

# UNIWERSYTET WARMIŃSKO-MAZURSKI W OLSZTYNIE

## WYDZIAŁ NAUK O ŚRODOWISKU

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt: „**Efektywność usuwania azotu i fosforu w bio-elektrochemicznym reaktorze SBBR**”

mgr inż. Izabella Magdalena Kłodowska

**Promotor:** dr hab. inż. Joanna Rodziewicz

Prezentowane w rozprawie doktorskiej wyniki badań są częścią oryginalnych prac naukowych:

- 1. Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W. (2015). *Effect of technological and environmental parameters on electrolytically aided denitrification using the anaerobic rotating multi-disc reactor*. Ecological Engineering, 85, 223 – 225. **Punktacja MNiSW: 30, IF = 2,74****
- 2. Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Gotkowska-Płachta A., Cydzik-Kwiatkowska A. (2016). *Hydrogenotrophic denitrification process efficiency and the number of denitrifying bacteria (MPN) in the sequencing batch biofilm reactor (SBBR) with platinum and carbon anodes*. Journal of Environmental Science and Health, part A Toxic/Hazardous Substance & Environmental Engineering, 51 (5), 389 – 392. **Punktacja MNiSW: 20, IF = 1,276****
- 3. Kłodowska I., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Cydzik-Kwiatkowska A., Parszuto K. (2016). *Effect of citric acid on the efficiency of the removal of nitrogen and phosphorus compounds during simultaneous heterotrophic-autotrophic denitrification (HAD) and electrocoagulation*. Ecological Engineering, 95, 30 – 35. **Punktacja MNiSW: 30, IF = 2,74****

4. **Kłodowska I.**, Rodziewicz J., Janczukowicz W., Cydzik-Kwiatkowska A., Rusanowska P. (2018). *Influence of carbon source on the efficiency of nitrogen removal and denitrifying bacteria in biofilm from bioelectrochemical SBBRs*, *Water*, 10, 393, 1 – 12. **Punktacja MNiSW: 30, IF = 1,832**
5. **Kłodowska I.**, Rodziewicz J., Janczukowicz W. (2018). *The influence of electrical current density and type of the external source of carbon on nitrogen and phosphorus efficiency removal in the sequencing batch biofilm reactor (SBBR)*, *Journal of Ecological Engineering*, przyjęty do druku. **Punktacja MNiSW: 12**
6. **Kłodowska I.**, Rodziewicz J., Janczukowicz W. (2018). *Effect of electrical current density and type and dose of the external source of carbon on the quantitative and qualitative characteristics of sludge formed during wastewater treatment in the sequencing batch biofilm reactors*. *Journal of Ecological Engineering*, 19, 4, 143 – 152. **Punktacja MNiSW: 12**

Wysokie stężenia związków azotu i fosforu w wodach powierzchniowych wpływają negatywnie na ich funkcjonowanie, prowadząc do eutrofizacji zbiorników wodnych. Uregulowania prawne zmierzające do zapewnienia zrównoważonego rozwoju środowiska, wymuszają podejmowanie działań ograniczających eutrofizację. Odprowadzane do zbiorników wodnych ścieki komunalne i przemysłowe, powinny charakteryzować się niewielkim ładunkiem związków azotu i fosforu. Powszechnie stosowane biologiczne, chemiczne czy fizyko-chemiczne metody oczyszczania, nie zawsze okazują się skuteczne i opłacalne ekonomicznie. Alternatywnym sposobem usuwania związków azotu i fosforu ze ścieków, może być połączenie chemicznych i biologicznych procesów oczyszczania w reaktorze z unieruchomioną biomasą w warunkach przepływu prądu elektrycznego. Elektrokoagulacja to proces elektrochemiczny, wyróżniający się wysoką efektywnością usuwania rozpuszczonych związków fosforu ze ścieków. W warunkach przepływu prądu elektrycznego przebiega proces elektrolitycznego roztwarzania zamontowanych w układzie elektrod, wykonanych najczęściej z aluminium lub żelaza. Wytworzone jony metali łączą się z jonami hydroksylowymi powstającymi na katodzie w procesie elektrolizy wody i tworzą wytrącające się wodorotlenki metali, absorbujące rozpuszczalne związki fosforu. Zastosowanie reaktora z unieruchomioną błoną biologiczną, umożliwia jednocześnie usuwanie związków fosforu w procesie elektrokoagulacji oraz usuwanie związków azotu w wyniku hydrogenotroficznej denitryfikacji. W warunkach przepływu prądu elektrycznego powstający na powierzchni katody, w procesie elektrolizy wody, wodór stanowi wewnętrzne źródło

