g czteroboranu sodowego cz.d.a w 1 litrze gorącej wody destylowanej, który następnie odstawia się do chłodnego miejsca na całą noc dla wykryształizowania nadmiaru związku. Używać roztwór z górnej części naczynia.

d/ Standardowe roztwory fenolu

Dokładnie odważa się 1 g fenolu cz.d.a, rozpuszcza w 100 ml roztworu czteroboranu sodowego (c), przenosi do kolby 1-litrowej i dopełnia do kreski wodą destylowaną. Przechowuje w chłodnym, ciemnym miejscu. Przez odpowiednie rozcieńczanie roztworu wodą destylowaną, przygotować roztwory o stężeniach od 0,5 do 20 mg/dm³ fenolu. Roztwory te są niestabilne i muszą być używane zaraz po przygotowaniu.

6.1.1.3. Wykonanie oznaczenia

Pobiera się 5 ml badanego roztworu i wlewa do kolby 50 ml, dodaje 10 ml roztworu czteroboranu sodowego (c) i dobrze miesza. Dodaje się 1 ml 4-aminoantypiryny a i ponownie miesza. Przemywa się szyjkę kolbki dodatkowymi 10 ml czteroboranu sodowego (c) i wtedy dodaje 1 ml roztworu nadsiarczanu amonowego (b). Dobrze miesza się i odstawia na 10 minut dla rozwinięcia barwy. Następnie dopełnia się do kreski wodą destylowaną i mierzy absorpcją światła przy długości fali 604 nm, używając kuwet o długości drogi optycznej ok. 5 cm.

Stężenie fenolu odczytuje się z krzywej wzorcowej sporządzonej wcześniej, w sposób podany powyżej, z użyciem wzorcowych roztworów fenolu (d). Krzywą wzorcową należy kontrolować co jakiś

czas.

Uwaga: roztwory, w których oznacza się zawartość fenolu, należy oddzielić od bakterii filtrując je przez filtry membranowe "Synpor 5" lub inne o średnicy porów poniżej 1 μm .

6.1.1.4. Aparatura

Do oznaczania absorpcji światła stosowano spektrofotometr SPEKOL ze wzmacniaczem ZV, z wykorzystaniem przystawki EK5 i kuwet o długości drogi optycznej 5 cm.

6.1.2. Turbidymetryczne oznaczanie suchej masy mikroorganizmów

Ze względu na konieczność częstego oznaczania zawartości suchej masy mikroorganizmów w reaktorach w oparciu o literaturę [1, 31] wybrano metodę turbidymetrycznego oznaczania suchej masy.

6.1.2.1. Zasada oznaczania

Turbidymetryczne oznaczanie zawartości suchej masy mikroorganizmów polega na pomiarze ilości światła, które przeszło przez shomogenizowaną zawiesinę komórek. Natężenie światła, które przechodzi przez zawiesinę jest miarą jej gęstości optycznej. Po sporządzeniu krzywej wzorcowej zależności ekstynkcji od suchej masy /oznaczonej wagowo [32] /, można łatwo i szybko na podstawie pomiaru ekstynkcji otrzymywać stężenie suchej masy w badanej próbce.

6.1.2.2. Wykonanie krzywej wzorcowej

Badaną zawiesinę mikroorganizmów, w ilości dającej możliwość wagowego oznaczania suchej masy [1] /w niniejszej pracy stosowano objętość 100 ml/, przesącza się przez uprzednio

zważony filtr membranowy "Synpor 5" o średnicy porów 0,6 μm . Oznacza się suchą masę sącza z zatrzymanymi mikroorganizmami i z różnicy tej masy i masy samego sącza oblicza się suchą masę mikroorganizmów.

Drugą porcję badanej zawiesiny homogenizuje się i wykonuje z homogenatu takie rozcieńczenia, aby ekstynkcja mieściła się w granicach od 0,1 do 0,7. Dla tak przygotowanych roztworów określa się ekstynkcję przy długości fali 540 nm i sporządza wykres zależności ekstynkcji od suchej masy.

W niniejszej pracy do homogenizacji wykorzystano uniwersalny robot laboratoryjny typ 309. Zawiesinę homogenizowano przez 2 minuty przy napięciu zasilania 200 V.

Ekstynkcję określano przy pomocy spektrofotometru SPEKOL ze wzmacniaczem ZV i przystawką EK5. Stosowano kuwety o długości drogi optycznej 5 cm.

6.1.2.3. Wykonanie oznaczenia

W pobranej próbce zawiesiny oznacza się /po shomogenizowaniu i odpowiednim rozcieńczeniu/ wartość ekstynkcji. Na podstawie ekstynkcji odczytuje się z krzywej wzorcowej stężenie suchej masy.

6.1.3. Oznaczanie ilości tlenu pobranego "na zimno" z

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /tzw. ChZT "na zimno"/

Stwierdzono, że ilość tlenu pobieranego przez fenol oraz produkty jego biochemicznego rozkładu z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w warunkach oznaczania ChZT [32] /a więc na gorąco/, jak i w warunkach mniej drastycznych /tzn. bez gotowania/ były zbliżone. Stwierdzono to na podstawie jednocześnie przeprowadzanych oznaczeń dla prób

pobieranych z hodowli statycznej /mikroorganizmów rosnących na fenolu/ po różnych okresach czasu. Przed rozpoczęciem hodowli stężenie fenolu wynosiło 400 mg/dm^3 . Wyniki przedstawiono w tabeli 1. i na rys. 14

Tabela 1.

ChZT "na gorąco $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	900	783	627	530	320	201	45
ChZT "na zimno $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	895	787	615	515	301	201	47

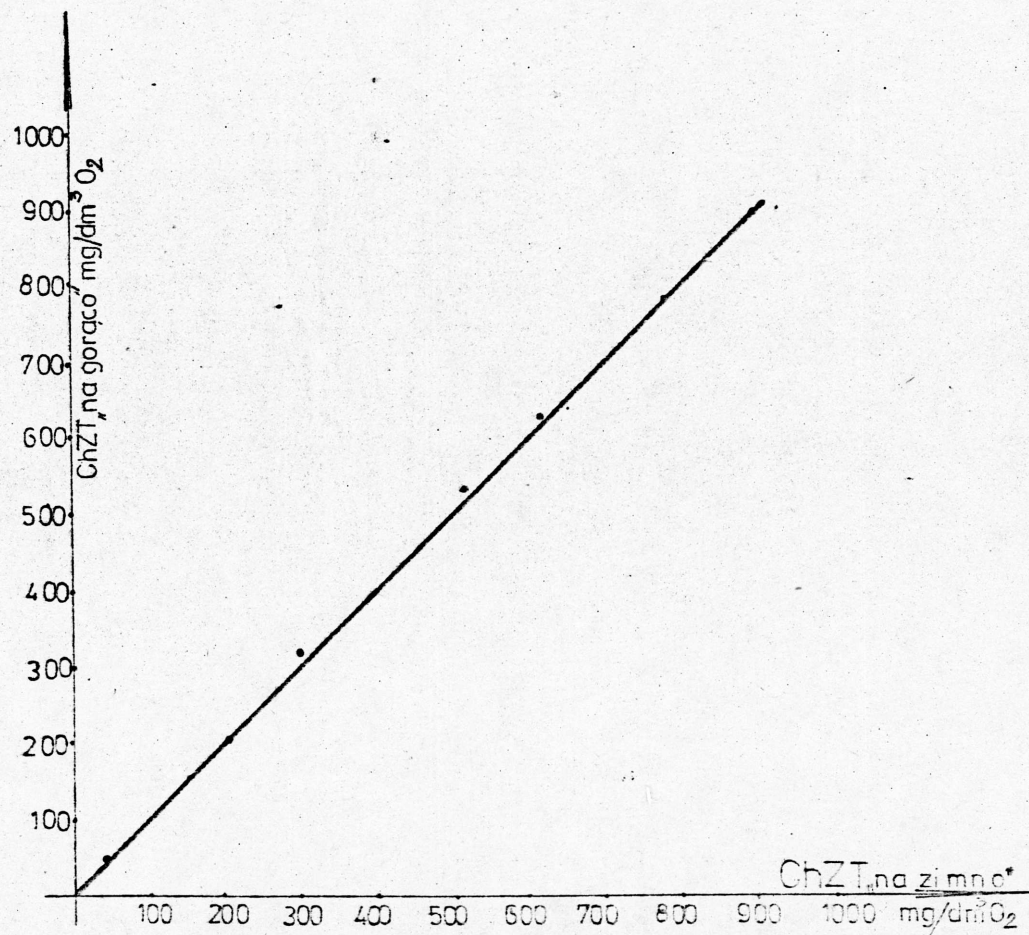
Z powodu bardzo zbliżonych wartości uzyskanych dwoma metodami wybrano metodę mniej pracochłonną, tzn. przyjęto jako zadowalający wskaźnik tlenowy ilość tlenu pobranego z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w warunkach oznaczenia ChZT [32], lecz z pominięciem operacji gotowania, którą zastąpiono dwugodzinnym stanem próby w temperaturze pokojowej /tzw. ChZT "na zimno"/.

6.2. Opis i zasada działania aparatury

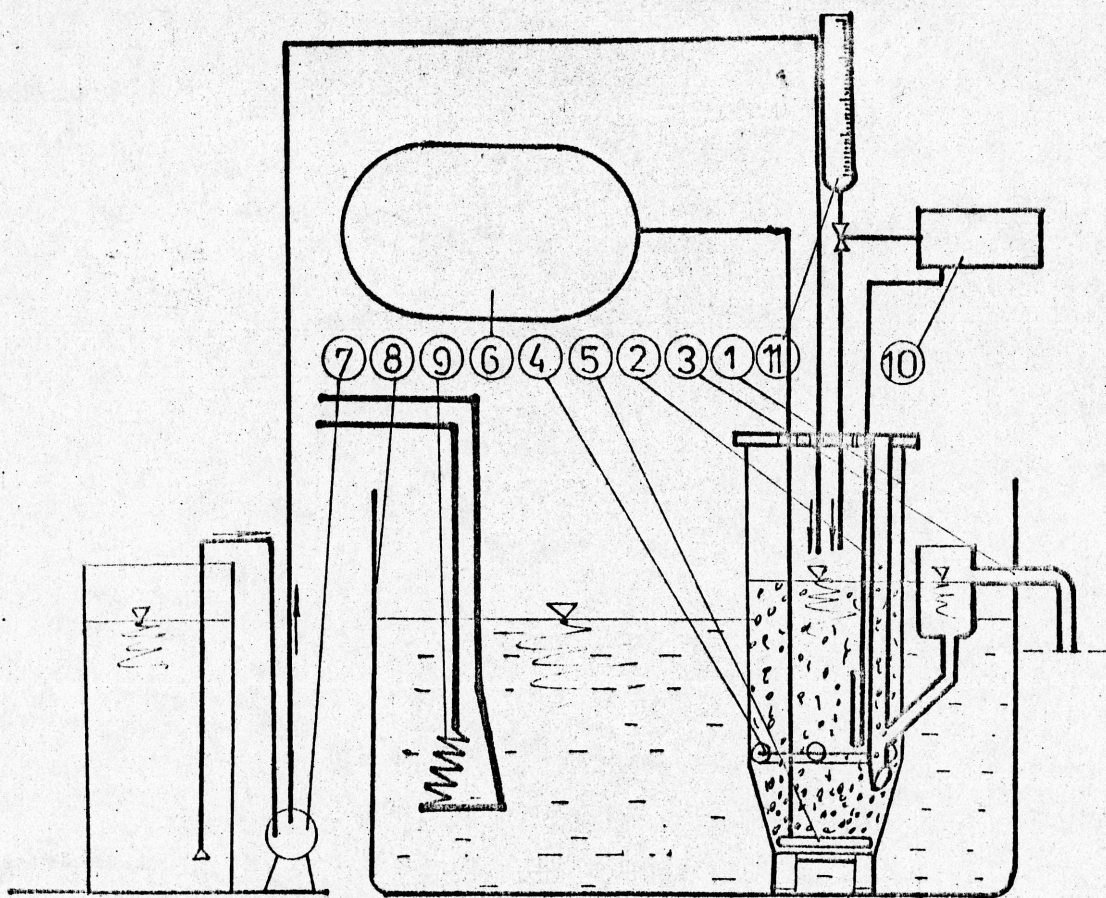
6.2.1. Aparatura do badania biodegradacji fenolu w warunkach dynamicznych

6.2.1.1. Opis aparatury

Aparatura /Rys. 15/ składa się z dwóch komór (1) /porównawczej i doświadczalnej/ o objętości około $1,5 \text{ dm}^3$, wykonywanych ze szkła organicznego z wbudowaną rurą osadową (2) zakończoną króćcem odpływowym (3). Objętość osadnika (2) wynosi około $0,06 \text{ dm}^3$, a przekrój poprzeczny ok. 40 cm^2 . Ponadto każda komora zaopatrzona jest w urządzenia do napowietrzania



RYS 14 ZALEŻNOŚĆ ChZT_h na goraco^h od ChZT_z na zimno^h



RYŚ. 15. SCHEMAT APARATURY DO BADANIA
BIODEGRADACJI FENOLU W WARUN-
KACH DYNAMICZNYCH

- 1 KOMORA NAPOWIETRZANIA
- 2 OSADNIK
- 3 ODPLYW
- 4 FILTRÓŚ ZE SPIECZONEGO PMM
- 5 RURA PERFOROWANA Z PCV
- 6 SPRĘŻARKA
- 7 POMPA DAWKUJĄCA
- 8 ŁAŻNIA WODNA
- 9 TERMOSTAT
- 10 pH - STAT
- 11 BIURETA Z NaOH

drobnopełcherzykowego wykonane w postaci filtrów (4) ze spieczonego polimetakrylanu metylu oraz z urządzeń do napowietrzania grubopełcherzykowego wykonanych z perforowanej rurki winidurowej (5) . Rolą napowietrzania grubopełcherzykowego jest utrzymywanie nośnika w zawieszeniu. Sprężone powietrze podawane jest sprężarką (6) typu WAN. Roztwór substratu podawany jest pompą dawującą (7) typu UNIPAN-335A. Odpływ odbywa się poprzez osadnik, w którym następuje oddzielenie nośnika z unieruchomionymi mikroorganizmami od ścieków oczyszczonych, które odprowadzane są króćcem (3) . Całość umieszczono w łaźni wodnej (8) , która wraz z termostatem zanurzeniowym (9) typu MLW służy do utrzymywania stałej temperatury $/293 \pm 0,5 \text{ K}/$. Automatyczny titrometr (10) typu "Radelskis" OP-506 służy do utrzymywania odczynu w komorze na stałym poziomie $/\text{pH } 6,8 \pm 0,1/$. Biuretę titrometru (11) napełniano 2nNaOH .

6.2.12. Sposób postępowania

Do badań użyto roztworu fenolu i soli mineralnych o składzie przedstawionym w tabeli 2. [16] .

Tabela 2.

Skład roztworu substratu

Składnik	mg/1000 mg fenolu
fenol	1000
siarczan amonowy $/\text{NH}_4/2\text{SO}_4$	500
siarczan magnezowy $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
chlorek żelazowy $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5
chlorek wapniowy $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60
chlorek sodowy NaCl	50
fosforan potasowy jednozasadowy KH_2PO_4	500
fosforan potasowy dwuzasadowy K_2HPO_4	1000
woda destylowana uzupełnić do żądanej objętości	-

Komory reaktora wypełniono roztworem substratu /fenolu/ o stężeniu 50 mg/dm^3 i dodano do każdej anionit silnie zasadowy typu Wofatit SBW o frakcji około $0,35 \text{ mm}$, w ilości równej 40% objętości komory. Następnie komory zaszczipiono osadem czynnym z oczyszczalni ścieków miejskich w Cierniach k/Wałbrzycha w ilości $2,5 \text{ g s.m.}$ Zawartość komory napowietrzano przez 24 godziny, po czym przerwano napowietrzanie, zsedymetowano osad czynny i nośnik oraz usunięto ciecz nadosadową. Następnie reaktor uzupełniono roztworem substratu i włączono zapowietrzanie na następne 24 godziny. Operacje te powtarzano przez okres tygodnia. Po tygodniu włączono dopływ pożywki z natężeniem zapewniającym czas przetrzymania $3,6 \text{ h}$ w przeliczeniu na całkowitą objętość komory $/2,16 \text{ h}$ w przeliczeniu na objętość komory pomniejszoną o objętość jonitu/. Przez miesiąc podawano pożywkę o stężeniu fenolu 50 mg/dm^3 . Potem co tydzień zwiększano stężenie fenolu odpowiednio do $150, 250$ i 400 mg/dm^3 . Proces prowadzono w dwóch reaktorach jednocześnie. Tym sposobem uzyskano stężenie mikroorganizmów unieruchomionych na nośniku, dochodzące nawet do 50 mg s.m./dm^3 nośnika, co odpowiada stężeniu około 20 g s.m./dm^3 w przeliczeniu na objętość całkowitą reaktora.

Zawartość biomasy unieruchomionej na nośniku określano dwa razy w tygodniu w następujący sposób - pobierano z dziesięciu punktów reaktora po 20 cm^3 zawiesiny nośnika i mieszano w zlewce. Następnie odbierano ze zlewki 20 cm^3 zawiesiny, a pozostałe 180 cm^3 wlewano do reaktora. Pobraną próbkę przemywano roztworem substratu, w celu odmycia mikroorganizmów nie związanych z nośnikiem; zagęszczano przez 1 godzinę w cylindrze miarowym w celu określenia objętości nośnika, po czym

określono suchą masę nośnika z unieruchomionymi mikroorganizmami. Znajac masę samego nośnika /określono ją zanim zaszczipiono komory osadem czynnym/ obliczano masę unieruchomionych mikroorganizmów.

Trzy razy w ciągu doby wykonywano pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze, przy użyciu tlenomierza typu N-521. Zawsze mieściło się ono w granicach od 6,5 do 9,0 mg O_2/dm^3 .

6.2.2. Aparatura do hodowli statycznej /okresowej/ mikroorganizmów

6.2.2.1. Opis aparatury

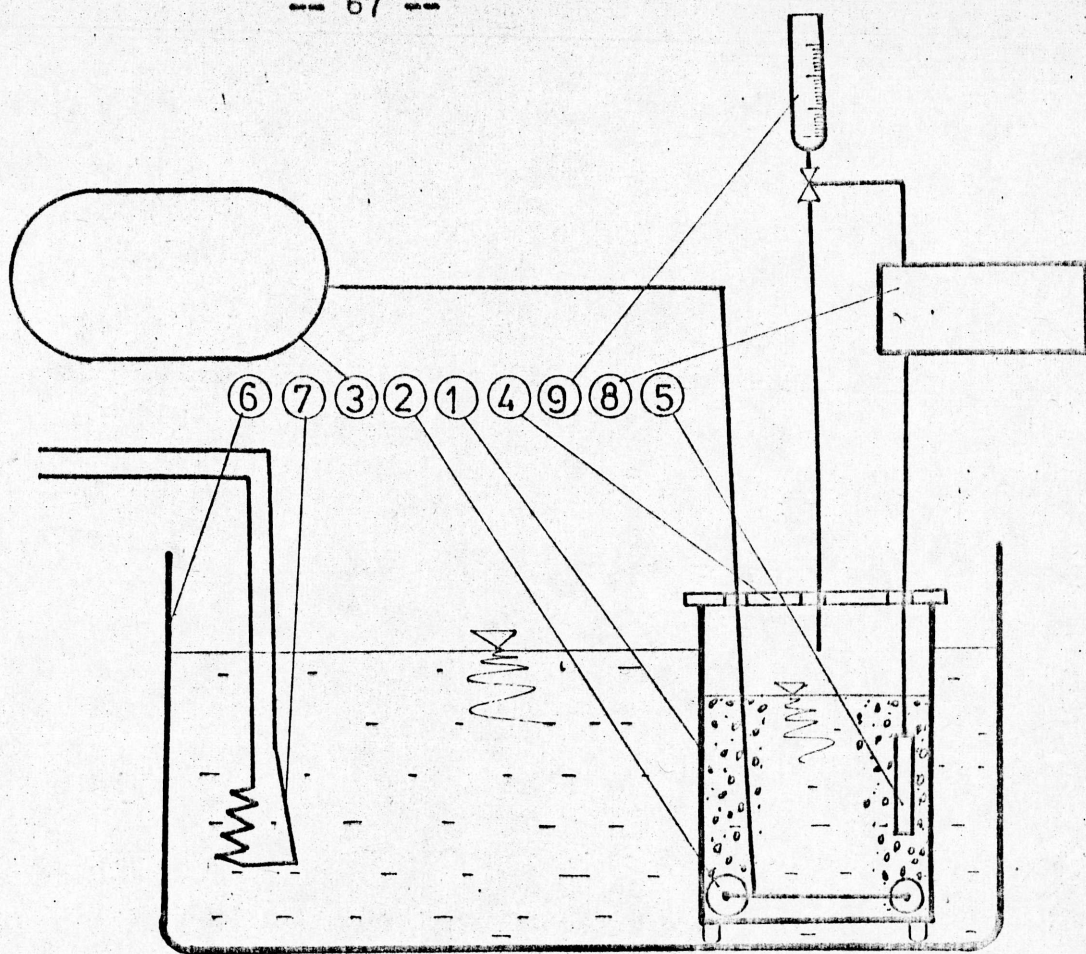
Aparatura /Rys. 16/ składa się z naczynia szklanego (1) o pojemności 4 dm^3 , zaopatrzonego w urządzenia do napowietrzania (2), które wykonano w postaci filtrów ze spieczonego polimetakrylanu metylu.

