

## Modelarea nitrificării apelor uzate

**A**pa eliminată dintr-un proces tehnologic menajer sau industrial se numește apă reziduală sau uzată. Compoziția ei diferă foarte mult de cea inițială, deoarece, în timpul desfășurării procesului tehnologic, în apă se acumulează diferite substanțe, acizi, baze, săruri, ioni, compuși organici, deșeuri celulozice etc. Impurificatorii chimici agresivi acumulați în apă produc corodarea instalațiilor, iar substanțele care stabilizează soluțiile coloidale împiedică dedurizarea ei. De aceea, apa reziduală este supusă epurării. Epurarea reprezintă ansamblul măsurilor și procedeele prin care se reduce cantitatea de impurități de natură minerală, chimică și bacteriologică conținută în apele uzate până la limite stabilite de standarde, astfel încât aceste ape să nu dăuneze efluenților în care se evacuează și să nu pericliteze folosirea apelor acestora.

Epurarea biologică este realizată cu ajutorul microorganismelor, care îndepărtează substanțele organice din apă utilizându-le ca hrană, respectiv drept sursă de carbon. O parte din materiile organice folosite de microorganisme servesc la producerea energiei necesare mișcării și desfășurării altor reacții consumatoare de energie, legate de sinteza materiei vii, adică de reproducerea microorganismelor.

În apele uzate, menajere sau evacuate de la crescătoriile de animale, se găsesc substanțe organice și combinații anorganice ale azotului, în principal, săruri de amoniu, ca formă primară. Unele ape uzate industriale, cum sunt cele evacuate de uzinele cocschimice, pot conține cantități mari de substanțe organice cu azot sau combinații anorganice ale acestuia,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Amoniacul, sărurile de amoniu, dar mai ales ionul azotit,  $\text{NO}_2^-$ , sunt toxice atât pentru macroorganismele acvatice și mamiferele tinere, cât și pentru om. De aceea, se urmărește transformarea ionilor de amoniu și de azotiți în ioni azotați. Aceasta se produce prin oxidarea azotului la forma de valență superioară,  $\text{NO}_3^-$ , ionul de amoniu consumând oxigen dizolvat în apă. Teoretic, oxidarea  $\text{NH}_4^+$  la  $\text{NO}_3^-$  prin intermediul bacteriilor specifice, deci fenomenul de nitrificare, necesită 4,5mg oxigen/mg azot din  $\text{NH}_4^+$ , valoare considerabil mai mare decât cea necesită din oxidarea C biodegradabil; în cazul evacuării în râu a unui efluent epurat biologic, dar nenitrificat în mod corespunzător, acest proces poate avea importanță pentru bilanțul de oxigen din apa receptorului.

Nitrificarea se aplică în principal pentru două tipuri de ape uzate: menajere, în care, în funcție de emisar, este sau nu necesară îndepărtarea azotului format, și industriale,

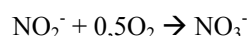
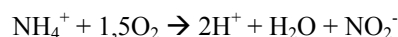
în care, în funcție de concentrația impurităților conținând azot, nitrificarea trebuie să fie urmată de cele mai multe ori de procesul de îndepărtare a acestora prin denitrificare. Unul dintre procesele prin care se poate produce este cel cu nămol activ, în care reacția de nitrificare este efectuată de un grup de bacterii autotrofe, denumite bacterii nitrificatoare (nitrifiante). Instalațiile de epurare biologică cu nămol activ pot fi folosite pentru nitrificare dacă în bazinul de aerare sunt menținute condiții adecvate pentru reținerea și acumularea bacteriilor nitrifiante. Concentrația acestor bacterii depinde de viteza lor de creștere specifică și de viteza cu care sunt îndepărtate din sistem prin apa epurată (wash-out) și prin nămolul excedentar.

Deci instalațiile trebuie să fie proiectate și exploatate în așa fel încât, prin oxidarea biologică a ionului amoniu, să se obțină o îmbunătățire semnificativă a calității efluentului.

Reacția globală a oxidării ionului de amoniu la ion azotat, cu ajutorul microorganismelor din apă și sol, este:



cu următoarea stoechiometrie:



Bacteriile autotrofe care produc nitrificarea sunt aerobe. Cele două trepte ale reacției globale sunt realizate de bacterii diferite: *Nitrosomonas* pentru prima treaptă și *Nitrobacter* pentru a doua. Caracteristica lor este creșterea lentă.

