UNIVERSITY OF WARMIA AND MAZURY in OLSZTYN

WYDZIAŁ GEOINŻYNIERII

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Kamil Łukasz Bryszewski

Efektywność oczyszczania ścieków z uprawy bezglebowej w sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną (SBBR) z zastosowaniem stałego prądu elektrycznego

Promotor: dr hab. inż. Joanna Rodziewicz, prof. uczelni

Promotor pomocniczy: dr inż. Artur Mielcarek

Olsztyn 2023

Badania wykonane na potrzeby pracy doktorskiej zostały sfinansowane z:

Projektu badawczego realizowanego w ramach programu Lider X pt. „Opracowanie technologii precyzyjnego oczyszczania ścieków z bezglebowej uprawy pomidorów z wykorzystaniem elektrobiologicznego reaktora hybrydowego”, nr LIDER/4/0019/L-10/18/NCBR/2019







Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom,

dzięki którym było możliwe powstanie niniejszej pracy.

Przede wszystkim mojej Promotor

Pani dr hab. inż. Joannie Rodziewicz, prof. UWM

oraz

mojemu Promotorowi pomocniczemu ***Panu dr. Arturowi Mielcarkowi***

za okazaną mi życzliwość, cierpliwość, wyrozumiałość i poświęcony czas

oraz nieocenioną pomoc i wsparcie na każdym etapie realizacji niniejszej rozprawy.

Panu prof. dr. hab. inż. Wojciechowi Janczukowiczowi

za cenne uwagi merytoryczne i pomoc w redagowaniu niniejszej pracy

oraz naukową inspirację i wsparcie duchowe.

Koleżankom, Kolegom oraz Pracownikom Katedry Inżynierii Środowiska

za pomoc i wspaniałą atmosferę pracy.

Rodzicom i Rodzeństwu

za wiarę i troskę oraz motywację w dążeniu do celu.

Pracę dedykuję Żonie Dominice

dziękując za miłość, wiarę i wsparcie

oraz wyrozumiałość wobec mojej nieobecności

w czasie pisania niniejszej rozprawy.

Spis treści

1. Wprowadzenie 7

2. System upraw bezglebowych 10

2.1. Informacje ogólne 10

2.2. Żywienie roślin 13

2.3. Zarządzanie pożywką 14

2.4. Ścieki szklarniowe 16

2.5. Metody oczyszczania ścieków szklarniowych 18

3. Bio-elektrochemiczne oczyszczanie ścieków 21

3.1. Usuwanie azotu w reaktorze bio-elektrochemicznym 21

3.2. Usuwanie fosforu w reaktorze bio-elektrochemicznym 28

3.3. Charakterystyka osadów powstających w reaktorach bio-elektrochemicznych 31

4. Cel i zakres pracy 33

5. Metodyka 34

5.1. Stanowisko badawcze 34

5.2. Harmonogram badań 35

5.3. Ścieki szklarniowe 39

5.4. Metody analityczne 40

5.5. Analiza statystyczna 42

6. Omówienie i dyskusja wyników 43

6.1. Określenie wpływu rodzaju i dawki zewnętrznego źródła węgla organicznego oraz stałego prądu elektrycznego na wskaźniki jakościowe ścieków-etap I 43

6.1.1. Wykorzystanie związków organicznych 43

6.1.2. Usuwanie związków azotu 47

6.1.3. Usuwanie związków fosforu 51

6.1.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna, stężenie żelaza 54

6.2. Określenie wpływu sposobu dozowania substratu organicznego do reaktora biologicznego na efektywność oczyszczania ścieków-etap IIa 57

6.2.1. Wykorzystanie związków organicznych 57

6.2.2. Usuwanie związków azotu 60

6.2.3. Usuwanie związków fosforu 63

6.2.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna i zawartość żelaza 65

6.3. Określenie wpływu oddziaływania stałego prądu elektrycznego na efektywność oczyszczania ścieków w reaktorze bio-elektrochemicznym-etap IIb 66

6.3.1. Wykorzystanie związków organicznych 67

6.3.2. Usuwanie związków azotu 69

6.3.3. Usuwanie związków fosforu 73
6.3.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna oraz zawartość żelaza 75
6.4. Określenie wpływu kolejności zastosowanych procesów na efektywność usuwania związków azotu i fosforu ze ścieków szklarniowych 77
6.4.1. Wykorzystanie związków organicznych 78
6.4.2. Usuwanie związków azotu 81
6.4.3. Usuwanie związków fosforu 85
6.4.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna i zawartość żelaza 88
6.5. Charakterystyka osadów ściekowych 91
6.5.1. Ilość osadów w etapie I 91
6.5.2. Ilość osadów w etapie II 92
6.5.3. Ilość osadów w etapie III 94
6.5.4. Procentowy udział wybranych pierwiastków w osadach 97
7. Koncepcja zastosowania reaktora porcjowego z błoną biologiczną do oczyszczania ścieków szklarniowych 100
8. Wnioski 104
9. Spis literatury 108
Spis tabel 125
Spis rysunków 126
Streszczenie 128
Summary 131

1. Wprowadzenie

Woda jest niezbędna do życia wszystkich organizmów żywych [1]. Mimo że większość ludzi uważa, że ich to nie dotyczy, to w wielu rejonach świata występuje problem niedoboru wody słodkiej [2].

W Polsce wiele osób zauważyło problem z dostępem do wody dopiero, gdy w ostatnich latach zaczęły występować susze w okresie letnim oraz bezśnieżne zimy. Wtedy okazało się, że mimo z pozoru dobrego położenia geograficznego kraju w zbiornikach wodnych poziom wód zaczął szybko opadać [3,4]. Problemu nie stanowi wyłącznie ilość wody słodkiej, ale również jej jakość. W wielu rejonach światach woda jest silnie zanieczyszczona, co przyczynia się do szeregu chorób i zagrożeń dla ludzi [5].