Powietrze dostarczane jest za pomocą sprężarki (3) typu WAN. Naczynie szklane (1) zaopatrzone jest w pokrywę (4) z otworami do poboru prób oraz otworami dla elektrod pH-metru (5) i tlenomierza. Całość umieszczono w łaźni wodnej (6), która wraz z termostatem, zanurzeniowym (7) typu MLW służy do utrzymywania stałej temperatury $/293 \pm 0,5 K/$.

Automatyczny titrometr (8) typu "Radelkis" OP-505 służy do utrzymania odczynu w komorze na stałym poziomie $/pH 6,8 \pm 0,1/$. Biuretę titrometru (9) napełniano 2nNaOH.

6.2.2.2. Sposób postępowania

Naczynie (1) napełniano 3 dm^3 roztworu fenolu o odpowiednim stężeniu /20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 130, 150, 190, 230, 300, 400, 500, 600, 700, 800 mg/dm^3 / i dodawano zawiesinę mikro-



· RYS16 SCHEMAT APARATURY DO HODOWLI OKRESOWEJ

- 1 NACZYNIIE SZKLANE
- 2 FILTROS ZE SPIECZONEGO PMM
- 3 SPRĘŻARKA
- 4 POKRYWA
- 5 ELEKTRODA DO POMIARU PH
- 6 ŁAŻNIA WODNA
- 7 TERMOSTAT
- 8 pH — STAT
- 9 BIURETA Z NaOH

organizmów w takiej ilości, żeby stężenie suchej masy wynosiło liczbowo od około 25% stężenia fenolu przy wysokich stężeniach początkowych fenolu, do około 100% przy niskich stężeniach.

Zawiesinę mikroorganizmów do zaszczepiania przygotowywano w następujący sposób - pobierano z reaktora porównawczego około 100 cm^3 mieszaniny roztworu substratu i nośnika z unieruchomionymi na nim mikroorganizmami.

Całość poddawano intensywnemu mieszaniu w homogenizatorze przez 30 s przy napięciu zasilania 150 V.

Tym sposobem oddzielano nośnik od unieruchomionych na nim mikroorganizmów. Po oddzieleniu nośnika przez sedymentację, otrzymywano zawiesinę samych mikroorganizmów, używaną do zaszczepiania.

Po zaszczepieniu komory włączano napowietrzanie i w określonych odstępach czasu /co 30 minut dla stężeń początkowych fenolu do 230 mg/dm^3 i co 60 minut dla stężeń powyżej 230 mg/dm^3 / pobierano próbki o objętości od 50 do 100 cm^3 , w których oznaczano stężenie suchej masy mikroorganizmów, a w przesączu po przefiltrowaniu próbki przez filtr membranowy "Synpor 5", zawartość fenolu i ChZT "na zimno". Otrzymane wyniki służyły do określenia parametrów kinetyki wzrostu mikroorganizmów.

W momencie pobierania prób wykonywano pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego w komorze. Zawartość tlenu zawsze mieściła się w granicach od 7,5 do $9,0\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

6.3. Sprawdzenie doskonałości wymieszania w reaktorze do biodegradacji w warunkach dynamicznych

Sprawdzenie czy w rzeczywistym reaktorze o całkowitym

wymieszaniu z dostateczną dokładnością spełniony jest warunek doskonałości wymieszania, jest warunkiem koniecznym w wypadku gdy chcemy interpretować wyniki eksperymentów w oparciu o model matematyczny procesu, wyprowadzony przy założeniu doskonałości wymieszania.

Do tego celu zmodyfikowano metodę opisaną przez Komorlita i Gandy'ego [33] .

Reaktor wypełniony w 40% nośnikiem napełniono drobnodyspersyjną zawiesiną mikroorganizmów w roztworze soli mineralnych /pkt. 6.2.1.2/, włączono napowietrzanie i po godzinie uruchomiono przepływ roztworu soli mineralnych. W wyniku tego następowało ciągle zmniejszanie stężenia mikroorganizmów w reaktorze. Zmiany stężenia mikroorganizmów rejestrowano w czasie i porównywano z obliczonymi teoretycznie ze wzoru 6.1 , obowiązującego gdy wymieszanie jest doskonałe.

$$\frac{c_t}{c_0} = e^{-\frac{Q}{V} t} \quad 6.1.$$

gdzie:

c_t = stężenie mikroorganizmów w reaktorze po czasie
"t" od momentu uruchomienia przepływu

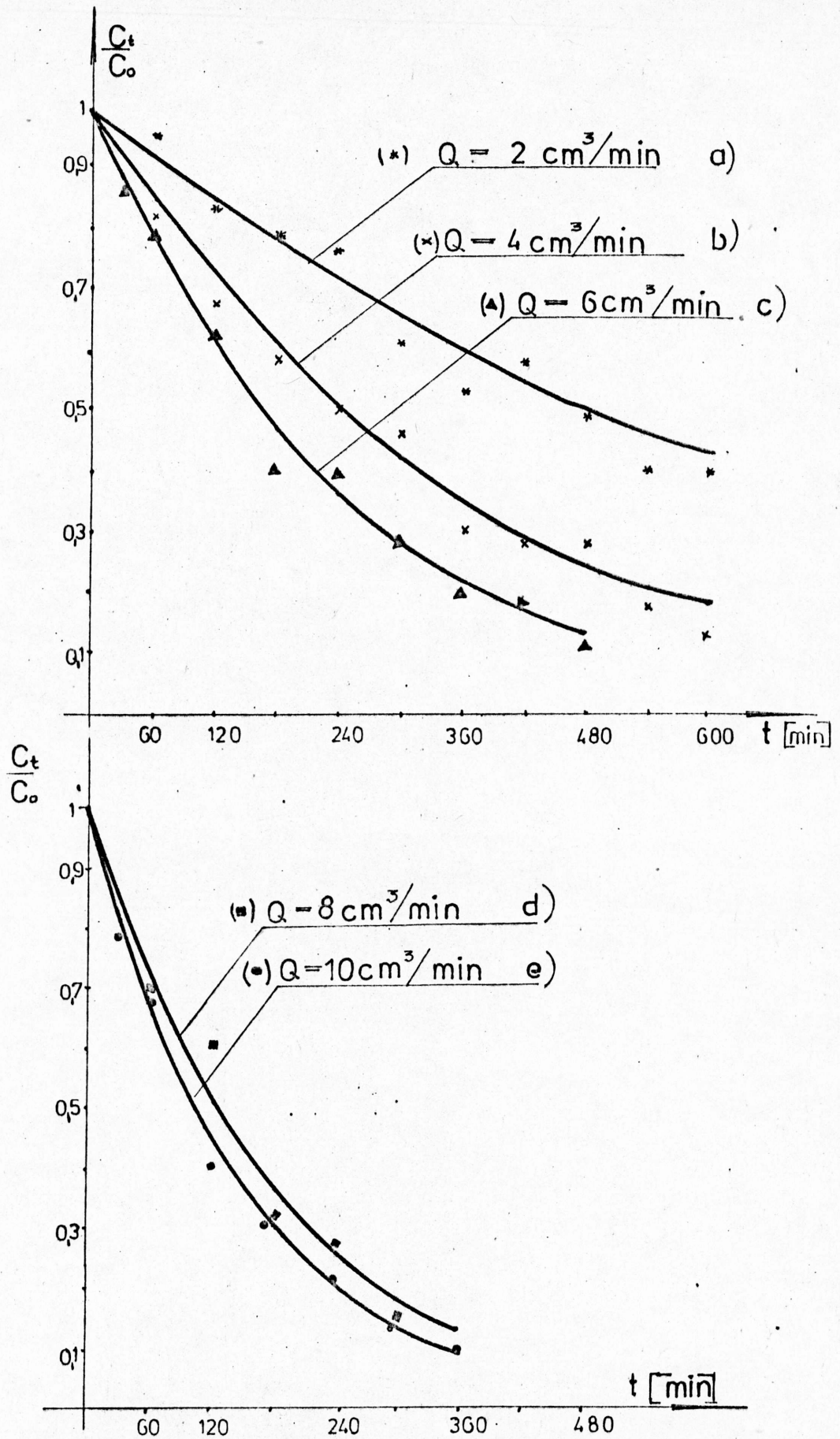
c_0 = stężenie początkowe mikroorganizmów w reaktorze

Q = natężenie przepływu roztworu soli mineralnych
przez reaktor

V = objętość czynna reaktora

t = czas od momentu uruchomienia przepływu

Wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 17. Jak widać, uzyskano dobrą zgodność wyników doświadczenia z modelem



RYS.17, WYNIKI WERYFIKACJI DOSKONAŁOŚCI
WYMIESZANIA W REAKTORZE

matematycznym, co pozwala przyjąć założenie o doskonałości wymieszania w reaktorze.

6.4. Wyniki badań

6.4.1. Wyniki badań nad biodegradacją fenolu w warunkach statycznych

Próby przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 6.2.2. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3.

6.4.1.1. Wyznaczenie stałej szybkości, wzrostu mikroorganizmów

W celu wyznaczenia wartości stałej szybkości wzrostu mikroorganizmów (μ) dla różnych stężeń początkowych fenolu, sporządzono zależność stężenia biomasy /w skali logarytmicznej/ od czasu hodowli. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 4.

Na rys. 18 pokazano przykładowo zależność stężenia biomasy i fenolu od czasu napowietrzania. Dla przedziału czasu, w którym zależność $\ln x = f(t)$ wykazywała przebieg zbliżony do prostoliniowego, wykonano metodą najmniejszych kwadratów aproksymację do linii prostej. Wartość liczbowa współczynnika kątownego tej prostej jest równa stałej szybkości wzrostu (μ) dla stężenia fenolu równego stężeniu początkowemu. Wartości stałej μ dla różnych stężeń fenolu zestawiono w tabelach 4 i 5.

Aproksymację wykonano przy pomocy kalkulatora firmy TEXAS INSTRUMENTS SR-51-II przystosowanego do obliczeń statystycznych.

6.4.1.2. Wyznaczenie stałych K_1 , K_S i μ_m

W celu wyznaczenia powyższych stałych sporządzono zgodnie

Tabela 3.

Zestawienie wyników badań nad biodegradacją fenolu w warunkach statycznych

Czas hodowli "t" [min]	Stężenie mikroorga- nizmów "x" [mg s.m./dm ³]	Stężenie fenolu "s" [mg/dm ³]	ChZT "na zimno" [mg/dm ³ O ₂]	x	x	x	x	x	x	x	x
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
s ₀ = 20 mg/dm ³				s ₀ = 30 mg/dm ³				s ₀ = 40 mg/dm ³			
0,0	19,0	20,0	32,0	0,0	31,0	30,0	63,0	0	39,5	40,0	71,0
30	21,0	16,0	23,0	30	33,0	26,0	47,0	30	43,5	32,0	50,0
60	23,0	11,8	15,0	60	35,5	21,0	34,0	60	48,5	22,0	33,0
90	24,5	8,8	10,0	90	39,0	14,4	17,0	90	52,0	15,4	15,0
120	27,0	3,7	3,7	120	42,0	8,0	11,0	120	56,0	7,2	12,0
150	27,5	2,7	4,0	150	44,5	5,4	10,0	150	57,0	2,6	5,0
180	28,5	0,8	7,0	180	44,0	4,2	8,0	180	58,5	2,0	5,0
210	29,5	0,5		210	44,0	3,5		210	58,5		
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
s ₀ = 50 mg/dm ³				s ₀ = 60 mg/dm ³				s ₀ = 70 mg/dm ³			
0	49,0	50,0	95,0	0	50,0	60,0	127,0	0	51,0	70,0	142,0
30	54,5	39,6	62,0	30	54,5	51,4	82,0	30	54,5	63,0	112,0
60	60,0	28,6	37,0	60	61,0	38,6	67,0	60	60,5	51,0	83,0
90	66,0	17,0	11,0	90	64,5	32,0	32,0	90	67,0	39,4	54,0
120	70,5	8,5	12,0	120	73,0	15,6	29,0	120	75,0	23,8	49,0
150	72,5	4,4		150	75,0	12,0	19,2	150	76,5	21,0	43,0
				180	76,5	8,8		180	76,5	20,0	
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
s ₀ = 80 mg/dm ³				s ₀ = 90 mg/dm ³				s ₀ = 100 mg/dm ³			
0	50,5	80,0	160,0	0	50	90,0	179,0	0	51,0	100,0	212,0
30	55,0	71,0	127,0	30	54,0	82,0	152,0	30	53,5	95,0	172,0
60	60,5	61,0	97,0	60	60,5	69,0	127,0	60	60,5	81,0	157,0
90	69,5	43,0	80,0	90	66,5	58,0	100,0	90	67,5	68,0	132,0
120	73,5	35,0	42,0	120	73,0	44,0	49,0	120	74,0	55,0	92,0
150	81,5	20,0	25,0	150	81,5	29,0	45,0	150	80,5	43,0	83,0
180	85,5	13,0	21,0	180	85,5	21,0	37,0	180	90,0	34,0	42,0
210	87,5	9,0		210	87,5	18,0		210	94,5	20,0	
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
s ₀ = 110 mg/dm ³				s ₀ = 130 mg/dm ³				s ₀ = 150 mg/dm ³			
0	50,5	110,0	228,0	0	61,0	130,0	272,0	0	70,5	150,0	311,0
30	54,0	104,0	199,0	30	64,0	124,0	242,0	30	76,0	140,0	269,0
60	60,5	90,0	161,0	60	71,0	110,0	201,0	60	84,5	122,0	227,0
90	69,0	74,0	132,0	90	79,0	94,0	162,0	90	93,0	105,0	172,0
120	73,5	65,0	108,0	120	87,0	79,0	137,0	120	103,0	87,0	89,0
150	81,5	50,0	70,0	150	93,5	67,0	95,0	150	110,0	70,0	88,0
180	90,5	32,0	49,0	180	106,0	42,0	62,0	180	125,5	40,0	70,0
210	94,5	25,0	43,0	210	111,5	31,0	41,0	210	130,0	33,0	52,0
240	97,0	20,0		240	117,5	20,0		240	134,0	27,0	
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
s ₀ = 190 mg/dm ³				s ₀ = 230 mg/dm ³				s ₀ = 300 mg/dm ³			
0	80,0	190,0	398,0	0	99,0	230,0	482,0	0	121,0	300,0	579,0
30	87,0	175,0	332,0	30	106,0	216,0	433,0	60	139,0	262,0	473,0
60	95,0	159,0	319,0	60	116,0	196,0	389,0	120	162,5	213,0	358,0
90	104,0	141,0	281,0	90	125,0	177,0	327,0	180	187,5	160,0	227,0
120	114,0	122,0	217,0	120	138,0	150,0	279,0	240	214,0	105,0	150,0
150	125,0	100,0	171,0	150	148,0	129,0	236,0	300	229,0	70,0	
180	135,0	79,0	129,0	180	159,0	107,0	173,0				
210	144,0	62,0	76,0	210	174,0	79,0	93,0				
240	159,0	33,0	37,0	240	190,5	44,0	77,0				
270	167,0	18,0		270	194,0	38,0	57,0				
300				300	200,0	27,0					
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
s ₀ = 400 mg/dm ³				s ₀ = 500 mg/dm ³				s ₀ = 600 mg/dm ³			
0	202,0	400,0	748,0	0	199,0	500,0	978,0	0	203,0	600,0	1198,0
60	233,0	332,0	612,0	60	229,0	433,0	827,0	60	229,0	538,0	1099,0
120	260,0	273,0	423,0	120	254,0	372,0	701,0	120	252,0	485,0	960,0
180	291,0	204,0	273,0	180	281,0	313,0	560,0	180	276,0	422,0	829,0
240	327,0	126,0	132,0	240	309,0	246,0	382,0	240	302,0	367,0	670,0
300	356,0	67,0		300	344,0	167,0	755,0	300	330,0	296,0	538,0
				360	361,0	132,0		360	353,0	240,0	452,0
420				420				420	365,0	208,0	
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
s ₀ = 700 mg/dm ³				s ₀ = 800 mg/dm ³							
0	202,0	700,0	1513,0	0	204,0	800,0	1650,0				
60	223,0	648,0	1270,0	60	226,0	743,0	1592,0				
120	244,0	595,0	1250,0	120	245,0	697,0	1385,0				
180	265,0	542,0	1070,0	180	271,0	622,0	1259,0				
240	289,0	484,0	943,0	240	279,0	600,0	1173,0				
300	314,0	421,0	832,0	300	308,0	532,0	1070,0				
360	340,0	359,0	701,0	360	324,0	480,0	921,0				
420	362,0	301,0	607,0	420	354,0	411,0	800,0				
480	376,0	270,0		480	377,0	350,0	723,0				
				540	387,0	328,0	642,0				
				600	399,0	299,0					

x/ rubryki posiadające takie same numery mają identyczny opis

Wyznaczenie stałej szybkości wzrostu " μ " z równania 1.33

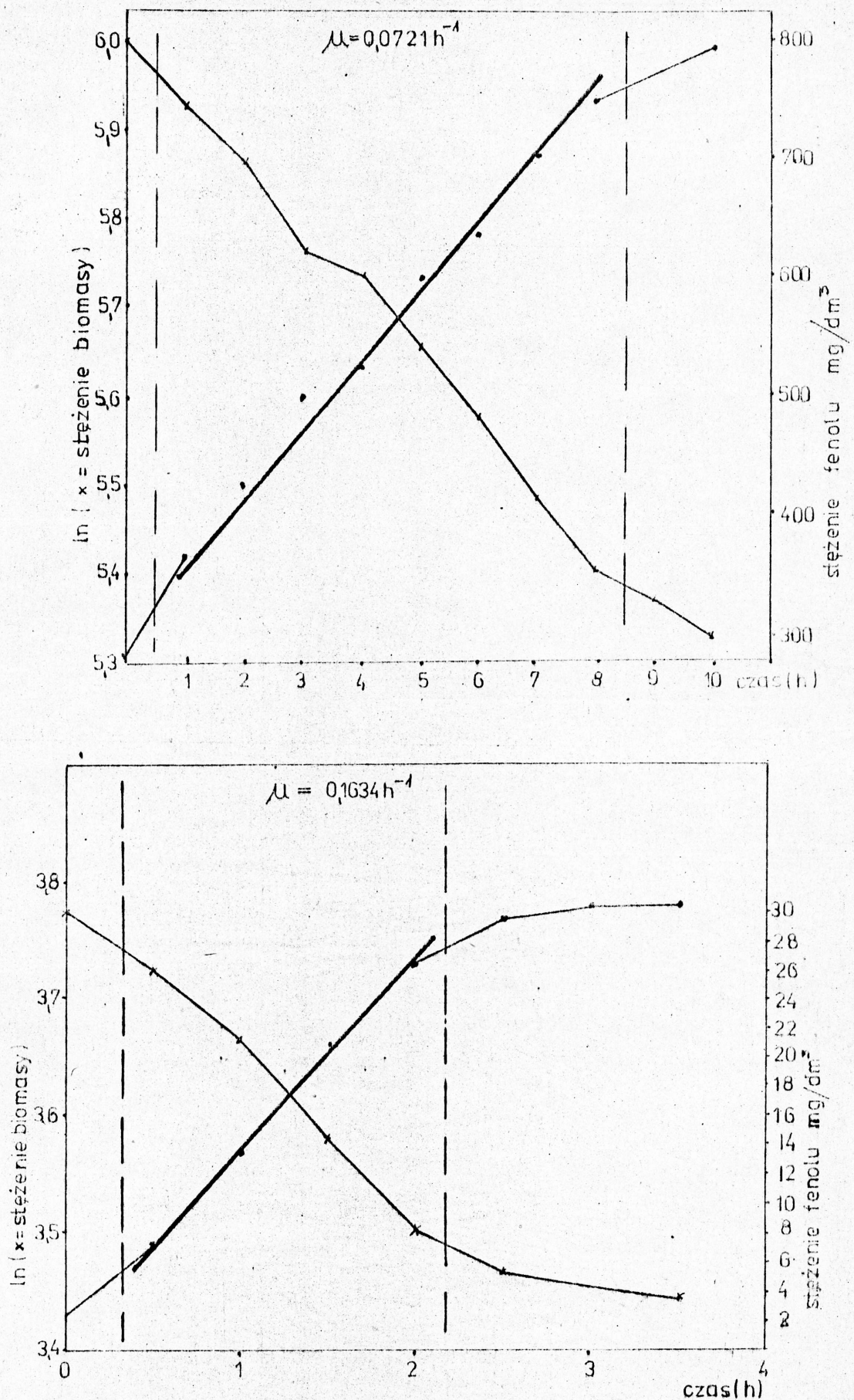
Tabela 4.