Pentru determinarea vitezei de creștere a bacteriilor nitrifiante în nămolul activ alimentat cu apă menajeră, Agenția pentru protecția mediului din SUA (EPA) propune următoarea ecuație:

$$\mu = 0,47 \cdot 0,098^{(T-15)} \times N / (10 \cdot 0,051^{T-1,158} + N) \times x [1 - 0,833(7,2 - \text{pH})] \times \text{OD} / (1,3 + \text{OD})$$

în care T reprezintă temperatura în °C, N concentrația de amoniac, iar OD concentrația de oxigen dizolvat din sistem.

Coefficientul de randament celular, Y, definit ca masă de microorganisme produsă de unitatea de masă de azot din  $\text{NH}_3$  oxidat, este foarte mic și greu de determinat. Valorile existente în literatură se înscriu între 0,03 și 0,15 g/g, pentru *Nitrosomonas*, și între 0,02 și 0,084 g/g, pentru *Nitrobacter*.

Concentrația bacteriilor nitrifiante existente într-un bazin de aerare cu nămol activ va depinde atât de condițiile de mediu (pH optim între 7,5 și 8,3, temperatură, oxigen dizolvat 1,5 – 2,5 mg/l etc.) cât și de vârsta nămolului.

# Management

Valorile optime ale PH-ului sunt între 7,5 și 8,3, iar ale oxigenului dizolvat 1,5 – 2,5 mg/l.

Prezența substanțelor toxice (ionii metalelor grele, unele amine, fenol, deoarece bacteriile sunt sensibile la acțiunea acestora, mai ales la nivelul azotitului, cianuri, sulfocianuri etc.) influențează eficiența procesului de nitrificare.

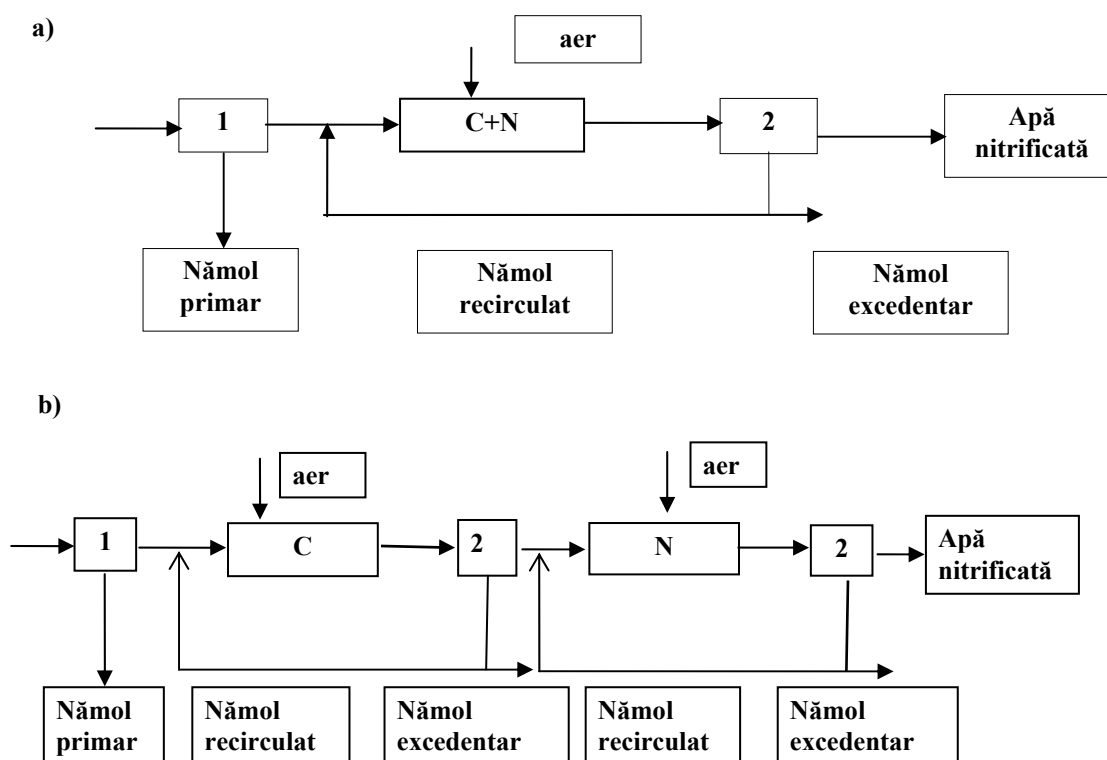
## Sisteme de epurare

Pentru majoritatea apelor uzate orășenești, dar mai ales pentru apele uzate industriale, care pe lângă substanțe