Rolnictwo jest jednym z sektorów gospodarki, które zużywa nie tylko najwięcej wody, ale również powoduje jej zanieczyszczenie w wyniku spływu zanieczyszczeń z powierzchni gruntów. W ten sposób do środowiska trafiają między innymi duże ilości związków azotu i fosforu [6]. Również w Polsce rolnictwo jest głównym źródłem zanieczyszczeń powodujących eutrofizację wód [7]. Idealnym rozwiązaniem problemu miały być uprawy bezglebowe, które często w artykułach popularno-naukowych są określane jako ekologiczne [8]. Rozwiązania te pozornie pracują w obiegu zamkniętym, jednak w rzeczywistości w większości przypadków są miejscem strat dużych ilości wody i składników nawozowych, w tym azotu i fosforu [9–11].

Ścieki szklarniowe powstają głównie w trakcie prowadzenia upraw w systemie otwartym. W systemie tym nadmiar pożywki, zwany przelewem lub wodami drenarskimi, odprowadzany jest w formie nieoczyszczonej do środowiska [12]. Jest to praktyka powszechnie stosowana w wielu miejscach na świecie, w tym również w Polsce [11–15]. Stężenie azotu i fosforu w odpływie ze szklarni może wynosić odpowiednio do 600 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz do 400 mg $P \cdot L^{-1}$ [11,16,17].

Na podstawie obowiązującego w Polsce Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019, poz. 1311) [18], ścieki powstające przy uprawie bezglebowej stanowią grupę ścieków przemysłowych z produkcji i przetwórstwa owoców i warzyw. Mimo obowiązywania tego aktu prawnego w większości przypadków ścieków się nie

oczyszcza, ponieważ brakuje efektywnych metod ich oczyszczania, a większość znanych rozwiązań technologicznych testowanych jest laboratoryjnie.

Ze względu na specyficzny skład ścieków, charakteryzujących się wysoką koncentracją azotanów(V) i fosforu oraz niskim stężeniem związków organicznych, przydatnym rozwiązaniem technologicznym do ich oczyszczania mogą być reaktory elektrobiologiczne z błoną biologiczną, do których doprowadza się zewnętrzne źródło węgla. Dzięki połączeniu procesów biologicznych i elektrochemicznych oraz możliwości doprowadzania różnych rodzajów źródła węgla możliwe jest zapewnienie odpowiednich warunków do przebiegu denitryfikacji hydrogenotroficznej i heterotroficznej oraz elektrokoagulacji fosforu w jednym reaktorze. Potwierdziły to badania Rodziewicz i in. [19], które wykazały, że zastosowanie elektrobiologicznego złoża tarczowego pozwala usunąć 99,8% fosforu i 53,4% azotu z syntetycznych ścieków szklarniowych. Zewnętrzne źródło węgla stanowił octan sodu, a zastosowana gęstość prądu elektrycznego wynosiła 10,0 $A \cdot m^{-2}$, natomiast hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w złożu wynosił 24 h. Uzyskany niezbyt wysoki poziom obniżenia koncentracji azotu w tlenowym reaktorze, jakim było elektrobiologiczne złoże tarczowe pokazał, że należy szukać takiego rozwiązania technologicznego, w którym można kontrolować warunki tlenowe. Takim właśnie reaktorem jest sekwencyjny reaktor porcjowy z błoną biologiczną (SBBR) [20].

Kłodowska i in. [21] prowadzili badania z zastosowaniem SBBR, w którym oczyszczano ścieki o podobnej charakterystyce jak ścieki szklarniowe, czyli o niskim stosunku C:(N+P) z jednoczesnym wykorzystaniem procesów denitryfikacji hydrogenotroficznej, heterotroficznej oraz elektrokoagulacji. Wykazano, że w wyniku zastosowania prądu elektrycznego o gęstości 210 $mA \cdot m^{-2}$ oraz kwasu cytrynowego jako zewnętrznego źródła węgla w dawce wyrażonej stosunkiem C/N=1,5 można było usunąć 87,61% azotu oraz 97,69% fosforu.

Bryszewski i in. [22] mając na uwadze wnioski płynące z prac Rodziewicz i in. [19] i Kłodowskiej i in. [21] zastosował SBBR do oczyszczania ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów. Zewnętrznym źródłem węgla był octan sodu. W zależności od zastosowanych warunków tlenowych w reaktorze uzyskano sprawność usuwania azotu ogólnego (81% - reaktor anoksyczny), fosforu ogólnego (91% - reaktor tlenowy) oraz związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT (63% - reaktor anoksyczno-tlenowy).

Światowe zasoby fosforu są na wyczerpaniu, a w ostatnim czasie ceny nawozów drastycznie wzrosły, stąd idealnym jego zamiennikiem mogą być osady ściekowe [23,24].

Badania osadu przeprowadzone przez Rodziewicz i in.[25] oraz Bryszewskiego i in. [26] pokazały, że osady powstające w trakcie oczyszczania ścieków szklarniowych w bio-elektroreaktorach (BER) mogą być bogatym źródłem związków azotu, fosforu oraz potasu, które są niezbędne do rozwoju roślin.