t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$	t [h]	$\ln x$
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0,5	3,045	0,5	3,497	0,5	3,773	0,5	3,998	0,5	3,998	0,5	3,998	0,5	4,007	0,5	3,969	0,5	3,980	0,5	3,989
1,0	3,135	1,0	3,570	1,0	3,882	1,0	4,094	1,0	4,111	1,0	4,103	1,0	4,103	1,0	4,103	1,0	4,103	1,0	4,103
1,5	3,199	1,5	3,664	1,5	3,951	1,5	4,150	1,5	4,167	1,5	4,205	1,5	4,241	1,5	4,197	1,5	4,212	1,5	4,234
2,0	3,296	2,0	3,738	2,0	4,025			2,0	4,290	2,0	4,317	2,0	4,297	2,0	4,297	2,0	4,304	2,0	4,297
												2,5	4,401	2,5	4,401	2,5	4,368	2,5	4,401
																3,0	4,500	3,0	4,505
$s_0=20\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1634\text{h}^{-1}$		$s_0=30\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1634\text{h}^{-1}$		$s_0=40\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1650\text{h}^{-1}$		$s_0=50\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1920\text{h}^{-1}$		$s_0=60\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1864\text{h}^{-1}$		$s_0=70\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,2118\text{h}^{-1}$		$s_0=80\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1964\text{h}^{-1}$		$s_0=90\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,2036\text{h}^{-1}$		$s_0=100\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,2027\text{h}^{-1}$		$s_0=110\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,2021\text{h}^{-1}$	
0,5	4,159	0,5	4,331	0,5	4,466	0,5	4,553	1,0	4,754	1,0	5,451	1,0	5,434	1,0	5,434	1,0	5,407	1,0	5,421
1,0	4,253	1,0	4,437	1,0	4,564	1,0	4,754	2,0	5,091	2,0	5,551	2,0	5,537	2,0	5,529	2,0	5,497	2,0	5,501
1,5	4,369	1,5	4,533	1,5	4,644	1,5	4,828	3,0	5,234	3,0	5,673	3,0	5,658	3,0	5,620	3,0	5,580	3,0	5,602
2,0	4,466	2,0	4,635	2,0	4,736	2,0	4,927	4,0	5,366	4,0	5,790	4,0	5,733	4,0	5,710	4,0	5,666	4,0	5,631
2,5	4,538	2,5	4,700	2,5	4,828	2,5	5,001					5,0	5,841	5,0	5,799	5,0	5,749	5,0	5,730
3,0	4,563	3,0	4,832	3,0	4,905	3,0	5,069							6,0	5,866	6,0	5,829	6,0	5,781
				3,5	4,970	3,5	5,159									7,0	5,892	7,0	5,859
				4,0	5,069	4,0	5,250											8,0	5,932
$s_0=130\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1967\text{h}^{-1}$		$s_0=150\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1941\text{h}^{-1}$		$s_0=190\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1697\text{h}^{-1}$		$s_0=230\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1650\text{h}^{-1}$		$s_0=300\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1439\text{h}^{-1}$		$s_0=400\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1129\text{h}^{-1}$		$s_0=500\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,1010\text{h}^{-1}$		$s_0=600\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,0874\text{h}^{-1}$		$s_0=700\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,0817\text{h}^{-1}$		$s_0=800\text{mg/dm}^3$ $\mu=0,0721\text{h}^{-1}$	

Tabela 5.

Wyznaczenie wartości współczynników "a", "b" i "c"
w równaniu 1.30.

Lp.	μ [h^{-1}]	s [mg/dm^3]	$\frac{s}{\mu}$ [$mg \cdot h/dm^3$]
1	2	3	4
1	0,1634	20	122,39902
2	0,1634	30	183,59853
3	0,1650	40	242,42424
4	0,1920	50	260,41666
5	0,1864	60	321,88841
6	0,2118	70	330,50047
7	0,1964	80	407,33197
8	0,2036	90	442,04322
9	0,2027	100	493,33991
10	0,2021	110	544,28500
11	0,1967	130	660,90493
12	0,1941	150	772,79752
13	0,1697	190	1119,62280
14	0,1650	230	1393,93930
15	0,1439	300	2084,78100
16	0,1129	400	3542,95830
17	0,1010	500	4950,49500
18	0,0874	600	6864,98850
19	0,0817	700	8567,93140
20	0,0721	800	11095,70000
$a=0,0133612$ $b=3,0635972$ $c=58,914162$ $K_i=229,28917 \frac{mg}{dm^3}$ $K_E=19,230387 \frac{mg}{dm^3}$ $\mu_m=0,3264136 h^{-1}$			



RYS.18 WYZNACZENIE STAŁEJ SZYBKOŚCI WZROSTU MIKROORGANIZMÓW DLA STĘŻENIA FENO-
LU 800 i 30 mg/dm^3

(• - stężenie biomasy, x - stężenie fenolu)

z punktem 4.3 zależność $\frac{s}{\mu} = f(s)$ /tabela 5/. Aproksymując metodą najmniejszych kwadratów tak przedstawione dane empiryczne wielomianem drugiego stopnia /pkt. 4.3/ wyznaczono wartości stałych K_1 , K_S i μ_m /tabela 5/. Na rys. 19 porównano wartości μ uzyskane empirycznie z wartościami obliczonymi ze wzoru 4.22 dla współczynników K_1 , K_S i μ_m uzyskanych przez aproksymację.

6.4.1.3. Wyznaczenie wartości współczynnika wydajności wzrostu mikroorganizmów Y przy różnych wartościach stałej μ .

Dla fazy wzrostu logarytmicznego mikroorganizmów w hodowli statycznej, sporządzono zależność przyrostu biomasy od odpowiadającego mu ubytku substratu. Rysując wykres tej zależności powinniśmy otrzymać prostą, przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Współczynnik kątowy tej prostej jest liczbowo równy wartości stałej Y . Jego wartość obliczono stosując metodę najmniejszych kwadratów dla aproksymacji danych doświadczalnych do linii prostej. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6. Graficzny obraz uzyskanych zależności przedstawiono przykładowo na rysunku 20.

6.4.1.4. Wyznaczenie wartości stałych Y_{EG} i m z równania 4.12.

W celu wyznaczenia tych stałych sporządzono zależność

$\frac{1}{Y} = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$. /Tabela 7, rys. 21/. Aproksymując powyższą zależność do linii prostej metodą najmniejszych kwadratów, wyznaczono wartości Y_{EG} i m . Podano je w tabeli 7 i na rys. 21.

Tabela 6.

Wyznaczenie wartości współczynnika wydajności wzrostu mikroorganizmów "Y" dla różnych stężeń fenolu

ubytek fenolu [mg/dm ³]	przyrost bio- masy [mg s.m./dm ³]																		
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
4,0 6,0 11,0 10,5	2,0 4,0 5,5 6,0	4,0 9,0 15,6 22,0	2,0 4,5 8,0 11,0	8,0 18,0 24,6 32,8	4,0 9,0 12,5 16,5	10,4 21,4 33,0	5,5 11,0 17,0	8,6 21,6 28,0 44,4	4,5 11,0 14,5 23,0	7,0 19,0 30,6 46,2	3,5 9,5 16,0 24,0	9,0 19,0 31,0 45,0 60,0	4,5 10,5 19,0 23,0 31,0	8,0 20,2 32,0 46,0 61,0	4,0 10,5 16,5 23,5 31,5	5,0 19,0 32,0 45,0 60,0	2,5 9,5 16,5 23,0 39,0	6,0 20,0 36,0 49,0 78,0	3,5 10,0 18,5 23,0 40,0
$s_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4899$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 30 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5035$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 40 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5047$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5136$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 60 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5175$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 70 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5220$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 80 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5151$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 90 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5154$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5608$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 110 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5121$ mg s.m. mg fenolu	
ubytek fenolu [mg/dm ³]	przyrost bio- masy [mg s.m./dm ³]																		
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
20,0 30,0 51,0 65,0 66,0	3,0 10,0 16,0 26,0 45,0	10,0 28,0 45,0 63,0 110,0	5,5 14,0 22,5 32,5 55,0	15,0 31,0 49,0 68,0 111,0 128,0 157,0	7,0 16,0 24,0 34,0 45,0 55,0 79,0	14,0 34,0 53,0 80,0 101,0 123,0 155,0	7,0 17,0 26,0 39,0 49,5 60,0 75,0 91,5	38,0 87,0 140,0 195,0	18,0 41,5 66,5 92,0	68,0 127,0 190,0 274,0	31,0 58,0 69,0 125,0	67,0 128,0 167,0 234,0 333,0	30,0 55,0 62,0 110,0 145,0	62,0 115,0 170,0 235,0 304,0 360,0	26,0 49,0 73,0 99,0 127,0 150,0	52,0 105,0 158,0 210,0 279,0 341,0 399,0	21,0 42,0 63,0 87,0 112,0 138,0 160,0	57,0 103,0 178,0 200,0 268,0 320,0 389,0 450,0	22,0 41,0 67,0 73,0 104,0 120,0 150,0 175,0
$s_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5135$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 150 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4978$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 190 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,5027$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 230 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4922$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4767$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 400 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4557$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4342$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 600 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4172$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 700 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,4025$ mg s.m. mg fenolu		$s_0 = 800 \text{ mg/dm}^3$ $Y = 0,3800$ mg s.m. mg fenolu	

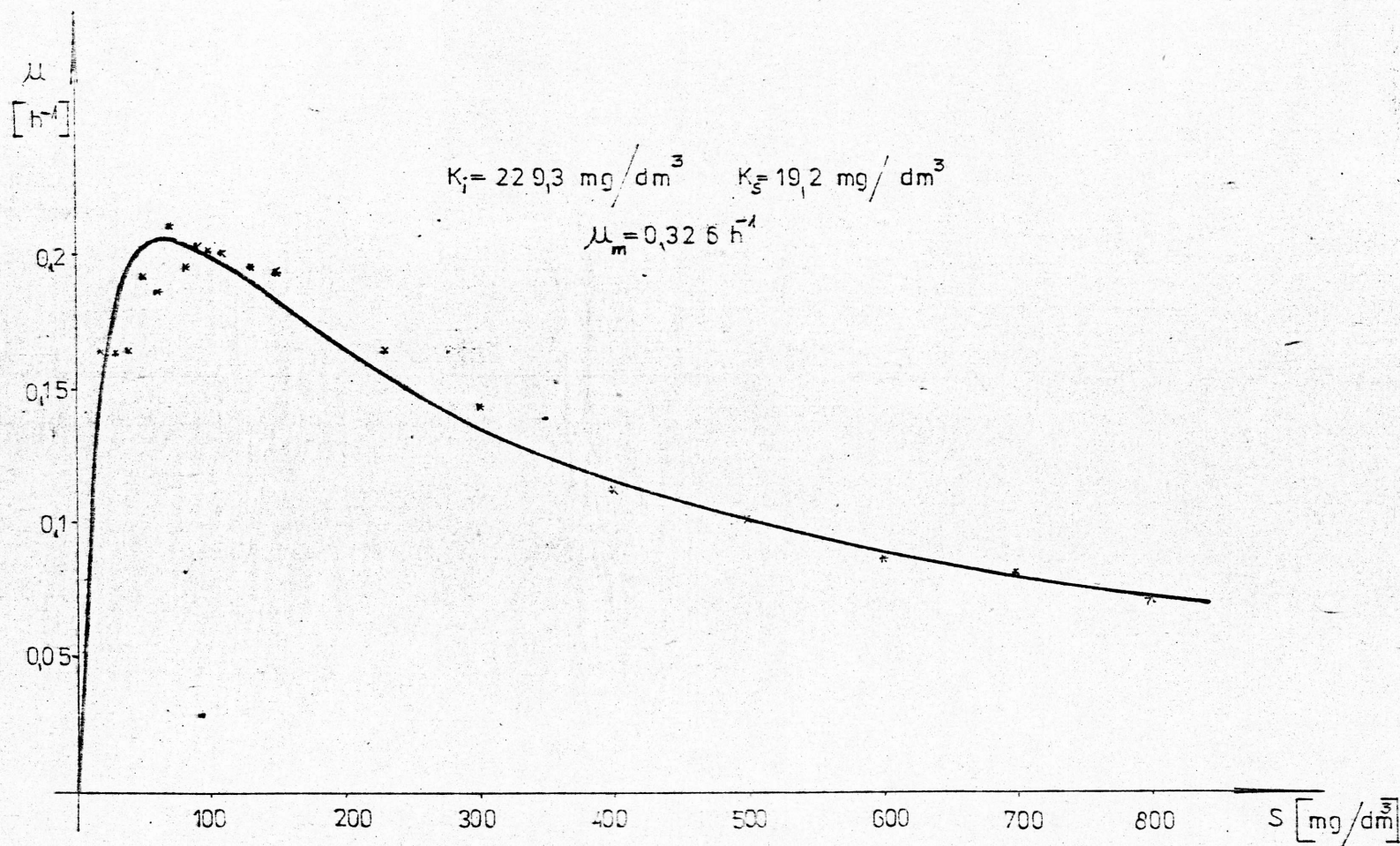
I ruorki posiadające takie same numery mają identyczny opis.

Tabela 7.

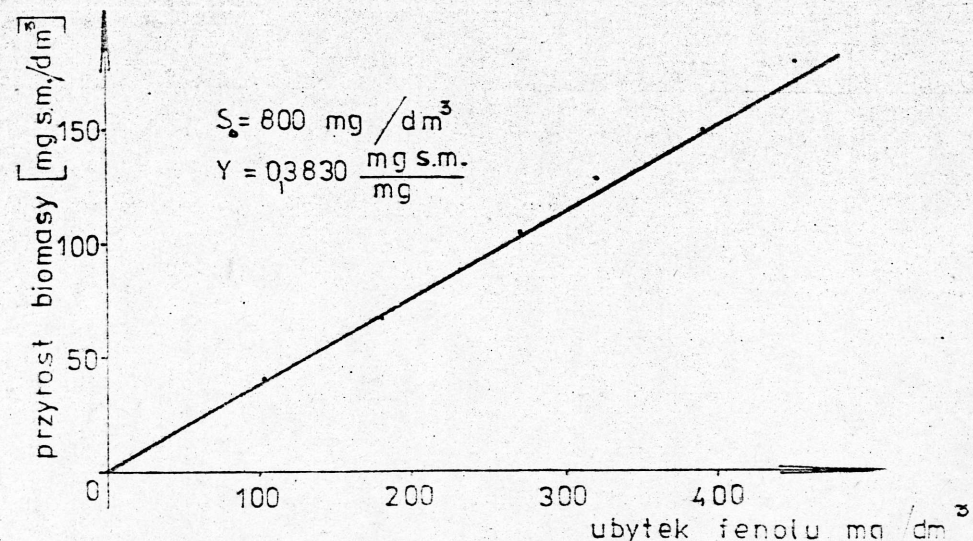
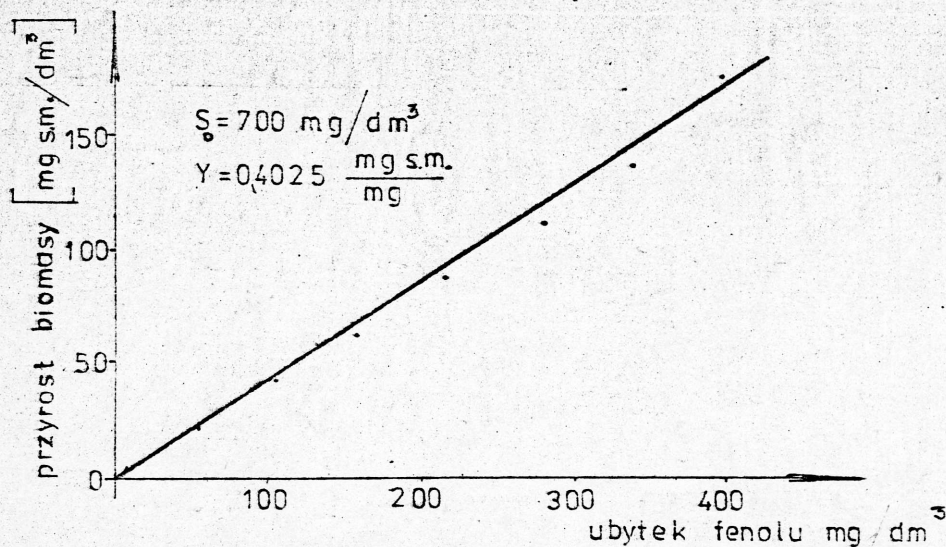
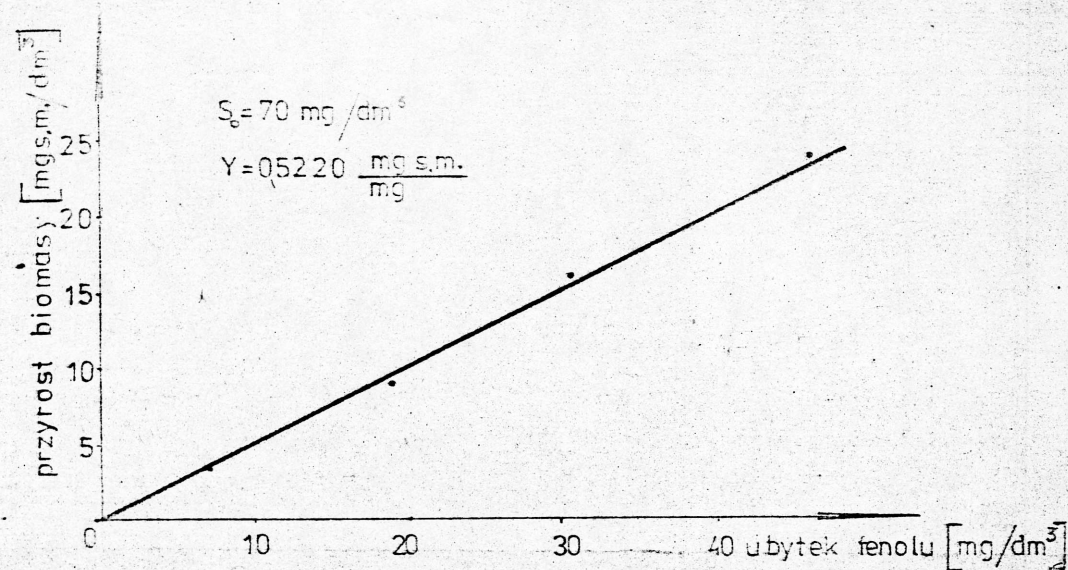
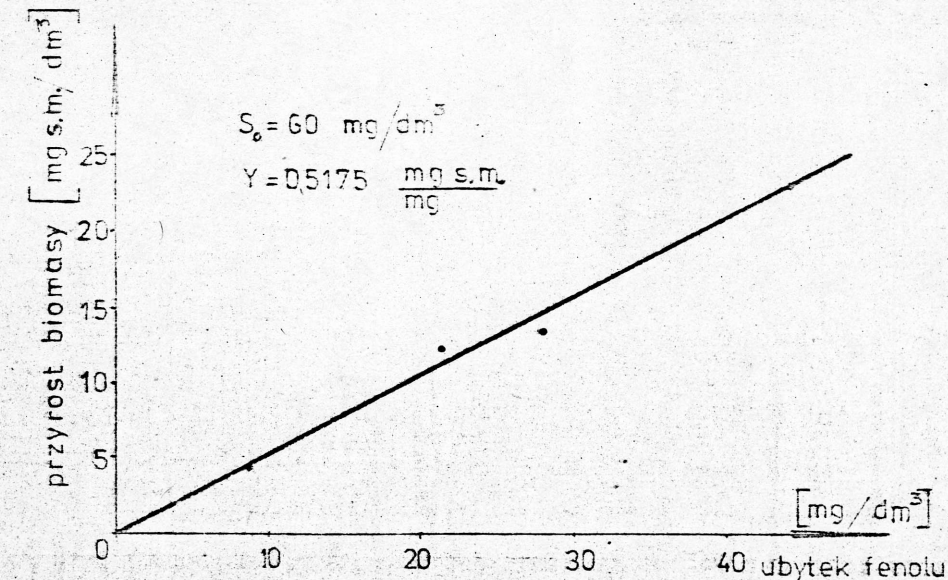
Wyznaczenie wartości współczynników " Y_{EG} " i " m "
w równaniu 1.12.