organice conțin și substanțe cu azot oxidabil, nitrificarea este efectuată în mod curent, în instalații având biomasa în suspensie (sistem cu nămol activ), conform schemelor care permit îndepărtarea concomitentă a impurităților organice.

Sistemele de epurare cu nămol activ care permit obținerea apei nitrificate sunt:

- sisteme într-o singură fază, în care nitrificarea și îndepărtarea substanțelor organice sunt realizate în același bazin de aerare;
- sisteme în două faze, în care cele două procese sunt realizate în bazine distincte.



**Figura 1 Sisteme de epurare biologică cu nitrificare**

a) sistem într-o fază; b) sistem în două faze: 1. decantor primar; C – bazin pentru îndepărtarea substanțelor organice; N – bazin pentru nitrificare; 2. decantor secundar

Sistemul de epurare într-o singură fază reprezintă o modificare a procesului cu nămol activ convențional. Epurarea se realizează prin creșterea timpului de retenție celular ( $\theta$ ) la o valoare mai mare decât valoarea minimă a acestuia pentru bacteriile heterotrofe consumatoare de carbon organic din sistem. În instalațiile într-o singură fază, îndepărtarea carbonului și oxidarea amoniacului se petrec simultan în același utilaj. Viteza de creștere generală a microorganismelor este determinată de cinetica creșterii bacteriilor nitrifiante.

Sistemul de instalații în două faze permite o protecție mai mare a bacteriilor nitrifiante decât sistemul într-o singură fază, deoarece unele substanțe organice, toxice pentru aceste microorganisme, pot fi degradate în prima instalație de aerare sau absorbite de nămolul activ.

Din aceste motive, pentru unele ape industriale uzate, de exemplu pentru apele evacuate din operația de cocsificare a cărbunelui cu un conținut mare de amoniac, de câteva sute de mg/l, se propune folosirea acestui sistem, care este mai rezistent la oscilațiile cantitative și calitative ale apei uzate.

Costurile cerute de construirea și exploatarea acestor instalații, ca și producția de nămol excedentar, sunt mai mari decât pentru sistemul într-o singură fază.

## Modelarea procesului de nitrificare

Pentru modelarea nitrificării apelor uzate s-au impus modele cinetice, bazate pe creșterea bacteriană și pe bilanțul de materiale din utilaj. La scrierea lor s-a avut în vedere faptul că, în instalația cu nămol activ, în care se

# Management

produce procesul de nitrificare, cantitatea de bacterii autotrofe specifice este foarte mică în raport cu cantitatea de bacterii heterotrofe consumatoare de C. De cele mai multe ori este imposibil de determinat direct fracțiunea de bacterii nitrifiante din nămol, deoarece ionul de amoniu consumat în timpul trecerii apei uzate prin bazinul de aerare reprezintă atât amoniul încorporat în biomasa totală, cât și amoniul oxidat. De aceea, în majoritatea cazurilor, coeficienții determinați caracterizează nămolul activ cu proprietăți nitrificatoare.

Dintre modelele stabilite pentru procesul nitrificării la epurarea biologică a apelor uzate, se vor prezenta trei.

**MODELUL LUI DOWNING** este primul model cinetic propus pentru nitrificarea cu nămol activ. Autorul pornește de la principiul că nitrificarea eficientă poate avea loc în instalația cu nămol activ numai dacă viteza de creștere a bacteriilor nitrificatoare este mai mare decât ritmul de pierdere a acestora prin apă.