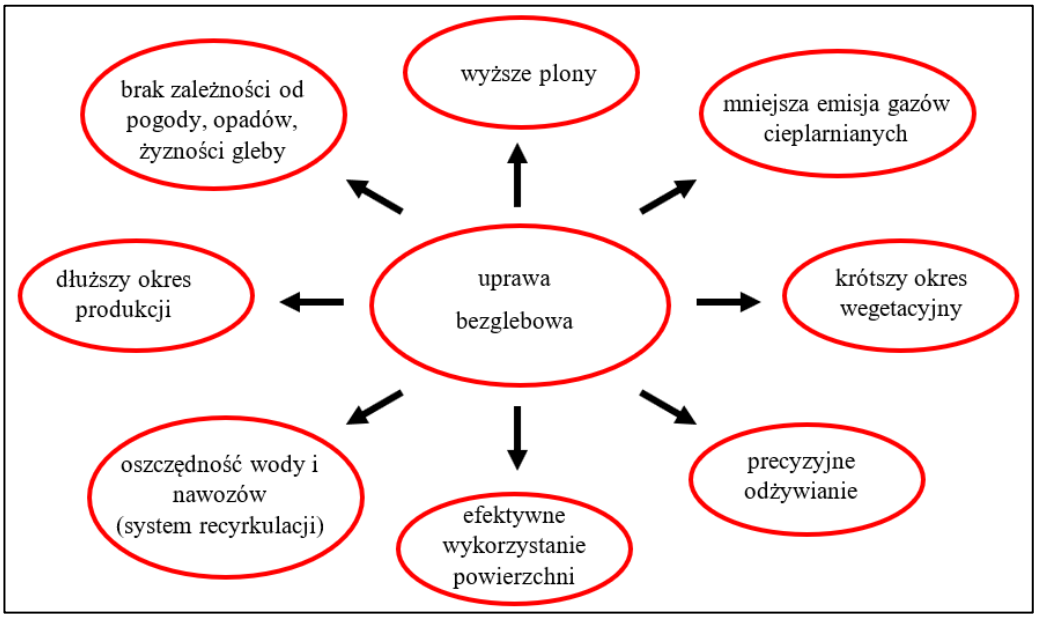
W dalszym ciągu nierozwiązany problem z oczyszczaniem ścieków szklarniowych stanowi przesłankę do poszukiwania rozwiązań umożliwiających sprawne usuwanie związków azotu i fosforu. Wyniki badań Rodziewicz i in. [19,25], Bryszewski i in. [22,26] oraz Kłodowska i in. [21] stanowią podstawę do przeprowadzenia kompleksowych badań nad wpływem rodzaju, dawki i sposobu doprowadzania zewnętrznego źródła węgla do sekwencyjnego reaktora porcjowego z błoną biologiczną oraz gęstości prądu na efektywność oczyszczania ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów.

2. System upraw bezglebowych

2.1. Informacje ogólne

Wzrost liczby ludności oraz zapotrzebowania na produkty spożywcze spowodowały rozwój upraw bezglebowych w sektorze rolniczym. Systemy bezglebowe prowadzone są w kontrolowanym środowisku wewnątrz szklarni lub tunelach foliowych bez dostępu do środowiska glebowego [27,28]. W szklarni kontrolowana jest temperatura, nasłonecznienie, wilgotność czy ilość ditlenku węgla dostarczana do uprawy. Pozwala to na efektywne wykorzystanie nawozów i wody oraz umożliwia prowadzenie uprawy przez cały rok. Możliwość kontrolowania warunków wewnątrz szklarni spowodowała, że uprawy bezglebowe są powszechnie stosowane na całym świecie, nawet na terenach o suchym i ciepłym klimacie [27,29]. Stosowanie specjalistycznego podłoża oraz pożywki pozwala na prowadzenie upraw na terenach o zanieczyszczonej i niskiej jakości glebie [27,30]. Zalety upraw bezglebowych zostały przedstawione na rysunku 1.

W ostatnich latach odnotowano w południowej Europie spadek powierzchni upraw bezglebowych, który związany jest ze wzrostem plonów uzyskanych z jednostki powierzchni [31]. Mimo to szacuje się, że powierzchnia upraw bezglebowych na świecie wynosi 95 000 ha [32]. W Unii Europejskiej ponad 80% powierzchni upraw bezglebowych znajduje się w 5 krajach (Holandia, Hiszpania, Polska, Włochy oraz Francja). Powierzchnia upraw bezglebowych w tych krajach wynosi ponad 18 tys. ha. W Polsce obszar upraw bezglebowych pod osłonami wynosi ponad 5300 ha [33].

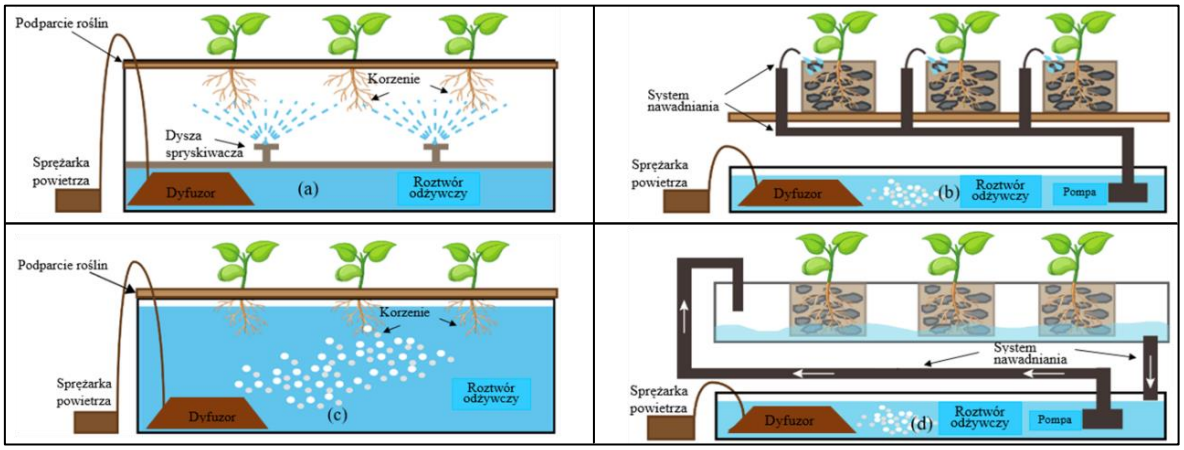


Rysunek 1 Zalety upraw bezglebowych [33–35]