energii dla bakterii hydrogenotroficznych, które wykorzystują go do usuwania azotu azotanowego(V). W przeciwieństwie do heterotroficznej denitryfikacji, proces ten charakteryzuje się wysoką wydajnością i niewielką produkcją osadów ze względu na powolny przyrost biomasy. Poza tym wodorowy donor jest czysty, słabo rozpuszczalny w wodzie i nie ma konieczności usuwania jego nadmiaru.

Celem pracy było określenie wpływu gęstości prądu elektrycznego oraz rodzaju i dawki zewnętrznego źródła węgla na sprawność usuwania związków azotu i fosforu w bio-elektrochemicznym sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną (SBBR).

Badania prowadzono na ściekach syntetycznych o parametrach fizyko-chemicznych charakterystycznych dla ścieków komunalnych poddanych biologicznemu oczyszczaniu w układzie z wysoką sprawnością usuwania związków organicznych i zapewniającym efektywny przebieg procesu nitryfikacji. Ścieki charakteryzowały się wysokim stężeniem azotu azotanowego(V) i fosforu ogólnego oraz niskim stężeniem związków organicznych, wyrażonych wskaźnikiem ChZT.

W pierwszy etapie badań określono, wpływ gęstości prądu elektrycznego na efektywność usuwania związków azotu w bio-elektrochemicznym reaktorze. Doświadczenie prowadzono w warunkach przepływu prądu elektrycznego w zakresie od 53 do 1000 mA/m<sup>2</sup>. Następnie określono wpływ materiału anody na efektywność hydrogenotroficznej denitryfikacji. W badaniach wykorzystano anodę ze stali węglowej i ze stali pokrytej platyną, przy przepływie prądu elektrycznego o gęstości 79 i 132 mA/m<sup>2</sup>.

W kolejnym etapie badano wpływ gęstości prądu elektrycznego (53, 105, 158 i 210 mA/m<sup>2</sup>), rodzaju zewnętrznego źródła węgla (kwas cytrynowy i wodorowęglan potasu) i stosunku C/N (0,5, 0,75, 1,0 i 1,5) na efektywność usuwania związków biogenych w bio-elektrochemicznym reaktorze z anodą glinową. Równolegle wykonano badania mikrobiologiczne błony biologicznej dla gęstości prądu elektrycznego 105 i 210 mA/m<sup>2</sup>, dwóch rodzajów węgla (kwas cytrynowy i wodorowęglan potasu) i stosunku C/N równego 0,75. Poza tym określono wpływ gęstości prądu elektrycznego (53, 105, 158 i 210 mA/m<sup>2</sup>), rodzaju zewnętrznego źródła węgla (kwas cytrynowy i wodorowęglan potasu) oraz stosunku C/N (0,5, 1,0 i 1,5) na ilość i jakość powstających osadów.

W badaniach wykazano, że efektywność usuwania azotu azotanowego(V) ze ścieków zwiększała się wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego. Maksymalną wartość wynoszącą 98,65(±0,82) %, uzyskano dla najwyższej gęstości równej 1000 mA/m<sup>2</sup>. Jednak równocześnie ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego obserwowano wzrost odczynu

ścieków, co było przyczyną częściowego przebiegu procesu denitryfikacji, o czym świadczy zwiększenie stężenia azotu azotanowego(III) w odpływie.

Skuteczność procesu hydrogenotroficznej denitryfikacji zależała od materiału anody i gęstości prądu elektrycznego. Wzrost gęstości prądu elektrycznego w reaktorze z elektrodą ze stali węglowej, powodował zwiększenie przewodności elektrolitycznej ścieków. Wydzielanie CO<sub>2</sub> w procesie utleniania elektrody ze stali węglowej zapobiegało wzrostowi alkaliczności ścieków, w wyniku wychwytywania jonów hydroksylowych przez H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Silne właściwości utleniające anody ze stali pokrytej platyną, zapobiegały gromadzeniu w odpływie azotu azotanowego(III) i azotu amonowego.