Pe baza bilanțului de materiale și a unei relații empirice pentru producerea nămolului excedentar de către bacteriile heterotrofe consumatoare de C, autorul propune o formulă din care se determină timpul minim de retenție hidraulică ( $\theta_{\min}$ ) necesar pentru producerea integrală a nitrificării într-un sistem cu nămol activ cu curgere piston, exploatat în stare de echilibru, când concentrația de suspensii volatile, debitul de recirculare și cantitatea de substanțe organice sunt date. Aceasta este:

$$\theta_{\min} = \Delta X / \mu_{mN} = L \times (0,1 + 0,9 \theta_{\min}^{-1/2}) / (1+r) \times 1 / \mu_{mN} \times 1/X$$

unde: X este concentrația inițială în suspensii volatile la capătul final al bazinului de aerare ( $M \cdot V^{-1}$ ),  $\Delta X$  - creșterea concentrației suspensiilor volatile în bazin ( $M \cdot V^{-1}$ ),  $\mu_{mN}$  - viteza de creștere specifică maximă a bacteriilor nitrificatoare (*Nitrozomonas*), r - raportul de recirculare a nămolului față de debitul cu care apa uzată intră în instalație, L - CBO<sub>5</sub>-ul apei uzate.

Prin determinarea experimentală a valorilor coeficientului de creștere, s-a reușit să se prevadă gradul de nitrificare în instalații cu nămol activ.

**MODELUL LUI LAWRENCE ȘI BROWN** consideră sistemul de nitrificare într-o fază descris cu ajutorul

relațiilor care exprimă creșterea microorganismelor, consumul de substrat (NH<sub>3</sub>) și consumul de oxigen al sistemului, care este mai mare decât în cazul nămolului activ care nu necesită nitrificare.

Consumul de oxigen necesar microorganismelor din bazinul de aerare a fost calculat din ecuația:

$$R_0 = (1 - 1,42Y)(dC/dt) + 4,57(dNH_3/dt)^0 + 1,42bX$$

unde: R<sub>0</sub> este viteza consumului de oxigen bacterian ( $M \cdot V^{-1} \cdot T^{-1}$ ), dC/dt - viteza asimilării substratului organic, măsurat ca CCO ( $M \cdot V^{-1} \cdot T^{-1}$ );  $(dNH_3/dt)^0$  - viteza reacției de oxidare a amoniului ( $M \cdot V^{-1} \cdot T^{-1}$ ).

Vitezele utilizării azotului din NH<sub>3</sub> pot fi calculate fie pe baza diferenței dintre concentrațiile azotului din NH<sub>3</sub> intrat și ieșit, care include atât NH<sub>3</sub> oxidat cât și NH<sub>3</sub> încorporat în masa celulelor organismelor heterotrofe, fie prin corectarea valorii obținute prin utilizarea NH<sub>3</sub> cu valoarea NH<sub>3</sub> folosit în sinteza celulară. Al doilea model permite calcularea vitezei de oxidare a NH<sub>3</sub> de către bacteriile nitrifiante.

Prin acest model și folosind datele lui Downing Y=0,05mg suspensii volatile/mg azot din NH<sub>3</sub> oxidat, respectiv Y = 0,02 mg/suspensii volatile/mg azot din NH<sub>2</sub> oxidat, s-a putut calcula concentrația de bacterii nitrifiante, X, și coeficientul de utilizare specifică, U, pentru instalațiile date. Astfel, pentru *Nitrobacter*, X a fost de 4,2 mg/l și U de 5/zi.

Din model și experimentări a reieșit că fenomenul nitrificării în nămol activ poate fi controlat cu ajutorul timpului de retenție celular. În acest sens valorile experimentale ale timpului de retenție celular minim pentru nitrificarea apelor menajere (corespunzător timpului celular critic din fermentarea metanică) au fost <2,0 zile la 20°C și aproximativ 4 zile la 8°C, în acord cu alte date din literatură, dar nitrificarea completă s-a obținut la  $\theta$  de 10 zile (la 20°C) și de 20 de zile (la 8°C), deci folosind un factor de siguranță de 5. Pentru apele uzate industriale,  $\theta$  minim are alte valori.

## MODELUL LUI WONG-CHONG ȘI LOEHR

Autorii pornesc de la cinetica reacțiilor chimice de transformare a azotului organic și a amoniului în azot (figura 2).