Zgodnie z definicją uprawa bezglebowa prowadzona jest bez użycia gleby, w której korzenie roślin rosną w podłożu uprawowym - *substrate-culture soilless (SCS*) lub zawieszone są w roztworze odżywczym - *liquid-culture soilless (LCS)* [35].

Uprawy bezglebowe, ze względu na dostarczanie pożywki, można podzielić na: aeroponikę (rys.2 a), system kropelkowy (rys.2 b), system głębokiego przepływu (rys.2 c) oraz o przepływie cienkowarstwowym (rys.2 d) [34,35].

W systemie aeroponicznym rośliny przytwierdzone są do platformy wykonanej z drewna lub pianki, by ich korzenie mogły być zawieszone w powietrzu. Na korzenie rozpylana jest, w równych odstępach czasu, woda wraz ze składnikami odżywczymi. Czas rozpylania zwykle wynosi 30-60 sekund, a jego częstotliwość zależy od nasłonecznienia, gatunku roślin oraz etapu rozwoju rośliny. Efektywne działanie systemu zależy od dostarczania odpowiedniej ilości wody z substratem nawozowym, co ma umożliwić odpowiednią wilgotność korzeni roślin i zapobiec ich wysychaniu. Plon z produkcji aeroponicznej może być 10-krotnie wyższy w porównaniu z tradycyjnymi uprawami glebowymi, jednak plonowanie uzależnione jest od sprawności systemu nawadniającego, którego awaria może powodować spadek wilgotności i obumieranie korzeni [34,35].



Rysunek 2 System upraw bezglebowych: aeroponika (a), system kropelkowy (b), system głębokiego przepływu (c) oraz o przepływie cienkowarstwowym (d) [36]

W systemie kropelkowym substrat odżywczy dostarczany jest w odpowiedniej ilości bezpośrednio do korzeni roślin z wykorzystaniem regulowanego emitera kropelkowego (punktowego). Emitery kroplowe dostarczają roztwór odżywczy przez 10 minut średnio raz na godzinę. Częstotliwość działania systemu zależy od stadium rozwoju rośliny i nasłonecznienia. Zaletą systemu jest wytrzymałość na krótkotrwałe awarie i brak dopływu prądu. System punktowy preferowany jest dla upraw długoterminowych (ogórki, pomidory, papryka, cebula itp.) [34,35,37].

W systemie o przepływie cienkowarstwowym - *nutrient film technique (NFT)* korzenie roślin umieszczone są w kanale lub korycie wykonanym często z PCV, w którym krąży cienka warstwa roztworu odżywczego o grubości 1-2 cm. Rośliny mocowane są za pomocą siatek piankowych. Dzięki ciągłemu przepływowi pożywki korzenie roślin są utrzymywane w stałej wilgotności. System ten wykorzystywany jest w uprawach o niskiej masie i powierzchni korzeni (sałata, truskawka, zioła) ze względu na cienką warstwę przepływającego roztworu. W technice głębokiego przepływu warstwa przepływającej pożywki wynosi od 5 do 15 cm oraz preferowane są rośliny o dużym systemie korzeniowym. Są to główne różnice między systemem cienkowarstwowym a systemem głębokiego przepływu. System głębokiego przepływu jest podstawową metodą prowadzenia uprawy hydroponicznej, w którym rośliny przytwierdzone są do pływających platform wykonanych ze styropianu lub drewna. Również korzenie roślin mogą znajdować się w doniczkach z otworami na dnie i w ścianie, które są następnie osadzone w otworach w rurach PCV [34,35,37,38].

W systemach z wykorzystaniem podłoży uprawowych korzenie roślin znajdują się w obojętnym dla roślin organicznym lub nieorganicznym materiale [39]. Pożywka do systemu korzeniowego doprowadzana jest przez system irygacyjny. Podłoże powinno zapewniać odpowiednią porowatość utrzymując odpowiednie natlenienie i ilość substratu odżywczego [35]. W hodowlach komercyjnych do upraw bezglebowych warzyw i kwiatów głównie stosowane są takie materiały jak wełna mineralna, perlit czy włókno kokosowe [40]. Ze względu na niewielką wagę i łatwość obsługi najczęściej stosowana jest wełna mineralna, jednak brak jest efektywnych metod związanych z jej utylizacją [27]. Wśród pozostałych podłoży nieorganicznych można wymienić: wełnę szklaną, żwir, pumeks, piasek, sepiolit, wermikulit, tuf wulkaniczny, zeolit, maty piankowe, hydrożel i piankę plastikową. Podłoża organiczne stanowią: kora, włókno kokosowe, „ziemia" kokosowa, runo, wytłoki, torf, kora, łuski ryżowe, trociny i drewno [41]. Zastosowane podłoże zależy od kraju, w którym jest prowadzona uprawa. Mimo problemów z utylizacją wełna mineralna stanowi podstawowe podłoże w uprawach bezglebowych w Holandii. W przypadku Kanady i północno-zachodnich Stanów Zjednoczonych wykorzystywane są trociny. Torf był popularny w latach 70 -tych XX wieku, jednak ze względu na wpływ metod wydobycia torfu na środowisko jest coraz rzadziej używany. W Hiszpanii obserwuje się zastępowanie podłoża z wełny mineralnej perlitem. W ciągu 20 lat nastąpił 32% wzrost jego zastosowania [15,27].