Lp.	$\frac{1}{n} [h]$	$\frac{1}{Y} \left[\frac{mg \text{ fenolu}}{mg \text{ s.m.}} \right]$
1	2	3
1	6,119951	2,0412339
2	6,119951	1,986097
3	6,060606	1,981375
4	5,208333	1,947040
5	5,364807	1,932367
6	4,721435	1,915709
7	5,091650	1,941371
8	4,911591	1,940241
9	4,933399	1,783167
10	4,948045	1,952744
11	5,083884	1,947420
12	5,151984	2,008839
13	5,892752	1,989258
14	6,060606	2,031694
15	6,949270	2,097755
16	8,857396	2,194426
17	9,900990	2,303086
18	11,441647	2,396932
19	12,239902	2,484472
20	13,869625	2,610966

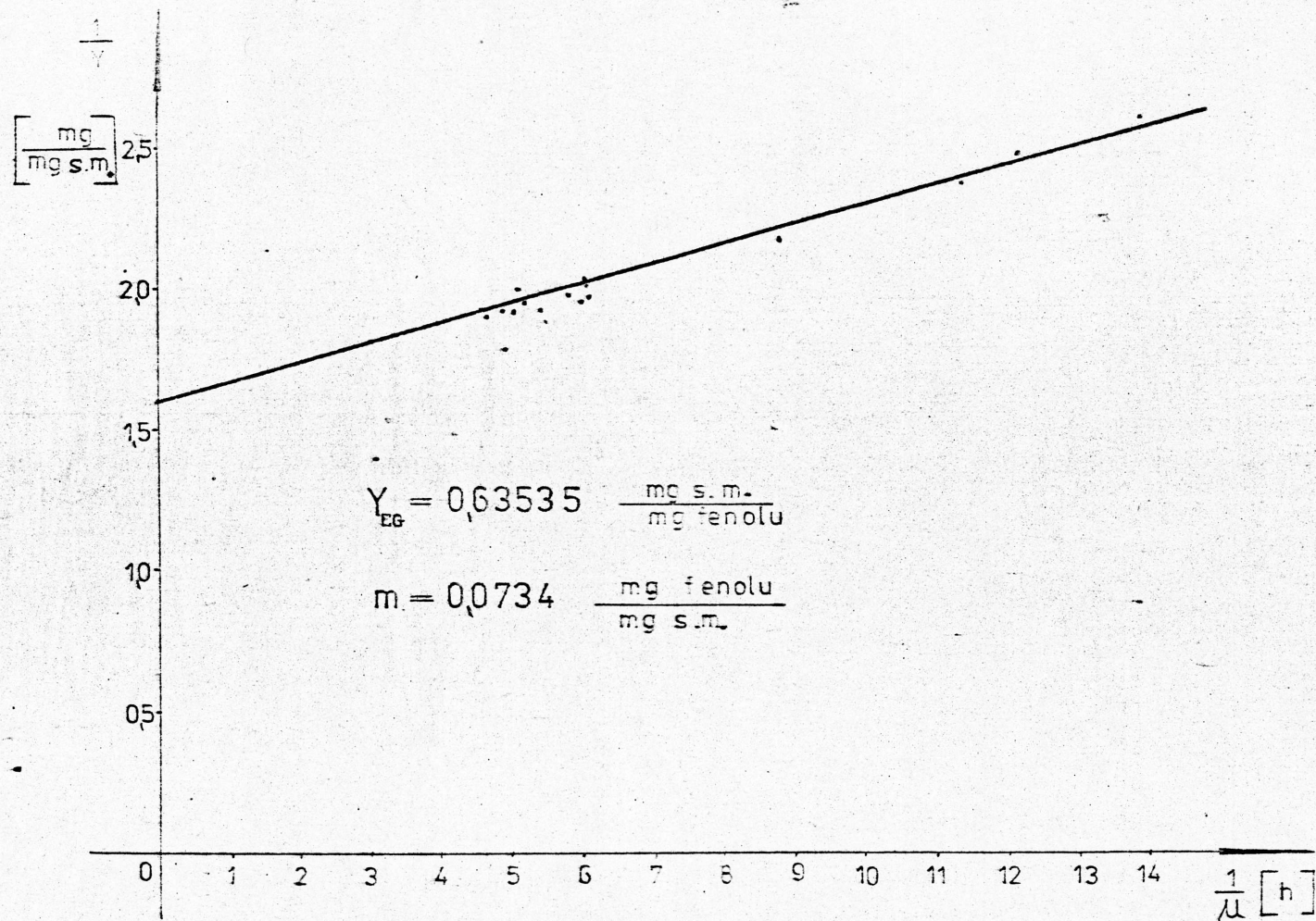
$Y_{EG} = 0,63535$	$\frac{mg \text{ s.m.}}{mg \text{ fenolu}}$
$m = 0,0734$	$\frac{mg \text{ fenolu}}{mg \text{ s.m.} \cdot h}$



RYS. 19. PORÓWNANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI WZROSTU, μ OBLICZONEJ Z RÓWNANIA (4.22) I
 WYZNACZONEJ EKSPERYMENTALNIE



RYS. 20. WYZNACZENIE WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA WYDAJNOŚCI WZROSTU MIKROORGANIZMÓW "Y" DLA STĘŻEŃ POZATKOWYCH FENOLU 500, 600, 700, 800 mg/dm³



RYS. 21. WYZNACZANIE STAŁYCH Y_{EG} i m

6.4.2. Wyniki badań nad biodegradacją fenolu w warunkach dynamicznych w reaktorze o całkowitym wymieszaniu

Zbadano zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze. Badania wykonano dla następujących stężeń biomasy unieruchomionej na nośniku w przeliczeniu na objętość reaktora:

- a/ 14 640 mg s.m./dm³ /nośnik stanowił ok.40% objętości reaktora/,
- b/ 2 440 mg s.m./dm³ /nośnik stanowił ok. 7% objętości komory/
- c/ 715 mg s.m./dm³ /nośnik stanowił ok. 2% objętości komory/.

Jedynie w przypadku "a" kontrolowano stężenie biomasy na nośniku wg metodyki opisanej w punkcie 6.2.1.2. Stężenie to wahało się w granicach od 11 500 do 20 000 mg s.m./dm³.

Należy to przypisać niezbyt precyzyjnej metodyce oznaczania oraz pewnym zmianom stężenia biomasy unieruchomionej na nośniku w czasie. Wartość 14 640 mg s.m./dm³ jest średnią ważoną z wyników uzyskanych w ciągu całego doświadczenia.

W przypadkach "b" i "c" nie kontrolowano stężenia biomasy unieruchomionej na nośniku ze względu na znaczny błąd w oznaczaniu suchej masy, wynikający ze znikomej ilości mikroorganizmów w próbce. W związku z tym stężenie to obliczono na podstawie zawartości nośnika w reaktorze w stosunku do jego zawartości w przypadku "a".

W przypadku "b" reaktor przygotowano do pracy w ten sposób, że z reaktora wypełnionego w 40% nośnikiem z immobilizowanymi mikroorganizmami pobrano ok. 18% jego objętości, wprowadzono do drugiego reaktora i uzupełniono roztworem substratu.

Podobnie postąpiono w przypadku "c" z tym, że tutaj skorzystano

z reaktora wypełnionego nośnikiem w 7% /przypadek "b"/.

Zwiększenie stężenia biomasy unieruchomionej na nośniku powodowało wynoszenie niewielkiej części nośnika do osadnika. Wyniesiony nośnik oddzielano od unieruchomionych na nim mikroorganizmów /przy użyciu homogenizatora laboratoryjnego / i zwracano do reaktora.

Oznaczenia stężenia fenolu i ChZT "na zimno" przeprowadzano w próbach sączonej przez sączki membranowe "Synpor 5".

W tabelach 8, 9 i 10 zebrano wyniki badań przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku $14\ 640\text{ mg s.m./dm}^3$ ($\bar{x}_A = 1200$), dla stężeń fenolu w dopływie odpowiednio 300, 700 i 1200 mg/dm^3 . Graficznie powyższe wyniki przedstawiono na rysunkach 22, 23 i 24. Na rysunkach tych linią ciągłą przedstawiono krzywą opisaną równaniem 5.43, a czarnymi kropkami oznaczono dane doświadczalne.

W tabelach 11, 12, 13 oraz na rysunkach 25, 26 i 27 przedstawiono wyniki badań przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku 2440 mg s.m./dm^3 ($\bar{x}_A = 200$) dla stężeń fenolu w dopływie odpowiednio 300, 500 i 1200 mg/dm^3 .

W tabeli 14 i na rysunku 28 przedstawiono wyniki badań przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku 715 mg s.m./dm^3 ($\bar{x}_A = 55$) i stężeniu fenolu w dopływie 1200 mg/dm^3 .

Na rysunku 29 pokazano wykresy zależności stężenia fenolu od czasu napowietrzania w warunkach ustalonych, dla reaktora o całkowitym wymieszaniu, bez biomasy unieruchomionej na nośniku. Zależność ta została wyznaczona na podstawie modelu matematycznego /wzór 5.43/.

Zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze o całkowitym mieszaniu dla $x_A = 14640 \text{ mg s.m./dm}^3$ i $s_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$

Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm^3	ChZT "na zimno" $\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$	Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm^3	ChZT "na zimno" $\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$
1	2	3	1	2	3
1,29	0,0	15,0	2,22	11,1	23,0
1,33	18,2	13,0	2,31	1,0	12,0
1,36	0,5	12,0	2,39	0,0	12,0
1,38	22,0	12,0	2,48	0,0	19,0
1,46	0,0	13,0	2,56	0,0	19,0
1,49	20,0	21,0	2,62	3,7	17,0
1,54	0,0	18,0	2,70	0,6	15,0
1,54	21,2	19,0	2,78	3,3	16,0
1,60	0,5	17,0	2,98	3,0	13,0
1,68	3,0	22,0	2,99	0,0	19,0
1,77	0,0	18,0	3,30	0,0	13,0
1,80	11,2	13,0	3,32	0,5	15,0
1,91	0,9	15,0	3,41	7,3	13,0
2,02	0,0	21,0	3,70	0,0	12,0
2,20	0,8	22,0	3,81	0,0	22,0

Tabela 9.

Zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze o całkowitym wymieszaniu dla $x_A = 14640 \text{ mg s.m./dm}^3$ i $s_0 = 700 \text{ mg/dm}^3$

Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm^3	ChZT "na zimno" $\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$	Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm^3	ChZT "na zimno" $\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$
1	2	3	1	2	3
1,25	20,0	27,0	2,22	0,0	17,0
1,30	0,0	12,0	2,38	1,8	13,0
1,31	20,5	36,0	2,66	1,0	16,0
1,35	0,8	12,0	2,82	11,5	17,0
1,38	31,0	18,0	2,99	27,0	16,0
1,45	8,5	18,0	3,18	2,8	15,0
1,49	0,8	13,0	3,33	1,0	16,0
1,55	18,3	21,0	3,51	22,4	13,0
1,58	0,0	19,0	3,61	2,7	14,0
1,65	12,0	17,0	3,73	0,0	18,0
1,87	0,0	21,0	3,82	7,0	21,0
1,95	0,0	18,0			
2,10	0,5	16,0			

Tabela 10.

Zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze o całkowitym wymieszaniu dla $x_A = 14640 \text{ mg s.m./dm}^3$ i $s_0 = 1200 \text{ mg/dm}^3$

Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂	Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂
1	2	3	1	2	3
1,27	5,3	12,0	2,11	1,8	13,0
1,29	41,0	38,0	2,35	3,3	14,0
1,34	0,8	17,0	2,50	8,3	15,0
1,38	0,0	13,0	2,60	0,0	12,0
1,44	72,0	98,0	2,71	0,0	27,0
1,45	3,6	15,0	2,82	0,0	23,0
1,48	3,8	15,0	2,90	3,7	12,0
1,56	77,0	97,0	3,00	3,6	24,0
1,61	47,0	83,0	3,11	3,0	25,0
1,65	25,0	38,0	3,29	0,8	12,0
1,69	0,0	19,0	3,41	0,0	11,0
1,73	0,0	21,0	3,49	17,2	14,0
1,82	1,8	12,0	3,49	0,0	19,0
1,87	2,3	17,0	3,53	1,5	18,0
1,93	12,6	19,0	3,80	1,2	21,0
2,02	1,0	13,0	3,82	0,0	13,0

Tabela 11.

Zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze o całkowitym wymieszaniu dla $x_A = 2440 \text{ mg s.m./dm}^3$, $s_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$

Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂	Czas przetrzymania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂
1	2	3	1	2	3
1,18	0,0	12,0	1,80	0,8	23,0
1,19	15,5	28,0	1,84	0,0	21,0
1,21	5,6	19,0	1,95	0,0	18,0
1,24	0,0	18,0	1,95	0,9	17,0
1,30	0,0	18,0	2,02	15,6	21,0
1,32	12,0	16,0	2,15	1,3	22,0
1,37	7,6	19,0	2,18	0,0	13,0
1,40	0,5	27,0	2,28	0,0	14,0
1,44	19,8	32,0	2,43	8,0	17,0
1,47	0,0	31,0	2,60	0,0	19,0
1,50	10,6	20,0	2,71	0,9	21,0
1,53	0,4	19,0	2,78	0,0	13,0
1,57	0,0	19,0	2,92	11,2	27,0
1,61	10,3	18,0	2,93	11,0	23,0
1,65	0,0	19,0	3,12	0,0	18,0
1,66	0,0	21,0	3,19	0,5	19,0
1,70	13,0	22,0	3,50	0,0	14,0
1,74	0,8	23,0	3,63	0,0	22,0
1,76	9,7	19,0			

Zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze o całkowitym wymieszaniu dla $x_A = 2440 \text{ mg s.m./dm}^3$, $s_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$

Czas przetrzy- mania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂	Czas przetrzy- mania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂
1	2	3	1	2	3
1,22	11,0	20,0	2,09	4,7	17,0
1,27	25,2	37,0	2,18	15,7	28,0
1,28	0,0	14,0	2,29	0,0	13,0
1,37	9,5	16,0	2,29	22,3	27,5
1,42	26,3	29,0	2,46	23,8	43,2
1,48	2,7	12,0	2,60	10,0	21,0
1,51	22,0	36,0	2,72	0,5	13,0
1,59	20,5	41,0	2,85	11,5	12,0
1,68	21,0	29,0	2,98	30,5	43,0
1,74	0,5	12,0	3,02	0,0	15,0
1,82	5,2	13,0	3,10	0,4	12,0
1,97	19,8	31,0			

Tabela 13.

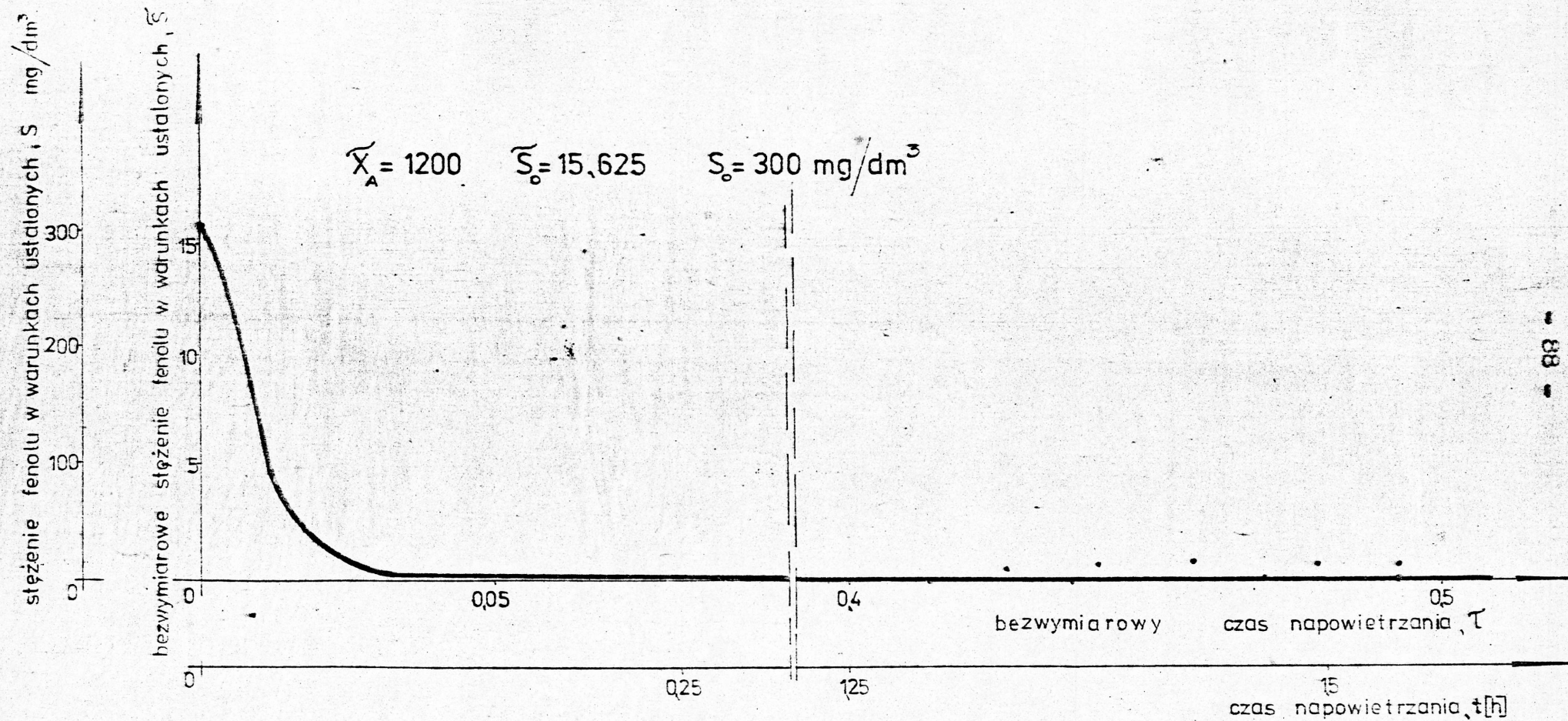
Zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze o całkowitym wymieszaniu dla $x_A = 2440 \text{ mg s.m./dm}^3$, $s_0 = 1200 \text{ mg/dm}^3$

Czas przetrzy- mania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂	Czas przetrzy- mania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂
1	2	3	1	2	3
1,22	62,5	115,0	2,24	110,0	111,0
1,28	99,0	176,3	2,37	52,0	87,0
1,31	0,5	38,0	2,53	3,3	18,0
1,40	60,5	47,5	2,58	89,0	88,0
1,53	18,2	22,0	2,69	91,0	136,0
1,65	21,0	31,0	2,85	138,0	201,0
1,70	95,0	115,0	2,90	0,8	19,0
1,76	31,0	76,0	3,04	47,0	89,0
1,88	0,0	41,0	3,19	5,7	14,0
1,95	100,0	176,0	3,30	46,0	53,0
2,08	53,0	83,0	3,42	0,0	21,0
2,17	7,8	31,0	3,51	3,7	19,0