Dawkowanie wodorowęglanu potasu i kwasu cytrynowego w warunkach oddziaływania prądu, przyczyniało się do znacznego podwyższenia sprawności usuwania związków azotu. Kwas cytrynowy okazał się lepszym źródłem węgla w procesie usuwania związków azotu. Doprowadzanie węgla organicznego umożliwiło usuwanie związków azotu w symultanicznym procesie denitryfikacji heterotroficznej i autotroficznej z gazowym wodorem, powstającym w procesie elektrolizy, jako źródłem energii. W badaniach wykazano, że sprawność usuwania związków azotu w bio-elektrochemicznym reaktorze zależała od gęstości prądu elektrycznego i rodzaju dozowanego źródła węgla. Najwyższą efektywność równą 87,61(±1,6) % uzyskano stosując substrat organiczny w postaci kwasu cytrynowego, jako źródło węgla o C/N=1,5 i gęstość prądu elektrycznego równą 210 mA/m<sup>2</sup>.

Głównym czynnikiem decydującym o składzie zbiorowiska bakterii denitryfikacyjnych było oddziaływanie prądu elektrycznego. W reaktorach z przepływem prądu o składzie zbiorowiska denitryfikantów decydował rodzaj zewnętrznego substratu. We wszystkich reaktorach badawczych w błonie biologicznej, zidentyfikowano heterotroficzne bakterie fakultatywne z rodzaju *Alicyclophilus*. Niezależnie od gęstości prądu elektrycznego, wprowadzenie zewnętrznych źródeł węgla w postaci kwasu cytrynowego i wodorowęglanu potasu powodowało odpowiednio około 4-krotny i około 4-7-krotny wzrost relatywnej liczebności bakterii denitryfikacyjnych (redukujących NO<sub>3</sub><sup>-</sup> do N<sub>2</sub>) w błonie biologicznej.

Związki fosforu usuwane były w procesie elektrokoagulacji i przyrostu błony biologicznej. W warunkach oddziaływania prądu elektrycznego i z dawkowaniem kwasu cytrynowego, uzyskano najwyższą efektywność równą 97,69(±2,1) %.

W reaktorach z przepływem prądu elektrycznego i z zewnętrznym źródłem węgla, ilość osadów wzrastała wraz ze wzrostem gęstością prądu z 53 do 158 mA/m<sup>2</sup>. Przy najwyższej gęstości prądu (210 mA/m<sup>2</sup>), ilość osadów była nieznacznie niższa. Dla wszystkich gęstości prądu i wartości stosunku C/N ilości osadów powstających w reaktorze z

wodorowęglanem potasu były niższe, niż w reaktorach z kwasem cytrynowym. Osady powstające w trakcie oczyszczania ścieków, charakteryzowały się bardzo dużą podatnością na odwadnianie. W osadach z reaktorów z przepływem prądu ilości substancji organicznych, wyrażonych wskaźnikiem ChZT, w przypadku wodorowęglanu potasu były wyższe od stężeń ChZT dla osadów z reaktorów z kwasem cytrynowym. W reaktorach z przepływem prądu i zewnętrznym źródłem węgla dla gęstości 53 i 105 mA/m<sup>2</sup>, stężenie azotu ogólnego w osadzie malało wraz ze wzrostem stosunku C/N. Dla wyższych gęstości (158 i 210 mA/m<sup>2</sup>), koncentracja azotu ogólnego w osadzie była na podobnym poziomie. Niezależnie od gęstości prądu ilość azotu w osadzie pochodzącym z reaktorów z kwasem cytrynowym była wyższa, niż w osadzie z reaktorów z wodorowęglanem potasu. Wzrost wartości stosunku C/N dla danego natężenia prądu, powodował wzrost koncentracji fosforu w osadzie. Wzrost gęstości prądu, przyczyniał się do wzrostu ilości fosforu w osadach powstających w czasie oczyszczania ścieków.