2.2. Żywienie roślin

Uprawy bezglebowe, podobnie jak konwencjonalne uprawy polowe, potrzebują mikroelementów, makroelementów, wody, światła, tlenu i CO_2. Dostarczanie wody i składników odżywczych odbywa się z wykorzystaniem odpowiednio zbilansowanej pożywki. Pożywka jest wodnym roztworem nawozów mineralnych, które systemem irygacyjnym dostarcza się do podłoża (uprawa z wykorzystaniem podłoży) lub bezpośrednio do korzeni roślin (uprawa w roztworze) [41,42].

W celu osiągnięcia wysokich plonów niezbędna jest ciągła kontrola jakości pożywki i jej odpowiednie dostosowywanie w zależności od fazy rozwoju rośliny [43]. W tabeli 1 przedstawiono zawartość makroelementów, przewodności elektrolitycznej (EC) oraz pH pożywki stosowanej w uprawie ogórka, papryki, pomidora oraz sałaty na podłożu mineralnym. Kontrola jakości pożywki opiera się jedynie na pomiarach przewodności elektrolitycznej oraz pH. Optymalne pH wynosi od 5,5 do 6,5. Poza tym zakresem następują problemy związane z przyswajaniem składników odżywczych przez rośliny. Ogólna ilość soli w roztworze odżywczym mierzona jest wskaźnikiem EC. Prawidłowa wartość tego wskaźnika, w zależności od prowadzonej uprawy, powinna wynosi od 1,5 do 2,5 $mS \cdot cm^{-1}$. Wartość EC powyżej tego zakresu wpływa na zmianę ciśnienia osmotycznego obniżając możliwość wchłaniania się składników odżywczych [31,44]. W uprawach pomidorów wzrost EC o 1$mS \cdot cm^{-1}$ poza optymalny zakres powoduje spadek plonów o 10% [45].

Tabela 1 Zawartość makroelementów, EC i pH pożywki stosowanej dla wybranych warzyw uprawianych na podłożach mineralnych [46]

Roślina	**N-NH_4**	**N-NO_3**	**P**	**K**	**Ca**	**Mg**	**S-SO_4**	**Na**	**Cl**	**EC**	**pH**
	$mg \cdot L^{-1}$ pożywki									**$mS \cdot cm^{-1}$**	
Ogórek	<60	220 - 270	190 - 230	250 - 300	500 - 1500	180 - 220	50 - 100	<100	<100	<1,9	5,5 - 6,5
Papryka	<50	180 - 250	190 - 300	300 - 350	1500 - 2000	180 - 220	50 - 100	<50	<100	<1,9	5,5 - 6,5
Pomidor	<50	200 - 250	190 - 230	300 - 350	500 - 1500	180 - 220	100 - 150	<100	<100	<1,9	5,5 - 6,5
Sałata	<20	100 - 150	200 - 250	200 - 300	500 - 2000	60 - 80	50 - 100	<30	<30	<1,9	6,0 - 6,5

2.3. Zarządzanie pożywką

Niezależnie od stosowanej metody prowadzenia uprawy bezglebowej, pożywka przepływająca przez układ ulega „efektowi zatężania". Jest to negatywny efekt wzrostu stężenia składników odżywczych w odpływającej z układu pożywce, który wynika z przewagi transpiracji nad pobieraniem składników odżywczych przez rośliny. Aby zachować odpowiednie wskaźniki fizykochemiczne pożywki stosuje się jej dodatkową ilość, którą określa się jako przelew lub wody drenarskie [47,48].

Standardowa ilość przelewu, która pozwala uniknąć zasolenia pożywki wynosi 20-30%. Natomiast, gdy EC przyjmuje wartości w przedziale 3-5 $mS \cdot cm^{-1}$ lub występuje zmniejszona ewapotranspiracja, to ilość wód drenarskich wynosi od 20 do 80% [9]. W tabeli 2 przedstawiono zmiany stężenia składników odżywczych, pH oraz EC w pożywce w uprawie pomidorów na wełnie mineralnej.

Tabela 2 Zmiany składu pożywki wykorzystywanej w uprawie pomidorów na wełnie mineralnej [47]

Składniki pokarmowe, pH, EC	**Skład [$mg \cdot L^{-1}$]**		
	Świeża pożywka	**Roztwór w strefie korzeniowej**	**Wody drenarskie (przelew)**
$N\text{-}NO_3$	251	459	439
P	56	82	76
K	350	537	522
Ca	220	450	402
Mg	60	136	121
Na	15	42	36
Cl	15	15	17
$S\text{-}SO_4$	309	626	583
Fe	2,3	3,7	3,51
Mn	0,8	0,72	0,61
Cu	0,19	0,40	0,38
Zn	1,24	3,16	2,60
B	0,37	0,75	0,68
pH	5,66	6,21	6,22
EC ($mS \cdot cm^{-1}$)	2,82	4,93	4,60