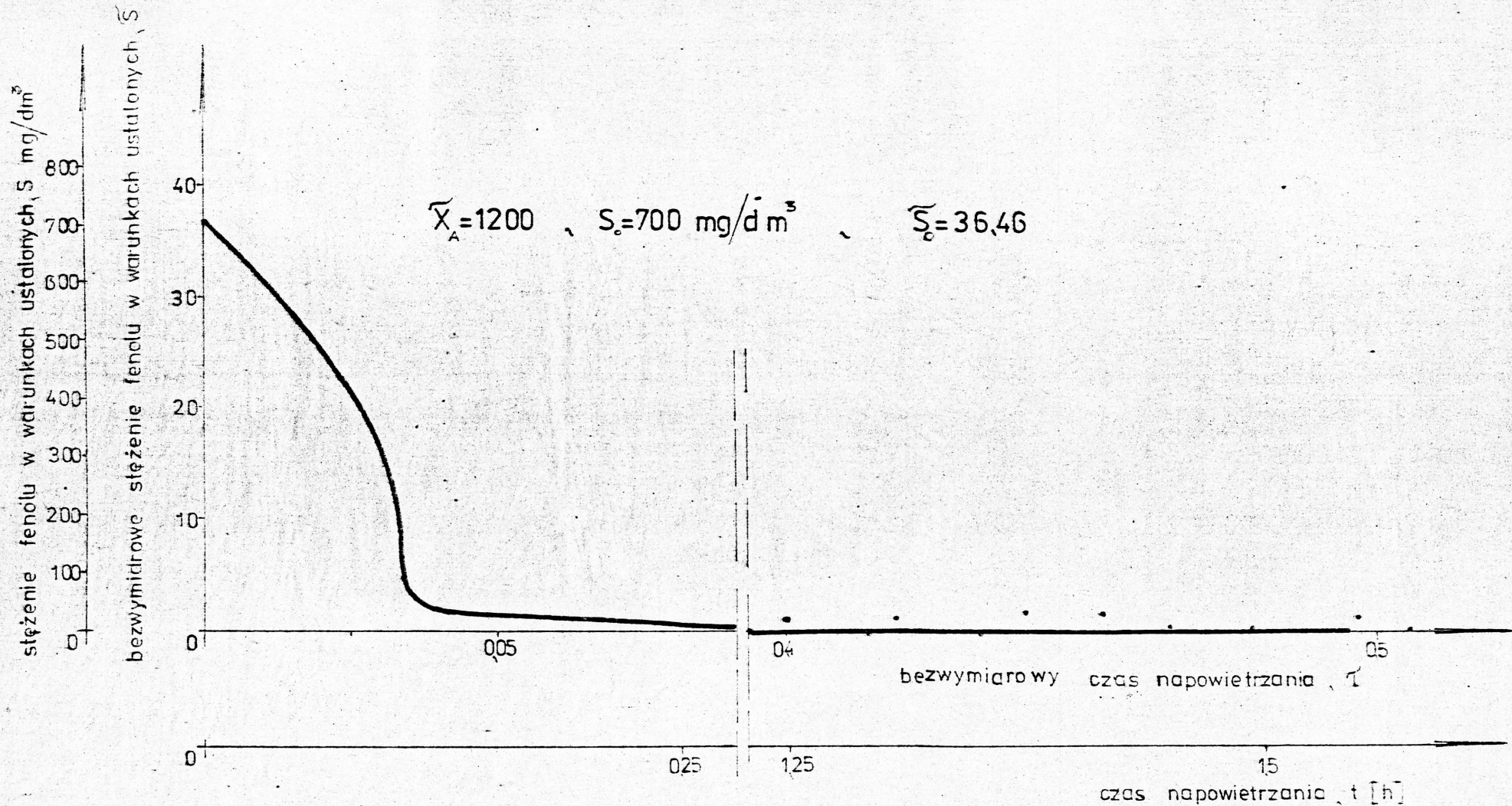
Zależność stężenia fenolu i ChZT "na zimno" od czasu przetrzymania w reaktorze o całkowitym wymieszaniu dla $x_A = 715 \text{ mg s.m./dm}^3$, $s_0 = 1200 \text{ mg/dm}^3$

Czas przetrzy- mania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂	Czas przetrzy- mania h	Stężenie fenolu mg/dm ³	ChZT "na zimno" mg/dm ³ O ₂
1	2	3	1	2	3
Skracanie czasu przetrzymania					
3,91	1,7	28,0	2,79	61,0	132,0
3,83	0,5	15,0	2,71	36,1	85,0
3,83	39,0	32,0	2,64	63,0	117,0
3,76	41,0	43,0	2,50	37,0	83,0
3,67	52,0	87,0	2,39	81,0	181,0
3,60	18,5	38,0	2,38	195,0	310,0
3,51	0,8	12,0	2,32	50,0	99,0
3,47	53,0	48,0	2,25	143,0	289,0
3,39	5,2	13,0	2,22	41,0	101,0
3,34	45,0	84,0	2,16	199,0	403,0
3,31	1,7	32,0	2,15	83,0	198,0
3,25	2,7	21,0	2,07	112,0	253,0
3,24	49,0	78,0	2,01	980,0	2013,0
3,17	63,0	111,0	1,98	810,0	1950,0
3,16	2,2	13,0	1,93	1140,0	2300,0
3,13	43,0	69,0	1,92	1010,0	2025,0
2,99	65,0	115,0	1,84	1090,0	2007,0
2,99	2,1	12,0	1,84	920,0	1750,0
2,93	3,7	19,0	1,78	1030,0	2100,0
2,91	62,0	118,0	1,73	810,0	1875,0
2,87	23,0	101,0	1,70	990,0	1920,0
2,82	3,1	19,0	1,66	880,0	1900,0

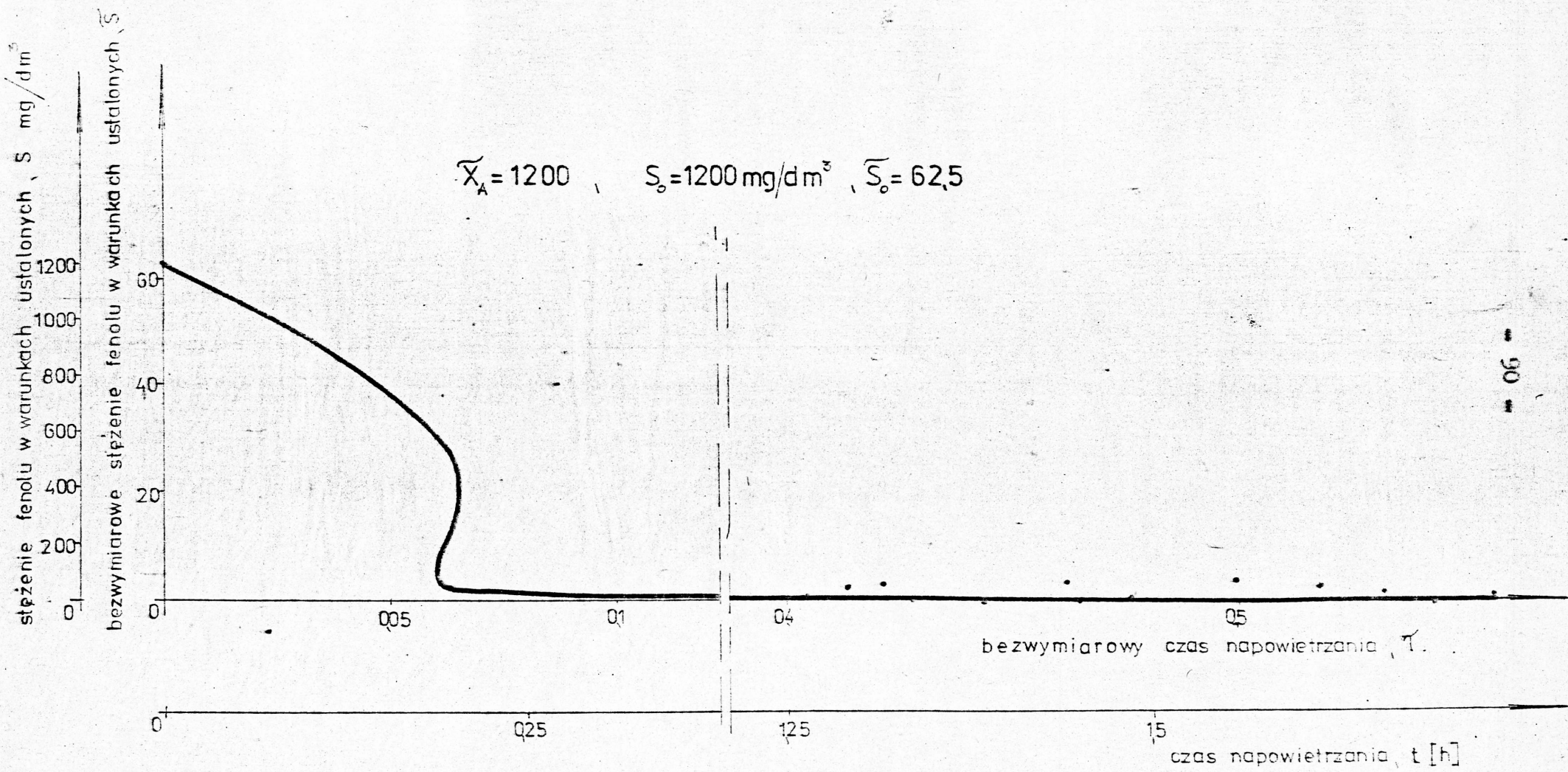
Wydłużanie czasu przetrzymania					
1,64	1080,0	2032,0	2,93	770,0	1453,0
1,67	990,0	2021,0	2,96	680,0	1201,0
1,73	890,0	1780,0	3,05	350,0	632,0
1,83	1030,0	2011,0	3,08	700,0	1320,0
1,92	970,0	1995,0	3,17	143,0	375,0
1,92	750,0	1930,0	3,22	670,0	1002,0
1,99	910,0	1800,0	3,28	65,0	127,0
2,12	1090,0	1990,0	3,36	1,7	113,0
2,15	770,0	1620,0	3,42	51,0	108,0
2,24	900,0	1750,0	3,48	3,8	37,0
2,32	1070,0	2000,0	3,53	60,0	112,0
2,41	980,0	2053,0	3,57	57,0	123,0
2,48	870,0	1740,0	3,65	2,4	31,0
2,58	900,0	1800,0	3,71	43,0	83,0
2,62	650,0	1485,0	3,79	31,0	60,0
2,73	840,0	1730,0	3,85	108,0	78,0
2,78	980,0	1820,0	3,88	0,8	33,0



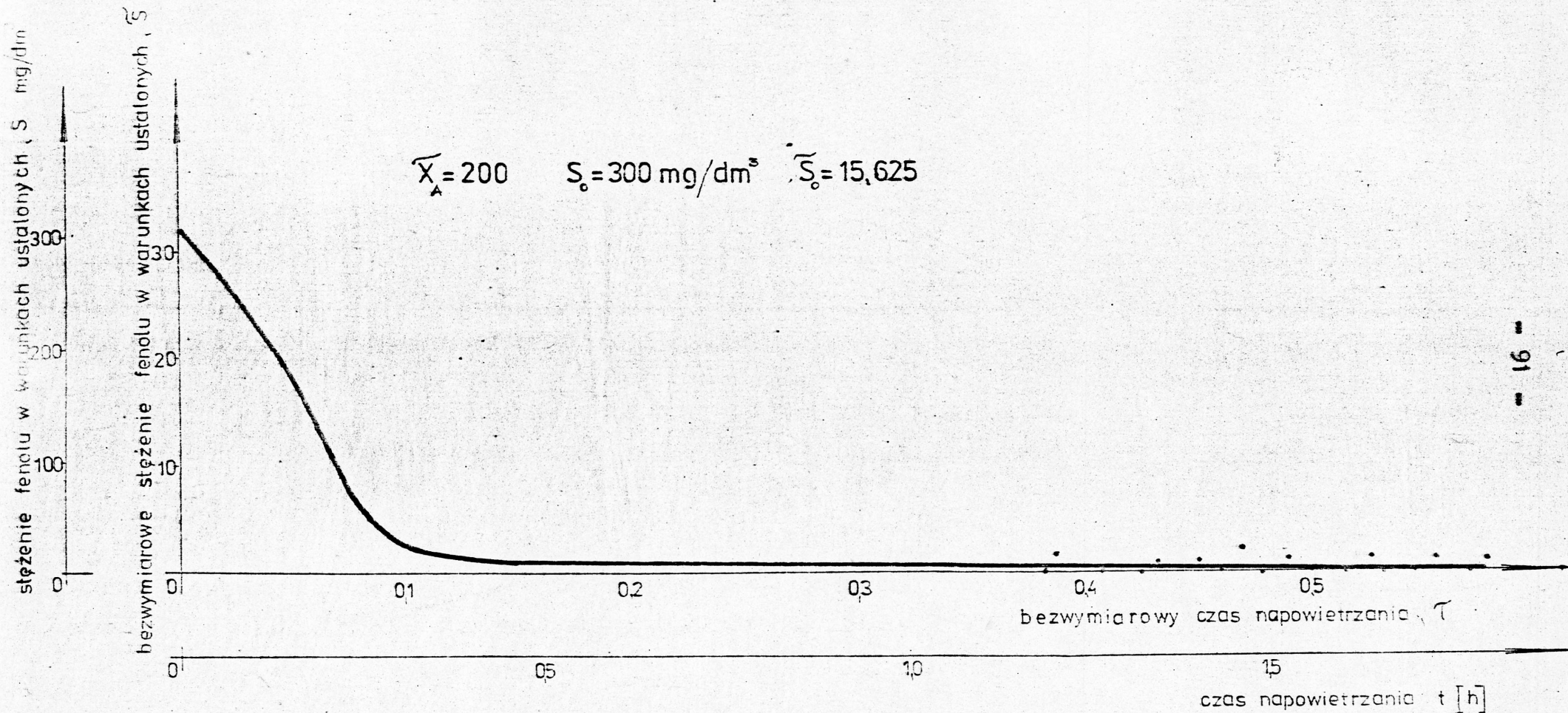
RYS.22. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU NAPOWIE-
 TRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU.



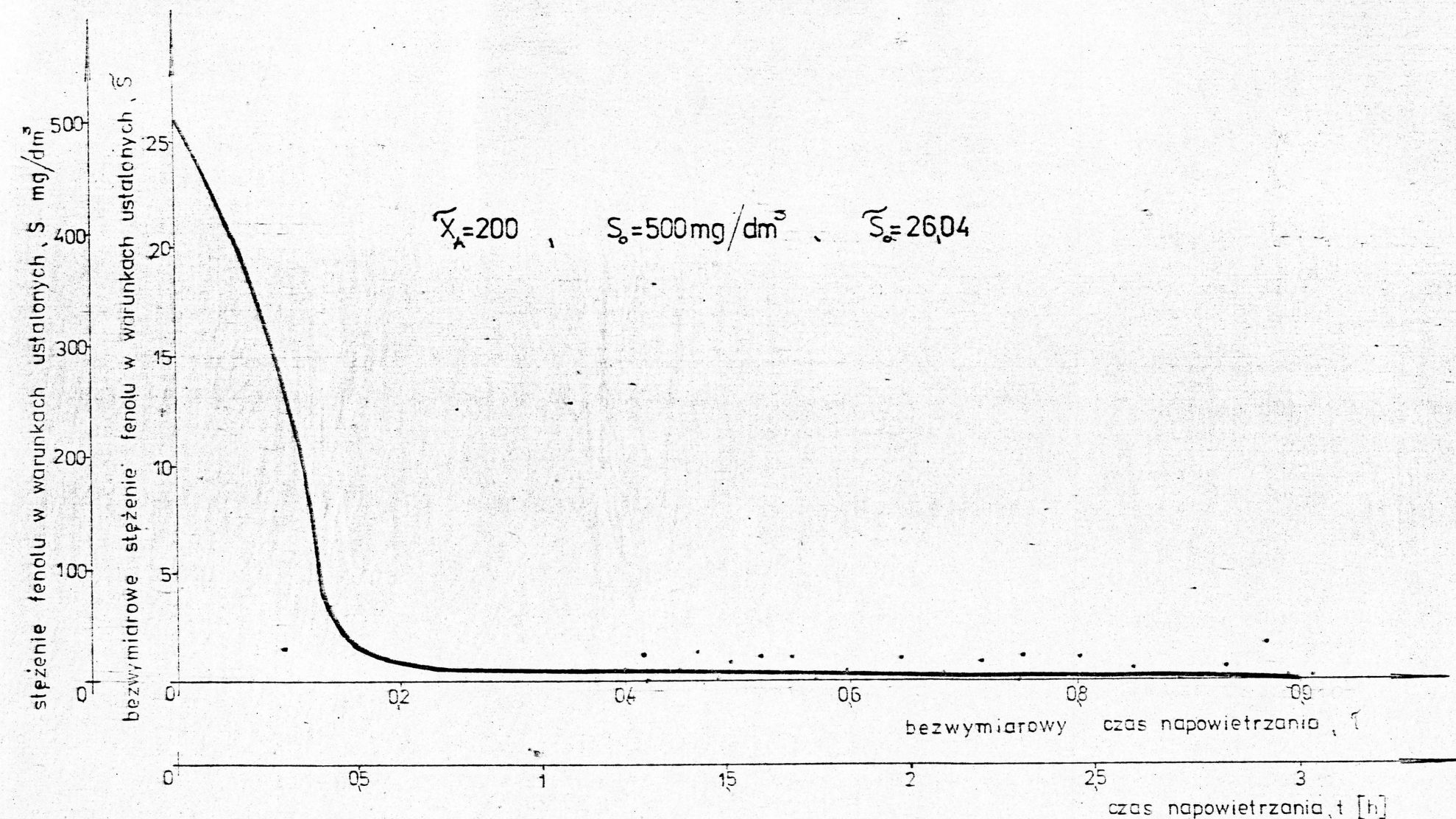
RYS.23. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU
 NAPOWIETRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU.



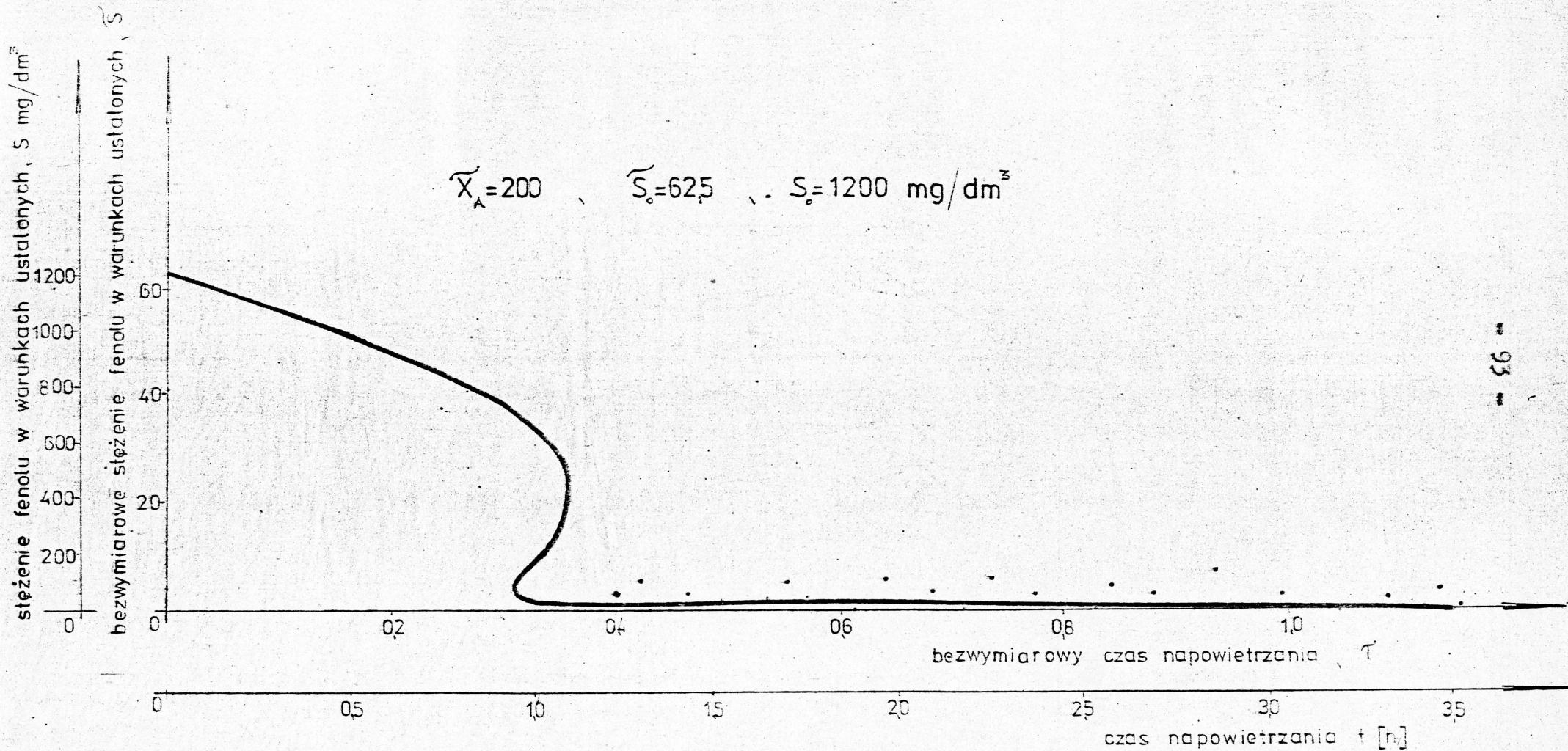
RYS.24. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU NAPOWIETRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU.