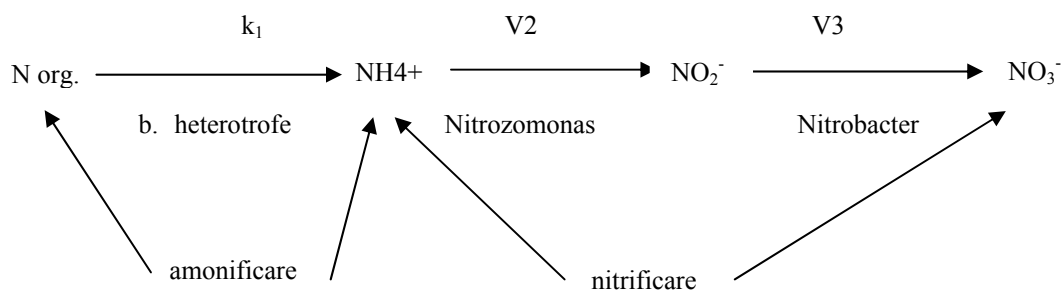


Figura 2. Bioconversia N organic în azotat

# Management

Procesul de amonificare decurge conform unei cinetici de ordinul unu:

$$dN \text{ org}/dt = k_1 N \text{ org}$$

iar procesul de nitrificare decurge conform unei cinetici de ordinul zero.

$$d \text{NH}_4^+/dt = -v_2$$

$$d \text{NO}_2/dt = -v_3$$

$$d \text{NO}_3/dt = v_3$$

În relațiile de mai sus,  $k_1$  este constantă de oxidare ( $T^{-1}$ ), iar  $v_2$  și  $v_3$  sunt vitezele de oxidare ( $ML^{-3}T^{-1}$ ).

Cercetările au demonstrat că reacția globală de oxidare a amoniacului la azotat este de ordinul zero.

Experimental, au fost obținute următoarele valori medii ale constantelor cinetice:

$$k_1 = 0,111 \text{ h}^{-1} \text{ (la pH între 6,5 și 9)}$$

$$v_2 = 110 \text{ mg N/l} \cdot \text{h} \text{ (valoare optimă la pH 7,5)}$$

Cu ajutorul acestor relații poate fi măsurată indirect concentrația bacteriilor nitrificatoare din instalațiile care epurează ape menajere sau evacuate de la crescătoriile de animale, cu conținut ridicat de azot organic.

Epurarea biologică se aplică atât apelor uzate menajere, cât și celor industriale și se desfășoară sub acțiunea unor microorganisme care consumă o parte din substanțele conținute sau transformă unii compuși nocivi în compuși inofensivi.

În a doua categorie se înscrie procesul de nitrificare prin care ionii de amoniu sunt oxidați la azotat, trecând prin azotit, de două bacterii. Pentru descrierea sa, s-au elaborat modele care țin seama de concentrația substanțelor volatile, de variația acestei concentrații, de viteza de evoluție a bacteriilor etc. Atât modelele, cât și datele experimentale arată că nitrificarea poate fi controlată prin timpul de retenție celular care scade o dată cu creșterea temperaturii nămolului.

Prezența în apa uzată a substanțelor toxice micșorează viteza procesului de nitrificare, din cauza inhibiției pe care o produc asupra bacteriilor. De aceea, se recomandă ca aceste substanțe să fie eliminate din apă înaintea nitrificării.

**Prof. univ. dr. Georgeta CUCULEANU**  
**Stud. Cristina MĂRCULESCU,**  
**Facultatea Management**

## Bibliografie

- 1 OGNEA, TH., VAICUM, L. M. *Modelarea proceselor de epurare biologică*, București, Editura Academiei Române, 1987
- 2 BECCARI, M., MARANI, D., RAMADORI, R. *Acritical Analysis, of Nitrification Alternatives*, Water Research 13, 185, 1979
- 3 BECCARI, M., PASSINO, R., RAMADORI, R., TAUDOI, V. *Kinetics of Dissimilatory Nitrate and Nitrite Reduction*, Journal of Water Pollution Control Federation, 55, 58-64, 1983
- 4 CHARLEY, R. C., HOOPER, D. G., MCLEE, A.G. *Nitrification Kinetics on Activated Sludge at Various Temperatures and Dissolved Oxygen Concentrations*, Water Research 14, 1387-1396, 1980