System gospodarowania odpływającą pożywką z uprawy bezglebowej można podzielić na otwarty i zamknięty. W systemie otwartym nadmiar pożywki doprowadzanej do uprawy odprowadzany jest poza układ najczęściej do gleby pod szklarnią. Pożywka odprowadzana tą metodą powoduje zanieczyszczenie powierzchni ziemi i wód gruntowych. Stosowanie tego systemu powoduje znaczne straty wody i składników pokarmowych zawartych w drenażu. W literaturze wspomina się, że drenaż może być stosowany do nawożenia tradycyjnych upraw

glebowych [9,10]. W tabeli 3 przedstawiono dane dotyczące miesięcznych strat składników odżywczych odprowadzanych wraz z wodą drenażową w otwartych uprawach bezglebowych [12]. Zaletą systemu otwartego jest ograniczenie możliwości wystąpienia infekcji roślin oraz dokładniejsza kontrola jakości pożywki poprzez jej częstą wymianę [35]. Skalę problemu związanego z uprawami w systemie otwartym pokazuje przykład Hiszpanii, gdzie tylko 12% z 3000 ha upraw bezglebowych w Almerii uprawianych jest w systemie zamkniętym. Z kolei w Korei Południowej 5% z 3355 ha upraw prowadzonych jest w systemie z recyrkulacją pożywki [49]. Według Dyśko i in. [29] w Polsce nadal główną metodą uprawy pomidorów jest system otwarty, natomiast recyrkulację stosuje się jedynie w nowoczesnych obiektach produkcji warzyw i roślin ozdobnych [29].

Tabela 3 Miesięczne straty składników odżywczych w uprawach bezglebowych prowadzonych w systemie otwartym [12]

Składnik pokarmowy	**Pomidor Cunero F1**	**Pomidor Flavorino F1**	**Ogórek Milenium F1**	**Róża Red Champ**	**Gerbera Amaretto**
	Strata składników odżywczych [kg·ha^{-1}·miesiąc^{-1}]				
N-NO_3	30-230	23-177	35-231	13-83	10-39
P	7-54	2-18	6-41	3-16	1-3
K	53-413	36-282	51-337	17-106	13-52
Ca	23-178	28-220	16-106	9-54	9-34
Mg	7-57	5-38	7-44	3-21	3-13
Na	4-33	8-62	8-51	1-6	3-12
Cl	1-10	4-30	5-34	0,1-0,3	3-13
S-SO_4	13-101	12-90	13-90	4-24	6-24
Fe	0,44-3,46	0,01-0,11	0,07-0,49	0,10-0,67	0,10-0,41
Mn	0,15-1,20	0,01-0,03	0,07-0,43	0,08-0,50	0,01-0,02
Cu	0,03-0,25	0,01-0,08	0,02-0,13	0,01-0,03	0,01-0,03
Zn	0,09-0,69	0,03-0,26	0,15-0,98	0,11-0,70	0,02-0,08
B	0,05-0,35	0,04-0,5	0,06-0,37	0,02-0,16	0,02-0,09

W systemie zamkniętym odpływający nadmiar pożywki podlega recyrkulacji i ponownie trafia do układu. Metoda ta pozwala na zaoszczędzeniu od 20 do 40% wody w porównaniu z systemem otwartym ograniczając straty wody oraz składników odżywczych [10,42]. Zmiany w składzie pożywki, które następują po przepłynięciu przez układ, wymagają odpowiedniego jej zbilansowania przed ponownym użyciem w układzie. Wzrost przewodności powoduje spadek plonów oraz wpływa na jakość owoców. System recyrkulacji oparty o pomiary przewodności elektrolitycznej i pH jest często niewystarczający do odpowiedniego zbilansowania pożywki, stąd konieczna jest okresowa jej wymiana. W uprawie papryki na wełnie mineralnej w systemie z recyrkulacją pożywki wymienia się ją z częstotliwością od 4 do 8 tygodni, EC i pH powinno być korygowane co 3 dni. W uprawie truskawek wymiana

substratu odżywczego powinna następować co 8 tygodni, a w uprawie bazylii co 2 tygodnie [44]. Wymiana pożywki odbywa się również w wyniku nieodpowiedniej jakości wody dostępnej do bilansowania pożywki, przy zbyt dużym nagromadzeniu jonów Na^+, zbyt małych zbiornikach do magazynowania zużytej pożywki oraz ryzyka wystąpienia zakażeń patogenami [50]. Krajem, w którym obowiązuje konieczność stosowania systemów recyrkulacji jest Holandia, gdzie już w roku 2002 wprowadzono obowiązek stosowania tego systemu. W Belgii w roku 2006 wprowadzono zakaz odprowadzania wód drenażowych, które mogą być stosowane do nawożenia upraw polowych w trakcie sezonu wegetacyjnego [50,51].

Mimo możliwości recyrkulacji pożywki nadal ponad 80% upraw w Europie prowadzonych jest w systemie otwartym. Zgodnie z przedstawioną literaturą należy stwierdzić, że niezależnie od stosowanego systemu zarządzania pożywką w uprawach bezglebowych powstają ścieki ogrodnicze [9,10,15,52,53].

2.4. Ścieki szklarniowe

Odprowadzanie wód drenarskich w formie nieoczyszczonej do środowiska, które ma miejsce w przypadku stosowania systemu otwartego oraz w przypadku konieczności wymiany pożywki w systemie zamkniętym, powoduje zanieczyszczenie wód gruntowych i powierzchniowych w obrębie szklarni. Przeprowadzono wiele badań, w których udowodniono, że teren w obrębie szklarni został zanieczyszczony związkami azotu, fosforu oraz środkami ochrony roślin [54–56]. Również prace polskich naukowców wykazały wzrost zanieczyszczeń w wodach gruntowych przylegających do szklarni [57,58].