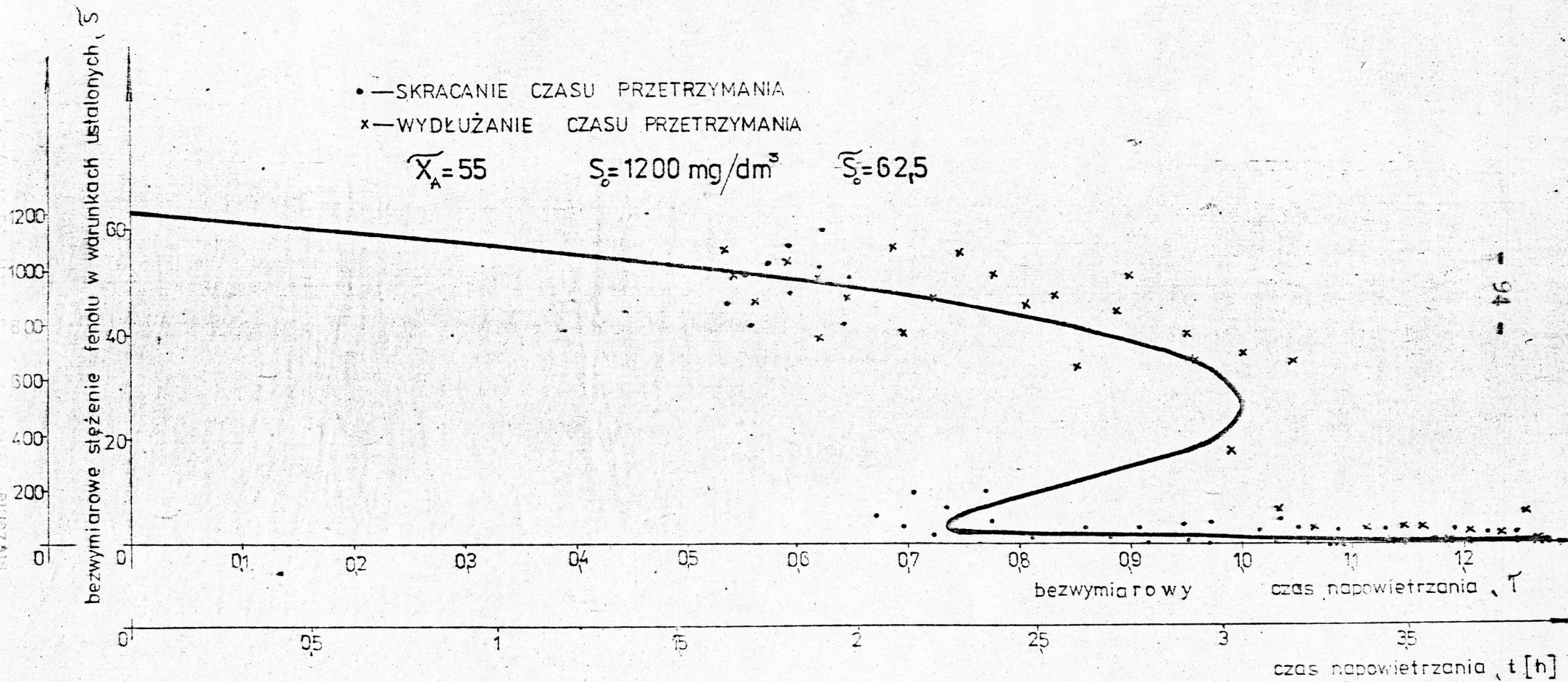
RYS.25. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU NAPOWIETRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU.



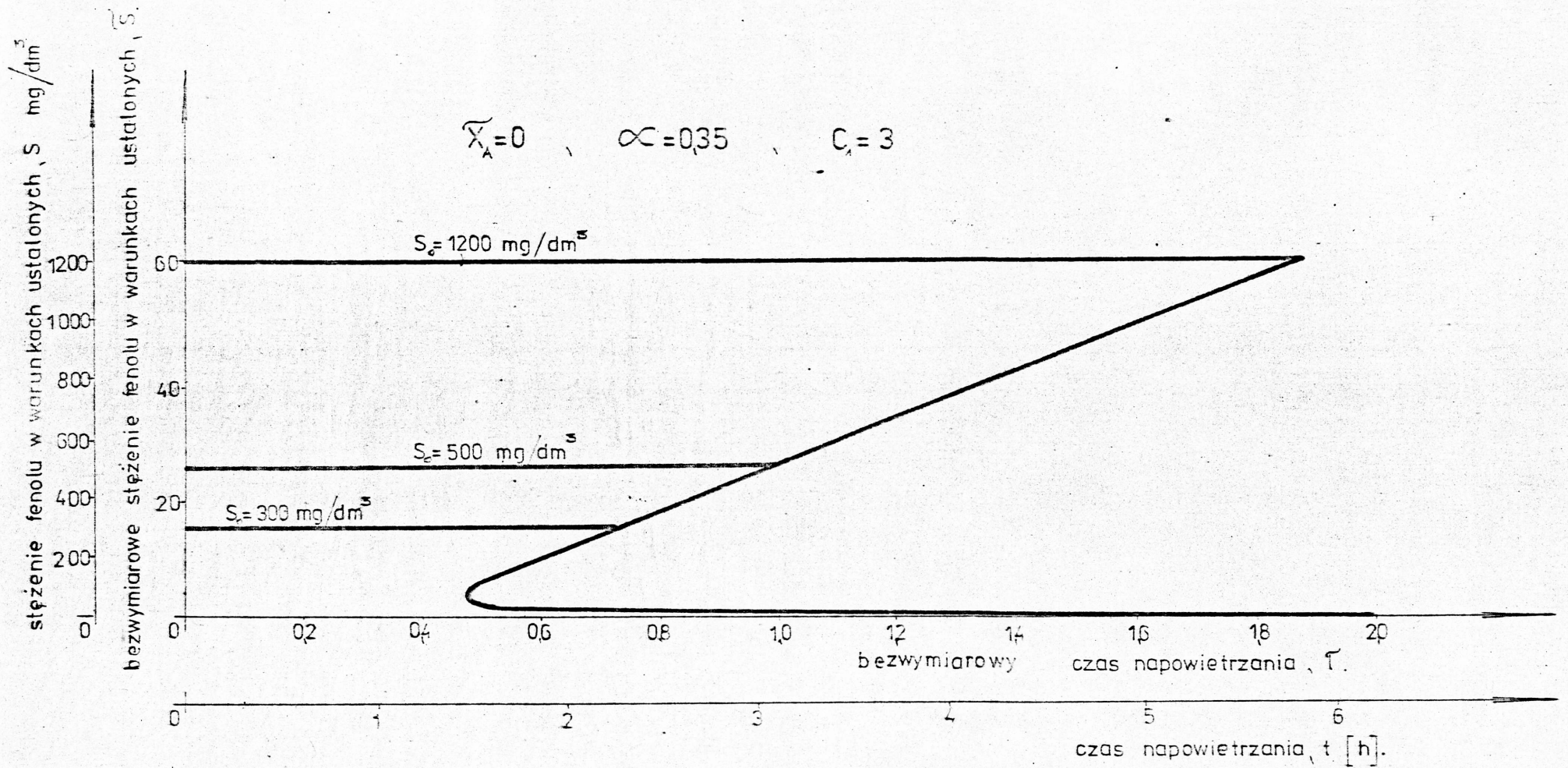
RYS. 26. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU NAPOWIETRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU



RYS.27. ZALEŻNOŚĆ STEŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU
 NAPOWIETRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU



RYS.28. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU NAPOWIETRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU.



RYS.29. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU W WARUNKACH USTALONYCH OD CZASU NAPOWIETRZANIA W REAKTORZE O CAŁKOWITYM WYMIESZANIU BEZ BIOMASY UNIERUCHOMIONEJ NA NOSNIKU.

6.43. Wyniki badań nad biodegradacją fenolu w reaktorze o przepływie tłokowym

Na rysunkach 30, 31 i 32 pokazano zależności stężenia substratu od czasu przetrzymania dla reaktorów o przepływie tłokowym i o całkowitym wymieszaniu, w przypadku gdy substrat nie inhibituje wzrostu mikroorganizmów.

Zależności te obliczono na podstawie modeli matematycznych /odpowiednio wzory 5.23 i 5.43/.

Na rysunkach 33 i 34 przedstawiono porównanie wyników badań nad biodegradacją fenolu w reaktorach o całkowitym wymieszaniu i o przepływie tłokowym przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku odpowiednio 715 i 2440 mg s.m./dm³ ($\bar{x}_A = 55$ i $\bar{x}_A = 200$) w sposób opisany w punkcie 5.1. Wyniki dla reaktora o całkowitym wymieszaniu zebrano w tabelach 13 i 14, a dla reaktora o przepływie tłokowym w tabelach 16 i 17.

Linie ciągłe na wykresach odpowiadają wartościom obliczonym na podstawie modeli matematycznych /wzory 5.23 i 5.43/.

6.5. Omówienie wyników badań

6.5.1. Omówienie wyników badań nad biodegradacją fenolu w warunkach statycznych

Podstawowym celem badań w warunkach statycznych było wyznaczenie parametrów opisujących kinetykę wzrostu mikroorganizmów na fenolu.

Przy wyznaczaniu wartości stałej szybkości wzrostu (μ), zgodnie z przewidywaniami uzyskiwano prostoliniowy odcinek na krzywej zależności $\ln x = f(t)$ /Rys. 18/. Na podstawie na-

Tabela 16.

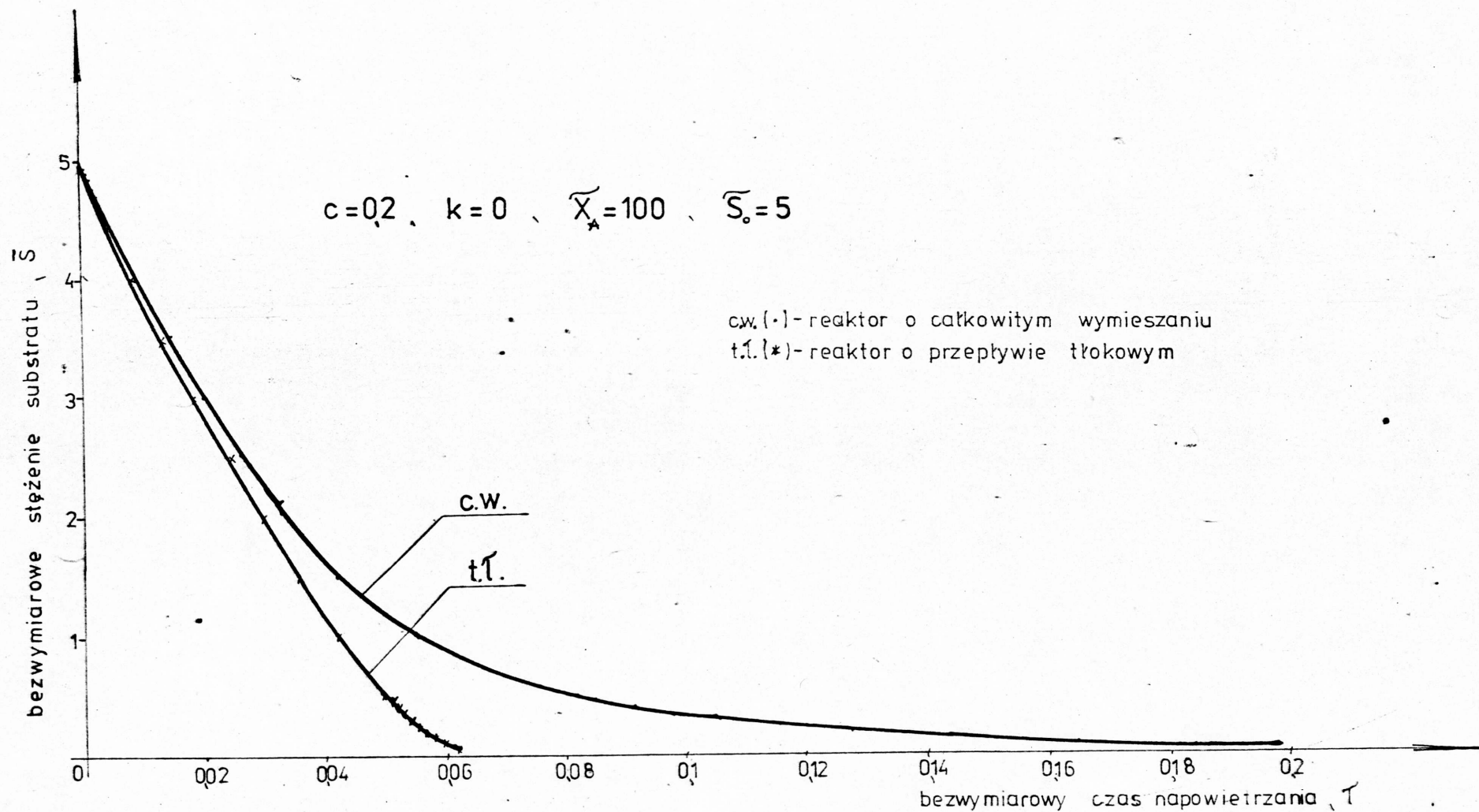
Zależność stężenia fenolu w symulowanym reaktorze o przepływie tłokowym od czasu przetrzymania dla $\bar{x}_A = 200$, $s_0 = 1200$ mg/dm³

Czas przetrzymania	Stężenie fenolu
0,5	1180
1,0	1020
1,5	710
2,0	415
2,5	211
3,0	0,0
3,5	0,0

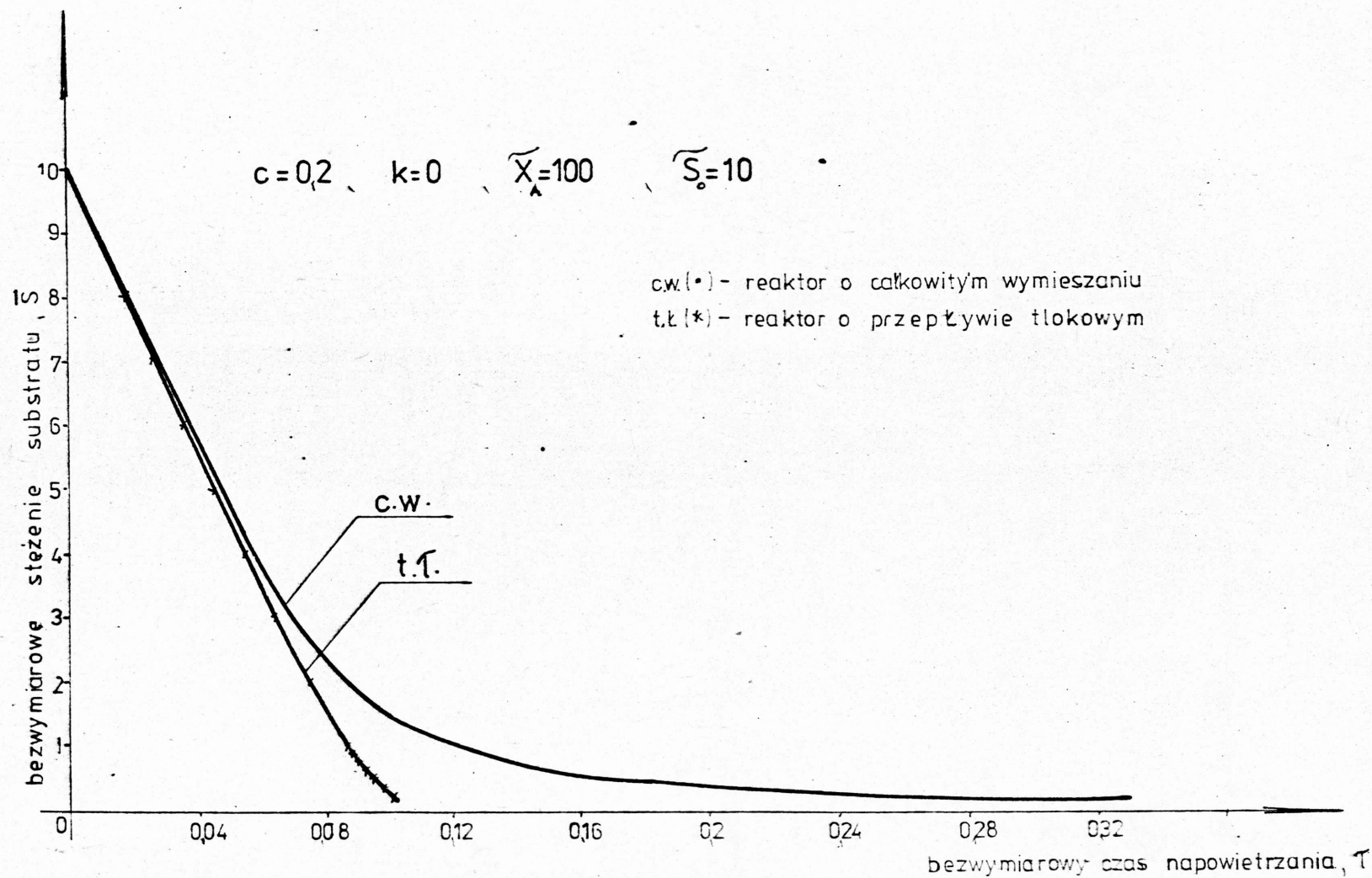
Tabela 17.