Problem związany z odprowadzaniem nieoczyszczonego drenażu do środowiska, który powstaje niezależnie od stosowanego systemu zarządzania pożywką, nadal występuje w wielu rejonach świata. Zgodnie z literaturą w przypadku wzrostu zasolenia pożywka w systemie zamkniętym musi zostać wymieniona w całości lub częściowo rozcieńczona [59].

Malorgio i in. [60] podają, że roczne straty wody przy drenażu wynoszącym 23%, 27% oraz 32% w uprawie bezglebowej róży w systemie otwartym wynoszą odpowiednio 2123 $m^3 \cdot ha^{-1}$, 3005 $m^3 \cdot ha^{-1}$ oraz 4282 $m^3 \cdot ha^{-1}$. Powyższe ilości wód drenażowych powodują odprowadzanie do środowiska od 340 do 685 kg azotu oraz od 75 do 105 kg fosforu z powierzchni 1 ha uprawy. Parada i in. [61] stosując 30% przelew w otwartej uprawie pomidorów w podłożu z perlitu odprowadzili 366,2 $L \cdot m^{-2}$ drenażu przez okres 6 miesięcy. W badaniach Muñoz i in. [13] przy przelewie wynoszącym 28% i 39% ilość drenażu w uprawie pomidorów wynosiła odpowiednio 207,9 $L \cdot m^{-2}$ i 219,0 $L \cdot m^{-2}$. Dawka pożywki dostarczanej do

uprawy pomidorów w cytowanych badaniach wynosiła 729,8 $L \cdot m^{-2}$ oraz 538,6 $L \cdot m^{-2}$. Dyśko i in. [29] podają, że w uprawie pomidorów na wełnie mineralnej w systemie otwartym w ciągu 6 miesięcy powstaje 3082 $m^3 \cdot ha^{-1}$ przelewu. Massa i in. [52] określili różnice w stratach wody w bezglebowej uprawie pomidorów w systemie zamkniętym trwającej 167 dni, gdzie pożywkę wymieniano w zależności od strategii nawadniania 14, 10 i 7 razy. Straty wody wynosiły odpowiednio 2680 $m^3 \cdot ha^{-1}$, 1960 $m^3 \cdot ha^{-1}$, 1420 $m^3 \cdot ha^{-1}$. Podczas gdy w uprawie w systemie otwartym z drenażem wynoszącym 50% odprowadzono 7168 $m^3 \cdot ha^{-1}$ drenażu.

Ścieki szklarniowe odpływające z upraw bezglebowych charakteryzują się wysokim stężeniem azotu i fosforu. Stężenie azotu ogólnego może wynosić od 150 do 600 mg $N \cdot L^{-1}$, natomiast fosforu ogólnego wynosi 30-400 mg $P \cdot L^{-1}$ [11,16,17]. Oprócz związków azotu i fosforu wraz z drenażem odprowadzane są pozostałe makroelementy i mikroelementy zawarte w pożywce takie jak wapń, magnez czy potas [14,16,62]. W tabeli 4 zestawiono przegląd wskaźników fizykochemicznych ścieków szklarniowych.

Tabela 4 Stężenie zanieczyszczeń w ściekach szklarniowych odprowadzanych z upraw bezglebowych

Zawartość zanieczyszczeń		**Źródło**								
		[62]	[47]	[63]	[26]	[16]	[14]	[64]	[11]	
pH	-	5,35	6,22	6,4	5,40	5,5	6,5	5,43	-	-
EC	$mS \cdot cm^{-1}$	7,57	4,60	3,6	6,09	-	3,0	6,15	4,4-6,9	4,9-6,9
TN	$mg \cdot L^{-1}$	592,3	439	514,5	501,8	466	242	504,7	403,6-614,8	270,0-577,4
TP		145,9	76	161,7	81	370	106	79,3	35,4-78,0	54,1-104,0
Ca		797,0	402	9,28	588,8	539	334	-	-	-
Mg		181,1	121	2,33	261,6	-	140	-	-	-
SO4		1425,0	583	153,3		-	183	-	-	-
K		1276,9	522	-		-	163	-	-	-
Cl		91,8	17	-		-	-		-	-
Fe		0,127	3,51	1,49	0,592	0,22	-	0,492	-	-
Cu		0,13	0,38	0,52		0,03	-	-	-	-
Zn		1,65	2,60	1,16		0,76	-	-	-	-
Mn		0,738	0,61	0,90		0,03	-	-	-	-
B		1,75	0,68	-		0,01	-	-	-	-
Al.		<0,02	-	-	0,017	-	-	0,016	-	-
Mo		2,87	-	-		-	-	-	-	-

2.5. Metody oczyszczania ścieków szklarniowych

W metodzie z recyrkulacją pożywki, oprócz problemu z zasoleniem, może pojawiać się kłopot wynikający z jej autotoksyczności. Rośliny wydzielają w systemie korzeniowym związki (kwasy fenolowe i organiczne), które następnie mogą być toksyczne dla tego samego gatunku roślin. Według Hosseinzadeh i in. [65], aby wyeliminować problem z wysiękami korzeniowymi stosuje się metody wykorzystujące węgiel aktywny, obróbkę cieplną, elektrodegradację, powolną filtrację piaskową czy membranową. Natomiast według Van Os [66], aby wyeliminować możliwość przedostania się patogenów do pożywki, można wykorzystać obróbkę promieniami UV czy filtrację membranową. Koszty związane z systemem filtracji membranowej powodują, że jest rzadko stosowana. Natomiast stosowanie związków chemicznych takich jak H_2O_2, NaClO czy ClO_2 eliminuje problem patogenów w układzie zamkniętym jednak wprowadza kolejne pierwiastki, które są niepożądane w układzie. W literaturze znajdują się również informacje o zastosowaniu odwróconej osmozy. Mimo swojej skuteczności proces jest również mało popularny ze względu na wysokie koszty eksploatacyjne [17]. Martin-Gorriz i in. [67] zastosowali odwróconą osmozę oraz ultrafiltrację do oczyszczania drenażu w systemie hydroponicznym. Autorzy badań ocenili, że dzięki ponownemu wykorzystaniu pożywki możliwe jest ograniczenie eutrofizacji o 72%.