Zależność stężenia fenolu w symulowanym reaktorze o przepływie tłokowym od czasu przetrzymania dla $\bar{x}_A = 55$, $s_0 = 1200$ mg/dm³

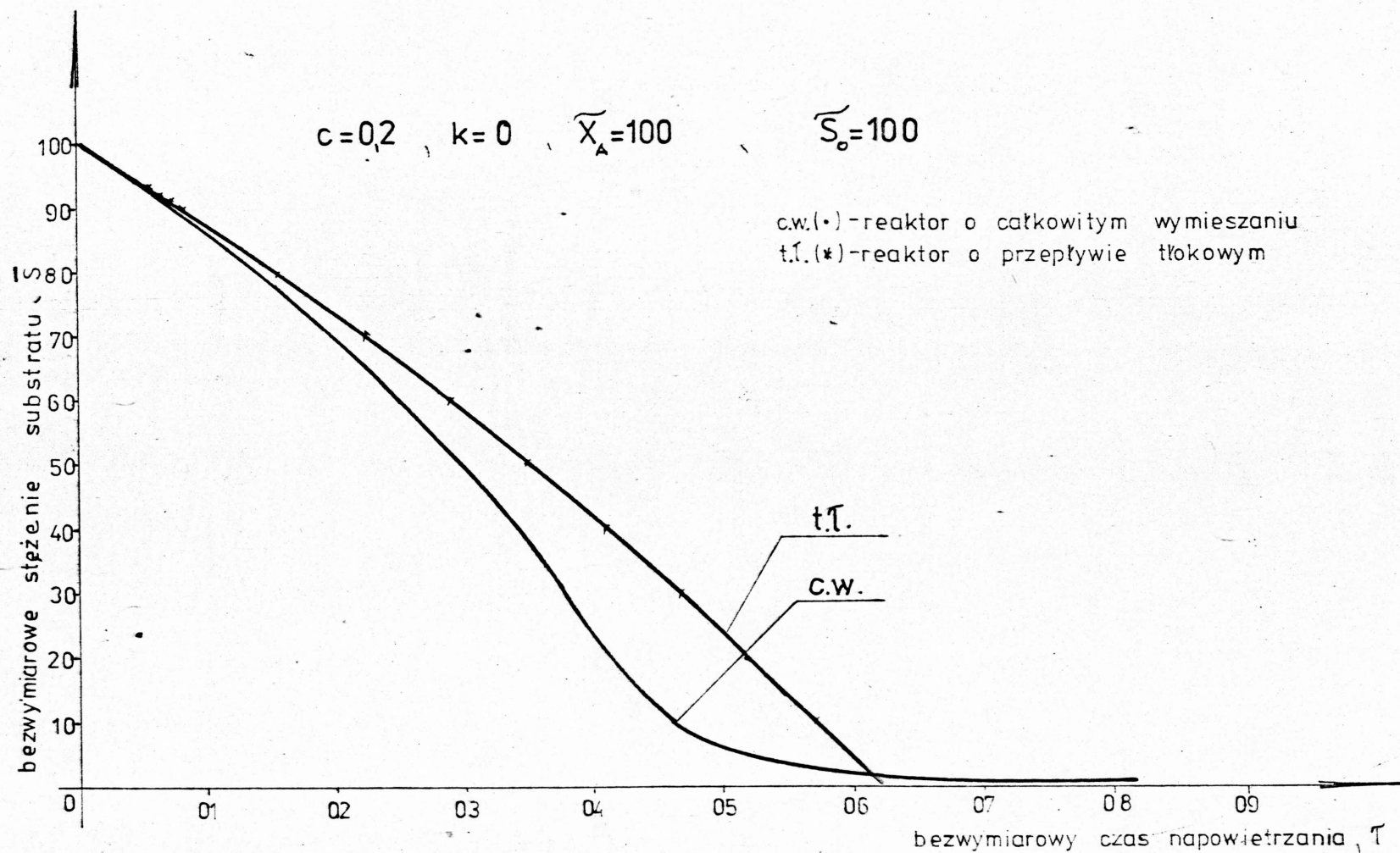
Czas przetrzymania	Stężenie fenolu
0,5	1190
1,0	1180
1,5	1130
2,0	1050
2,5	1040
3,0	920
3,5	860
4,0	740
4,5	610
5,0	520
5,5	415
6,0	228
6,5	56
7,0	0,0
7,5	0,0



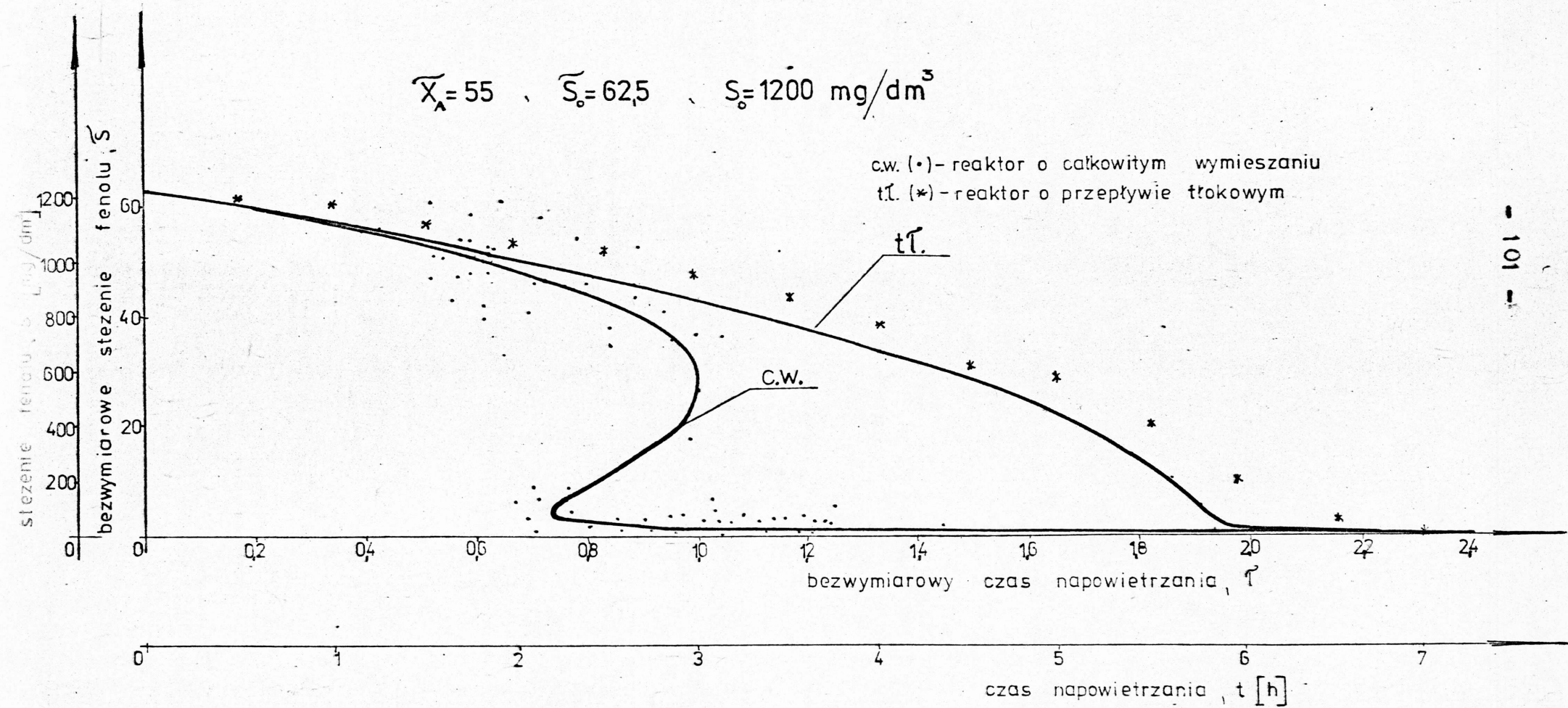
RYS.30. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA SUBSTRATU OD CZASU PRZETRZYMANIA DLA SUBSTRATU NIE INHIBITUJĄCEGO WZROSTU MIKROORGANIZMÓW.



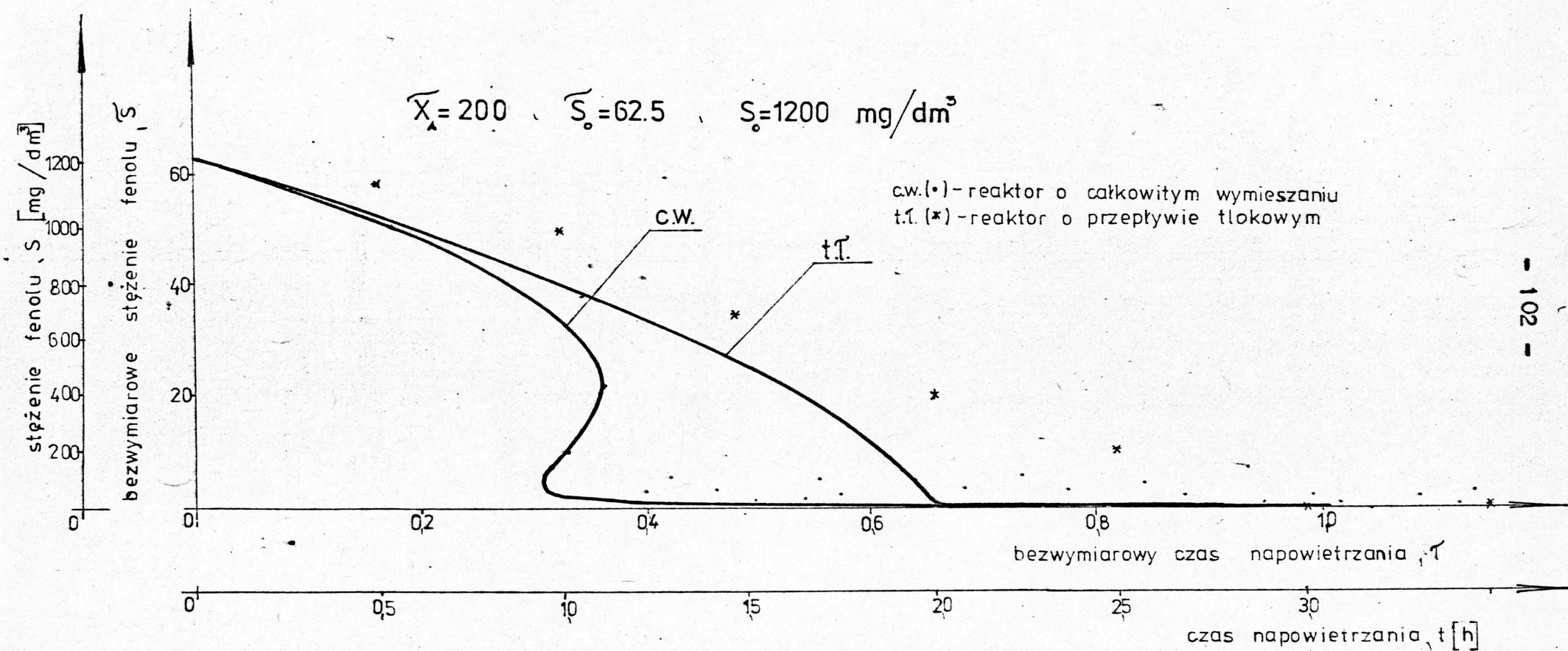
RYS. 31. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA SUBSTRATU OD CZASU PRZETRZYMANIA DLA SUBSTRATU NIE INHIBITUJĄCEGO WZROSTU MIKROORGANIZMÓW.



RYS. 32. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA SUBSTRATU OD CZASU PRZETRZYMANIA DLA SUBSTRATU NIE INHIBITUJĄCEGO WZROSTU MIKROORGANIZMÓW.



RYS.33. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU OD CZASU NAPOWIETRZANIA



RYS.34. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA FENOLU OD CZASU NAPOWIEETRZANIA

chylenia tego odcinka /które zależało od stężenia początkowego fenolu/ obliczono wartość stałej μ dla odpowiadającego mu stężenia początkowego fenolu w hodowli.

Wyznaczone wartości stałej μ w zależności od stężenia fenolu przedstawiono na rysunku 19. Na tym samym rysunku przedstawiono krzywą zależności $\mu = f(s)$ sporządzoną na podstawie obliczeń ze wzoru 4.22, w którym przedstawiono wartości stałych wyznaczone doświadczalnie w punkcie 6.4.1.2.

Jak widać największe rozbieżności pomiędzy wartościami obliczonymi i wyznaczonymi występują przy niskich stężeniach fenolu. Wydaje się, że jest to spowodowane niewielkim zakresem zmian stężenia mikroorganizmów /które to zmiany są podstawą wyznaczania stałej μ /, co może powodować znaczne błędy analityczne.

Na podstawie wyników zestawionych w tabeli 6. można powiedzieć, że wartość współczynnika wydajności wzrostu mikroorganizmów zależy od stężenia początkowego fenolu ($\bar{s}_0$), a zatem także i od wartości stałej szybkości wzrostu mikroorganizmów (μ). Zależność $\frac{1}{Y} = f\left(\frac{1}{\mu}\right)$ jest rzeczywiście zbliżona do prostopadkowej /Rys. 21/, co jest zgodne z przewidywaniami.

6.5.2. Omówienie wyników badań nad biodegradacją fenolu w warunkach dynamicznych

6.5.2.1. Biodegradacja fenolu w warunkach dynamicznych przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku

$$x_A = 14\ 640 \text{ mg s.m./dm}^3 \quad (\bar{x}_A = 1200) .$$

Jak widać z rysunków 22, 23 i 24 ^{dane doświadczalne} obejmują tylko ten zakres czasów przetrzymania, w którym wartości stężenia fenolu

obliczone na podstawie modelu matematycznego są równe bądź bardzo bliskie zera. Wynika^{to} stąd, że z uwagi na intensywne wynoszenie nośnika z reaktora nie było możliwe wykonanie doświadczeń przy czasach przetrzymania w reaktorze krótszych niż 1,25 h.

Ponadto z uwagi na wymiary rysunków, umieszczono na nich tylko część punktów empirycznych /do $t = 1,6$ h/.

Sprawność usuwania fenolu i stopień obniżki ChZT były bardzo wysokie /nie zależnie od stężenia substratu w dopływie/ i wahały się odpowiednio w granicach od 93 do 100% i od 92 do 99%. Wartość teoretyczna /obliczona na podstawie modelu/ wynosi rzędu 100%, co pozwala przyjąć stwierdzenie o przybliżonej zgodności modelu matematycznego opisanego równaniem 5.43 z doświadczeniem.

Występujące rozbieżności mogą być przypadkowe lub spowodowane zakłóceniami, które chwilowo występowały w czasie pracy reaktora. Należą do nich chwilowe wyłączanie dopływu powietrza czy roztworu substratu z powodu zaniku napięcia w sieci oraz niedokładności w oznaczeniu stężenia biomasy unieruchomionej na nośniku, stężenia fenolu i ChZT. Ponadto przyczyną może być zjawisko krótkich spięć występujących w reaktorze, który tylko w przybliżeniu spełnia warunki pełnego wymieszania.

6.5.2.2. Biodegradacja fenolu w warunkach dynamicznych,
przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku
 $x_A = 2440 \text{ mg s.m./dm}^3$ ($\bar{x}_A = 200$).

Także w tym przypadku /rys. 25, 26, 27 oraz tabele 11, 12 i 13/ sprawność usuwania fenolu i stopień obniżki ChZT były bardzo wysokie i wahały się odpowiednio w granicach od 89 do

do 100% i od 91 do 99%, przy wartości teoretycznej rzędu 100%. Można zatem stwierdzić, że istnieje przybliżona zgodność modelu z doświadczeniem.

6.5.2.3. Biodegradacja fenolu w warunkach dynamicznych, przy stężeniu biomasy unieruchomionej na nośniku $x_A = 715 \text{ mg s.m./dm}^3$ ($\bar{x}_A = 55$).

Jedno z ważniejszych spostrzeżeń poczynionych na podstawie analizy modelu matematycznego /punkt 5.2/ dotyczyło niestabilności pracy reaktora. Aby zjawisko niestabilności można było weryfikować empirycznie, przedział niestabilnej pracy reaktora musi mieścić się w przedziale czasów przetrzymania, przy których nośnik nie jest intensywnie wynoszony do odpływu. W przypadku reaktora tutaj stosowanego, przedział ten obejmował czasy napowietrzania powyżej 1,25 h. Na podstawie obliczeń modelowych stwierdzono, że przy wartościach stałych K_S , K_I , μ_m , Y_{EG} i m wyznaczonych w punkcie 6.4.1, przedział niestabilności pracy reaktora znajduje się przy czasach napowietrzania wyższych od 1,25 h dla stężenia biomasy unieruchomionej na nośniku rzędu 700 mg s.m./dm^3 /odpowiada to wartości $\bar{x}_A \approx 55$ /.

Przy takim stężeniu biomasy zbadano zależność stężenia fenolu i ChZT w warunkach ustalonych od czasu przetrzymania w reaktorze, przy stężeniu fenolu w dopływie 1200 mg/dm^3 . Próby rozpoczęto przy czasie przetrzymania 3,91 h i skracano go do 1,66 h /Tabela 14/. Otrzymane wyniki odpowiadają punktom oznaczonym na rys. 28 kropkami.

Jak widać, przy zmniejszeniu czasu przetrzymania do około 2 h nastąpił gwałtowny skok stężenia fenolu w odpływie reaktora

od wartości rzędu 100 mg/dm^3 do wartości rzędu 900 mg/dm^3 . Odpowiada temu nagły spadek sprawności usuwania fenolu i stopnia obniżki ChZT od około 92% do około 25%. Dalsze zmniejszanie czasu przetrzymania powoduje nie znaczne zmiany stężenia fenolu i ChZT w warunkach ustalonych.

Po osiągnięciu czasu napowietrzania 1,66 h rozpoczęto jego wydłużanie. Wyniki uzyskane w tej części doświadczenia zebrano w drugiej części tabeli 14 i przedstawiono graficznie na rysunku 28 /punkty oznaczone krzyżykami/. Wydłużenie czasu napowietrzania do około 2 h nie spowodowało nagłego skoku stężenia fenolu do niskich wartości. Dalsze stopniowe wydłużanie czasu przetrzymania do około 3 h spowodowało powolny spadek stężenia fenolu do około 800 mg/dm^3 . Dopiero przy czasie napowietrzania około 3,3 godziny nastąpił nagły spadek stężenia fenolu do około 50 mg/dm^3 . Odpowiada to wzrostowi efektywności usuwania fenolu i stopnia obniżki ChZT z około 33% do około 96%. Jak widać na rysunku 28 istnieje tylko przybliżona ilościowa zgodność modelu matematycznego z doświadczeniem. Przyczyny tych rozbieżności wyjaśniono już przy analizie wykresów na rysunkach od 22 do 24.

Bardzo interesujące jest potwierdzenie się przewidywań teoretycznych dotyczących charakteru niestabilności pracy reaktora /pkt. 5.2./. Doświadczenie wykazało, iż rzeczywiście po skróceniu czasu napowietrzania do pewnej wartości /tutaj 2 h/ następuje nagły trwały spadek sprawności pracy reaktora, który może być zlikwidowany skokowo dopiero po znacznym wydłużeniu czasu przetrzymania /tutaj do 3 h/. Możliwość przewidzenia tego zjawiska na podstawie analizy modelu matematycznego nazywana będzie w dalszej części "zgodnością jakościową"

modelu z doświadczeniem.

Gdyby nawet udało się uzyskać dobrą zgodność ilościową modelu matematycznego z doświadczeniem w skali laboratoryjnej, to ze względu na wyidealizowane warunki /stały odczyn, temperatura, minimalne zmiany składu ścieków dopływających i czasu przetrzymania/ nie można byłoby spodziewać się analogicznej zgodności w technicznym procesie oczyszczania ścieków fenolowych.

Zgodność jakościowa stwierdzona w skali laboratoryjnej dotyczy zjawiska niestabilnej pracy reaktora w pewnym przedziale czasów przetrzymania. Niestabilność ta wynika z charakteru zależności $\mu = f(s)$, którą dla fenolu przedstawiono graficznie na rysunku 19. Niezależnie od matematycznego opisu tej krzywej, z faktu, że stała μ rośnie ze wzrostem stężenia substratu osiąga maksimum, a następnie maleje /czyli, że tą samą wartość μ można osiągnąć przy dwóch stężeniach substratu/, wynika możliwość niestabilnej pracy reaktora o całkowitym wymieszaniu. Zależność podobną do pokazanej dla fenolu na rys. 19 uzyskać można dla wielu innych związków syntetycznych [34,35] .

Zatem także dla biodegradacji tych związków w reaktorze o całkowitym wymieszaniu istnieje niebezpieczeństwo niestabilnej pracy [34] .

6.5.2.4. Porównanie procesu biodegradacji fenolu w procesie wykorzystującym immobilizowane mikroorganizmy z konwencjonalnym procesem osadu czynnego

Na rysunku 29. przedstawiono zależność stężenia fenolu od czasu przetrzymania w warunkach ustalonych dla parametrów

takich jak w konwencjonalnie stosowanym procesie osadu czynnego ($\bar{x}_A = 0$; $\alpha = 0,35$; $c_1 = 3$).

Przy zachowaniu tych parametrów oraz wysokiego stopnia usuwania substratu, stężenie biomasy w komorze napowietrzania będzie wynosić około 3 g s.m./dm³. Odpowiada to w przybliżeniu stężeniu biomasy w reaktorze z immobilizowanymi mikroorganizmami przy $\bar{x}_A = 200$ /Rys. 25, 26, 27/.

Porównując wykresy na tych rysunkach z wykresem na rys. 29 łatwo zauważyć, że o ile w procesie osadu czynnego niestabilność pracy występuje zarówno dla 300, 500 i 1200 mg/dm³ fenolu, to w procesie z mikroorganizmami immobilizowanymi dla stężeń 300 i 500 mg/dm³ niestabilności nie obserwuje się.

Wysoką /ponad 90%/ sprawność usuwania fenolu uzyskać można przy czasach przetrzymania bardzo krótkich /nawet poniżej 1,0 h/, gdy w procesie osadu czynnego dla uzyskania takiej efektywności teoretycznie wymagane są czasy przetrzymania około 1,5 godziny i dłuższe. Dodatkową niedogodnością jest niebezpieczeństwo wypłukania biomasy z reaktora /w wyniku niestabilnej pracy/ i związany z tym zanik usuwania fenolu.

Ponadto przy krótkich czasach napowietrzania osad czynny ma gorsze właściwości sedymentacyjne, co utrudnia utrzymanie odpowiedniego stężenia osadu w komorze, zwiększając możliwość wypłukania biomasy.

Z powyższych względów w praktyce rzadko stosuje się oczyszczanie ścieków o wysokim stężeniu fenolu, przestrzegając przy tym zasady stosowania niskich obciążeń komory ładunkiem zanieczyszczeń [36].

W praktyce oznacza to obciążenie komory ładunkiem zanieczyszczeń nie przekraczające 1000 g BZT₅/m³d.

Dla procesu wykorzystującego mikroorganizmy immobilizowane przy $\bar{x}_A = 200$ uzyskano ponad 90% usunięcia fenolu dla obciążenia komory ładunkiem od 2580 do 35540 g BZT₅/m³d.

Należy jednak podkreślić, że górna wartość tego obciążenia odpowiada czasowi przetrzymania 1,22 godziny /w przeliczeniu na całą objętość komory 1,31 godziny/.

Jak widać z wykresu na rys. 27 ten czas przetrzymania znajduje się w bezpośredniej bliskości strefy niestabilnej pracy reaktora i w praktyce nagły wzrost stężenia fenolu czy natężenia przepływu może spowodować załamanie się procesu.

Wracając do procesu osadu czynnego /Rys. 29/ można powiedzieć, że teoretycznie można uzyskać wysoką sprawność usuwania fenolu nawet przy obciążeniu komory ładunkiem 22 400 g BZT₅/m³d, przy stężeniu fenolu w dopływie 1200 mg/dm³.

Zatem można byłoby sądzić, że teoretycznie pod względem wydajności tradycyjna komora osadu czynnego jest porównywalna z reaktorem z immobilizowanymi mikroorganizmami. Trzeba jednak pamiętać, że praca przy tak krótkich czasach przetrzymania czyni proces bardzo wrażliwym na ilościowe i jakościowe skoki obciążenia. W konsekwencji prowadzi to w praktyce do niskich efektów pracy komory osadu czynnego.

Nie wydłużając czasu napowietrzania można polepszyć odporność układu na skokowe zmiany obciążeń /zwiększyć "pojemność buforową" układu/ przez zwiększenie stężenia biomasy w komorze napowietrzania. W procesie osadu czynnego prowadzi to do konieczności budowy osadników wtórnych o zwiększonych gabarytach, z uwagi na zachowanie odpowiednio niskiego obciążenia powierzchni rzutu osadnika wtórnego ładunkiem zawieszin.

W procesie z mikroorganizmami immobilizowanymi na ziamistym

nośniku obciążona biomasa ma bardzo dobre właściwości sedymentacyjne. W związku z tym zwiększenie zawartości biomasy, które tutaj uzyskuje się łatwo przez zwiększenie zawartości nośnika w komorze, nie wymaga budowy bardzo dużego osadnika wtórnego.

Dla przykładu przy ilości nośnika stanowiącej 40% objętości reaktora, uzyskano stężenie biomasy około 14 640 mgs.m./dm³. W tych warunkach uzyskiwano bardzo wysoki stopień usunięcia fenolu /Rys. 22, 23, 24/ przy obciążeniu komory ładunkiem do 19 050 g BZT₅/m³d przy czasie przetrzymania w osadniku wtórnym, wynoszącym około 6 minut.

Wynika stąd jednoznacznie, że wykorzystanie mikroorganizmów immobilizowanych na nośniku ziarnistym do oczyszczania ścieków, pozwala zarówno zmniejszyć niezbędne gabaryty komory napowietrzania jak i osadnika wtórnego.

6.5.2.5. Niedogodności stosowania reaktorów z mikroorganizmami immobilizowanymi na nośniku

W świetle przeprowadzonych badań laboratoryjnych efektywność usuwania fenolu w reaktorze jest bezsporna. Ze względów praktycznych niezmiernie ważna jest także obniżka wskaźników tlenowych /ChZT, BZT₅, utlenialność/ w ściekach oczyszczonych w stosunku do ścieków surowych.

O stopniu obniżki wskaźników tlenowych decyduje efektywność rozkładu organicznych związków koloidalnych i rozpuszczonych /która tutaj była bardzo wysoka/ oraz stopień usunięcia ze ścieków oczyszczonych mikroorganizmów, które powstają w wyniku biochemicznego rozkładu związków organicznych.

W omawianym reaktorze część przyrastającej biomasy nie

była koagulowana przez skupiska mikroorganizmów unieruchomionych na nośniku, a tworzyła drobnodispersyjną zawiesinę. Zawiesina ta trudno oddzielała się od ścieków oczyszczonych. Znajdowało to swój wyraz w porównaniu ChZT ścieków oczyszczonych sączonech i niesączonech.

W ściekach niesączonech ChZT było z reguły o około 200 do 300% wyższe od tego wskaźnika w ściekach sączonech.

Nadmienić należy, że występowanie podobnego efektu w procesie ^{osadu} czynnego /osad spęczniały/ prowadzi do kłopotów z utrzymaniem odpowiedniego stężenia biomasy, a w konsekwencji wypłukania jej z komory i załamania procesu biologicznego oczyszczania ścieków.

W procesie z mikroorganizmami immobilizowanymi takie niebezpieczeństwo nie zachodzi. Kłopotliwe są tylko konsekwencje wprowadzania drobnodispersyjnej zawiesiny mikroorganizmów do odbiornika. Istnieje jednak różnica pomiędzy wprowadzeniem do odbiornika martwej substancji i równoważnej ilości /wyrażonej jako ChZT/ związków organicznych w formie żywych mikroorganizmów. Mikroorganizmy znajdujące się w odbiorniku w postaci trudnosedymetującej zawiesiny, mogą wzmoczyć proces samoczyszczenia wód, w konsekwencji którego same ulegną mineralizacji na drodze samoutlenienia.

Niezależnie od tego, wprowadzenie mikroorganizmów do odbiornika powoduje dodatkowe zużycie tlenu. W konsekwencji, przy niedużej zawartości tlenu w odbiorniku, prowadzi to do odtlenienia jego wód ze wszystkimi negatywnymi skutkami.

Autorowi wydaje się jednak możliwe /w szczególnych przypadkach/ odprowadzanie drobnodispersyjnej zawiesiny mikroorganizmów do odbiornika, pod warunkiem jego bardzo dobrego

natlenienia.

Rozstrzygnięcie tej kwestii wymaga przeprowadzenia badań.

Niezależnie od tego zostały podjęte prace w skali pilotowej nad skutecznym wyeliminowaniem zawiesiny mikroorganizmów ze ścieków oczyszczonych w reaktorze z immobilizowanymi mikroorganizmami.

6.5.2.6. Porównanie pracy reaktorów o przepływie tłokowym i o całkowitym wymieszaniu

Rozpowszechniony jest pogląd, że reaktor o przepływie tłokowym jest w procesie biologicznego oczyszczania ścieków wydajniejszy od reaktora z całkowitym wymieszaniem [37, 38] .

W reaktorze o pełnym wymieszaniu stężenie zanieczyszczeń jest takie samo jak w odpływie /a więc bardzo niskie/. Zatem siła napędowa biodegradacji jest bardzo mała, czyli powolny jest proces oczyszczania ścieków /Rys. 1, krzywa I/.

W reaktorze o przepływie tłokowym stężenie zanieczyszczeń maleje wzdłuż długości. Zatem w początkowym odcinku reaktora siła napędowa biodegradacji jest duża, czyli duża jest szybkość przyrostu mikroorganizmów, co w konsekwencji prowadzi do uzyskania określonych efektów oczyszczania ścieków w czasie krótszym niż w reaktorze o całkowitym wymieszaniu.

Rozumowanie takie jest prawdziwe w przypadku gdy założymy, że w reaktorze o przepływie tłokowym na całej jego długości występuje jednakowe stężenie biomasy, równe stężeniu biomasy w reaktorze o całkowitym wymieszaniu [38] .

Założenie to w rzeczywistości jest niespełnione.

Zakładając jednakowy zapas biomasy w reaktorach o całkowitym wymieszaniu i o przepływie tłokowym oraz przyjmując

/zgodnie z rzeczywistością/, że stężenie mikroorganizmów w tym drugim reaktorze jest niższe na jego początku i rośnie w miarę zbliżania się do odpływu, dochodzimy do wniosku, że reaktor o przepływie tłokowym niekoniecznie musi być wydajniejszy od reaktora o całkowitym wymieszaniu.

Pomimo bowiem większej wartości μ w początkowym odcinku reaktora /Rys. 1, krzywa I/, rozkład zanieczyszczeń prowadzony jest przez mniejszą ilość mikroorganizmów.

W reaktorze o całkowitym wymieszaniu, mimo małej wartości μ proces przebiega cały czas przy udziale większej ilości mikroorganizmów.

Na rysunkach 30, 31 i 32 pokazano zależność stężenia substratu w reaktorach o przepływie tłokowym i o całkowitym wymieszaniu przy jednakowej ilości biomasy unieruchomionej na nośniku ($\bar{x}_A = 100$). Są to zależności teoretyczne obliczone na podstawie modeli matematycznych reaktorów /odpowiednio wzory 5.23 i 5.43/.

Jak widać reaktor o przepływie tłokowym może mieć przewagę nad reaktorem o całkowitym wymieszaniu. Ma to miejsce przy dużych stężeniach biomasy w reaktorze lub stosunkowo niskim stężeniu substratu w dopływie. W przypadku niskich stężeń biomasy i stosunkowo wysokich stężeń substratu wydajniejszy jest reaktor o całkowitym wymieszaniu.

W przypadku biologicznego ^{oczyszczania} ścieków przemysłowych, zawierających związki chemiczne inhibitujące wzrost mikroorganizmów /np. fenole/, reaktor o całkowitym wymieszaniu z reguły jest sprawniejszy od reaktora o przepływie tłokowym. Wynika to stąd, że dla związków inhibitujących wzrost mikroorganizmów, po przekroczeniu pewnego stężenia substratu stała

szybkości wzrostu mikroorganizmów (μ) maleje /Rys.1, krzywa II/. Efekt ten pomija w swojej pracy Scott [39] /prezentując dla fenolu rozumowanie analogiczne jak dla typowych ścieków bytowo-gospodarczych/ i dochodzi do wniosku, że w przypadku biodegradacji fenolu wydajniejszy jest układ o przepływie tłokowym.

Pogląd ten jest według mnie niesłuszny. Dla potwierdzenia tego wykonano porównanie modeli matematycznych obu typów reaktorów. Ponadto porównano wyniki eksperymentów nad biodegradacją fenolu w reaktorze o całkowitym wymieszaniu i o przepływie tłokowym. Reaktor o przepływie tłokowym symulowano sposobem opisanym w punkcie 5.1. Badania przeprowadzono przy wartościach $\bar{x}_A = 55$ i $\bar{x}_A = 200$, dla stężenia fenolu w dopływie $s_0 = 1200 \text{ mg/dm}^3$ /tabele 13, 14, 16, 17, rysunki 33 i 34/. Jak widać z rysunków, reaktor o całkowitym wymieszaniu jest w szerokim zakresie sprawności usuwania substratu wydajniejszy od reaktora o przepływie tłokowym.

W przypadku gdy żądamy bardzo wysokiego stopnia usunięcia substratu /bliskiego 100%/ wydajniejszy jest reaktor o przepływie tłokowym. Może to mieć miejsce np. w sytuacji, gdy oczyszczone ścieki fenolowe są odprowadzane do odbiornika, którego wody stanowią źródło zaopatrzenia wodociągów miejskich.

W takim przypadku wydaje się najwłaściwszy układ dwustopniowego oczyszczania, gdzie pierwszym stopniem byłby reaktor o całkowitym wymieszaniu, a drugim reaktor o przepływie tłokowym.

7. Streszczenie

Praca zawiera:

- 1/ Omówienie nowego sposobu wyznaczania stałych K_s , K_i i μ_m w równaniu Edwardsa.
- 2/ Wyprowadzenie i rozwiązanie ogólnych modeli matematycznych reaktorów o przepływie tłokowym i o całkowitym wymieszaniu, z uwzględnieniem biomasy unieruchomionej na nośniku.
- 3/ Analizę wyprowadzonych modeli matematycznych.
- 4/ Wyprowadzenie zależności analitycznej określającej warunki występowania lub braku wielokrotności warunków ustalonych w reaktorze o całkowitym wymieszaniu.
- 5/ Wyznaczenie stałych opisujących kinetykę biodegradacji fenolu / K_s , K_i , μ_m , Y_{EG} , m/.
- 6/ Badania nad biodegradacją fenolu w warunkach dynamicznych, w reaktorze o całkowitym wymieszaniu z mikroorganizmami immobilizowanymi na anionicie silnie zasadowym typu Wofatit SBW o średnicy ziaren około 0,35 mm.
- 7/ Badania nad biodegradacją fenolu w reaktorze o przepływie tłokowym z mikroorganizmami immobilizowanymi na anionicie silniezasadowym /reaktor o przepływie tłokowym symulowano przez hodowlę statyczną/.
- 8/ Porównanie biodegradacji fenolu w procesie osadu czynnego i przy użyciu mikroorganizmów unieruchomionych na nośniku
- 9/ Analizę skuteczności pracy reaktorów o przepływie tłokowym i o całkowitym wymieszaniu.

Na podstawie przeprowadzonych prac wyciągnięto następujące wnioski:

- 1/ Możliwe jest w warunkach dużej turbulencji wyhodowanie biomasy na rozdrobnionym, nierozpuszczalnym w wodzie nośniku /tutaj anionit silniezasadowy Wofatit SBW/ i wykorzystanie jej do ciągłego procesu biodegradacji.
- 2/ W reaktorze o całkowitym wymieszaniu dzięki zastosowaniu nośnika uzyskano stężenie mikroorganizmów nawet do 20 g s.m./dm^3 , bez stosowania recyrkulacji biomasy pojmowanej tak, jak w procesie osadu czynnego.
- 3/ Uzyskano bardzo wysoką efektywność usuwania fenolu w reaktorze o całkowitym wymieszaniu /powyżej 90%/ przy obciążeniu komory ładunkiem do $19\,050 \text{ g BZT}_5/\text{m}^3\text{d}$ i przy czasie przetrzymania w osadniku wtórnym wynoszącym około 6 minut, co praktycznie pozwala wyeliminować konieczność stosowania tradycyjnie rozumianego osadnika wtórnego.
- 4/ Stosowanie biomasy unieruchomionej na nośniku pozwala często wyeliminować wielokrotność warunków ustalonych w reaktorze o całkowitym wymieszaniu przy biodegradacji ścieków z substratami inhibitującymi wzrost mikroorganizmów.
- 5/ W sytuacjach, w których ^{nie} jest możliwe całkowite wyeliminowanie wielokrotności warunków ustalonych, zastosowanie mikroorganizmów immobilizowanych na nośniku pozwala na zawężenie przedziału czasówprzetrzymania, w którym wielokrotność ta występuje oraz przesunięcie go w kierunku czasów bardzo krótkich.

- 6/ W przypadku wykorzystywania biomasy unieruchomionej na nośniku, praca w przedziale występowania wielokrotności warunków ustalonych nie prowadzi do załamania się procesu biologicznego oczyszczania ścieków i wypłukania biomasy z reaktora.
- 7/ Reaktor o przepływie tłokowym jest z reguły mniej wydajny od reaktora o całkowitym wymieszaniu przy biodegradacji ścieków zawierających substraty inhibujące wzrost mikroorganizmów.
- 8/ Przy żądanych sprawnościach procesu rzędu 100% najbardziej celowe jest szeregowe połączenie reaktora o całkowitym wymieszaniu i o przepływie tłokowym.

8. Literatura

- [1] Pirt S.J., "Principles of Microbe and Cell cultivation", Black Well Scientific Publications. Oxford London 1975.
- [2] Monod J., Ann.Inst. Pasteur, 79, 390 /1950/.
- [3] Pirt S.J., Proc.roy Soc. B. 163, 224 /1965/.
- [4] Stouthamer A.H., Bettenhausen C., Biochim.Biophys. Acta, 301, 53 /1973/.
- [5] Leuenberger H.G., Arch.Microbiol., 79, 176 /1971/.
- [6] Marr A.G., Nilson E.H., Clark D.J., Ann. N.Y. Acad. Sci. 102. Art.3, 536 /1963/.
- [7] Cornish-Bowden A., "Principles of enzyme kinetics", Butter worths, N.York /1976/.
- [8] Victor H.Edwards, Biotechnol.Bioeng. 12, 679-712 /1970/.
- [9] Zines D.O., Rogers P.L., Biot.Bioeng. 12, 561 /1970/.
- [10] Yano T., Koga S., Biot. Bioeng. 11, 139 /1969/.
- [11] Yano, Kawayama S., Yamata K., Agr. Biol.Chem. 30, 42 /1966/.
- [12] Andrews J.F., Biot.Bioeng. 10, 707 /1968/.
- [13] Jones G.L., Jansesn F., McKay A.J., J.Gen.Microbiol., 74, 139-148 /1973/.
- [14] Chi C.T., Howell J.A., Biot.Bioeng. 18, 63-80 /1976/
- [15] Ren Der Yang, Arthur E. Humphrey, Biot.Bioeng. 12, 1211-1235 /1975/.

- [16] Pawlowsky U., Howell J.A., Biot.Bioeng. 15, 889-896 /1973/
- [17] Wayman M., Tseng M.C., Biot.Bioeng. 18, 383-387 /1976/
- [18] Jones G.L., Jansen F., McKay A.J., J.Gen.Microbiol. 74, 139-148 /1976/
- [19] Boyle W.C., Rohlich G.A., Biot.Bioeng. 8, 405 /1966/
- [20] Spicka I., Adv. in Watter Poll.Res. /Proc. 4th Internat. Conf./, Prague, 329, /1969/
- [21] Cassell E.A., Sulzer F.T., Lamb J.C., J.W.P.C.F., 38, 1398 /1966/
- [22] Schlegel H.G., "Mikrobiologia ogólna", PWRiL, Warszawa /1975/
- [23] Herbert D., Elsworth R., Telling R.G., J.Gen.Microbiol., 14, 601 /1956/
- [24] Slezak J., Sikyta B., J.Biochem.Microbiol.Technol. Eng., 3, 357 /1961/
- [25] Chi C.T., Howell A.J., Pawlowsky U., Chem.Eng.Sci., 29 207 /1974/
- [26] Gaudy A.F. Jr, Grandy E.T. "Advances in Biochemical Engineering" Ed. Ghose T.K. N.York /1971/
- [27] Gaudy A.F., Ramanathan M., Rao B.S., Biot.Bioeng. 9, 387 /1967/
- [28] Króliwski J. "Matematyka - wzory, definicje, tablice" WKiT, W-wa /1970/
- [29] Szetela R., Komunikat nr 58. Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej /1979/ /w przygotowaniu do druku/

- [30] Ochynski F.W., J.Anal.Chem. 85, 278 /1960/
- [31] Stickland L.H., J.Gen.Microbiol. 5, 698 /1951/
- [32] Gomółka E., Szypowski W., "Ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe z chemii wody", Wrocław /1975/ - skrypt Politechniki Wrocławskiej
- [33] Komorlit K., Gaudy A.F. Jr., J.W.P.C.F., 38, 85 /1966/
- [34] Szetela R., Praca magisterska Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechn. Wrocław., Wrocław 1976
- [35] Gomółka E., Szetela R., Proc. of the 3rd Polish Seminar Wastewater treatment and disposal of industrial solid wastes, Wrocław 1-2. March /1977/ p. 96
- [36] Meinck F., Ścieki przemysłowe. Arkady, Warszawa/1975/
- [37] Cywiński B. i inni "Oczyszczanie ścieków miejskich" t. 1, Arkady, Warszawa/1972/
- [38] Metcalf Eddy Inc. , "Wastewater engineering: collection, treatment, disposal". McGraw-Hill Book Co. New York /1972/
- [39] Scott C.D., Hancher C.W. i inni. Proceedings of the Symposium on Environmental Aspects of Fuel Conversion Technology II, EPA, December 15, /1975/

Lista odbiorców

1. Prof. dr hab. inż. Tomasz Winnicki	egz. 1
2. Prof. dr hab. inż. Jerzy Chmielowski	1
Uniwersytet Śląski w Katowicach	
3. Prof. dr hab. inż. Antoni Siewiński	1
Akademia Rolnicza we Wrocławiu	
4. Biblioteka Główna	1
Politechniki Wrocławskiej	
5. Dokumentacja Instytutu Inż. Ochr. Srod.	1
6. Biblioteka Instytutu Inż. Ochr. Srod.	1
7. Zespół Badawczy nr 11 Inst. Inżynierii Ochr. Srod.	1
8. Zakład Badawczo Wdrożeniowy I-15	1
9. Autor	2

Razem : 10