W literaturze wśród metod, których celem jest biologiczne usunięcie związków azotu i fosforu ze ścieków ogrodniczych można wyróżnić:

- systemy hydrofitowe [63,68,69],
- systemy oparte o proces denitryfikacji [14,70],
- hodowlę glonów [16,63,71].

Interesujące są również metody, w których podjęto próby odzysku fosforu ze ścieków w wyniku procesu strącania [16,72,73].

Wśród badań z zastosowaniem systemu hydrofitowego można wymienić badania Gagnon i in. [68]. W cytowanych badaniach w oczyszczalni hydrofitowej usunięto jedynie 4% oraz 6% odpowiednio fosforu i azotu, gdy do ścieków hydroponicznych nie dozowano zewnętrznego źródła węgla. Natomiast dzięki zastosowaniu sacharozy w dawce wyrażonej stosunkiem C/N równej 1,3 uzyskano 79% i 30% sprawność odpowiednio denitryfikacji i defosfatacji. Natomiast Park i in. [69] wykorzystując dwustopniowy system hydrofitowy o przepływie poziomym, który łączył proces denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej, usunęli 71,5% związków azotu i 88,8% związków fosforu. Jako źródło węgla organicznego

wykorzystano sacharozę, natomiast źródłem węgla w denitryfikacji autotroficznej był tiosiarczan sodu. Putri i Hung [63] prowadząc badania z rzęsą drobną (*Lemna minor)* uzyskali szybkość usuwania azotu i fosforu wynoszącą odpowiednio 5,727 mg $N \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ oraz 3,043 mg $P \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$.

Denitryfikacja okazała się efektywnym procesem usuwania azotu w badaniach Kwon i in. [14] z wykorzystaniem reaktora SBR. Uzyskano w nich 99,8% efektywność usuwania związków azotu. Sprawność defosfatacji w cytowanych badaniach wynosiła 89,5%. Metanol w dawce 2,86 g ChZT·g NO_3-N^{-1} stanowił zewnętrzne źródło węgla. Interesujące rozwiązanie w postaci dwukomorowego reaktora hybrydowego zostało zaproponowane przez Park i in. [70]. W pierwszej komorze następował proces fermentacji odpadów ogrodniczych, gdzie uzyskiwano poferment, który stanowił zewnętrzne źródło węgla w komorze drugiej do przeprowadzenia procesu denitryfikacji. Dawka węgla organicznego zastosowana w badaniach wyrażona stosunkiem C/N wynosiła 1,93. Sprawność usuwania azotu i fosforu wynosiła odpowiednio 95% i 81%. Warto również zaznaczyć, że stężenie jonów NO_3^- w odpływie nie przekraczało 5 mg $N \cdot L^{-1}$, natomiast ortofosforanów 7,5 mg $P \cdot L^{-1}$.

Huo i in. [71] wykorzystując mikroalgi *Chlorella vulgaris* do oczyszczania syntetycznego drenażu ogrodniczego osiągnęli odpowiednio 70,2% oraz 90% sprawność usuwania azotu i fosforu. Natomiast Putri i Hung [63] oprócz badań z wykorzystaniem rzęsy drobnej (*Lemna minor),* przeprowadzili badania z mikroalgami *Chorella vulgaris* i *Scenedesmus quadricauda*. Wykorzystanie *Chorella vulgaris i Scenedesmus quadricauda* pozwoliło uzyskać szybkość usuwania azotu odpowiednio 1,938 mg $N \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ i 1,384 mg $N \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$. Mikroglony usuwały fosfor ogólny z szybkością odpowiednio 1,832 mg $P \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ oraz 0,778 mg $P \cdot L^{-1} \cdot d^{-}1$. Saxena i Bassi [16] oczyszczali pożywkę z wykorzystaniem glonów *Dunaliella salina*. W hodowli, która trwała 10 dni usunięto 95,2% azotu i 93,6% fosforu. Stężenie początkowe azotu i fosforu wynosiło odpowiednio 456 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 7,8 mg $P \cdot L^{-1}$.

W cytowanych wyżej badaniach ścieki, przed uprawą glonów, zostały poddane procesowi wytrącania fosforu. Odczyn ścieków został podniesiony do pH 7,5 za pomocą 1M NaOH, co pozwoliło na usunięcie 367 mg $P \cdot L^{-1}$ (sprawność 97,6%). Fosfor ulegał wytrącaniu w postaci osadu z jonami wapnia, których stężenie zmalało z 539 $mg \cdot L^{-1}$ do 392 $mg \cdot L^{-1}$. Wzrost odczynu w badaniach nie miał wpływu na zawartość azotanów [16]. Dunets i Zheng [73] przeprowadzili badania z zastosowaniem wodorotlenku wapnia do strącania fosforu w ściekach hydroponicznych. Dawka Ca:P wynosząca 1,5 pozwala na usunięcie 99% fosforu. Optymalne

pH dla tego procesu zawiera się w przedziale 8,6-9,0. Odczyn nie miał wpływu na usuwanie innych składników zawartych w pożywce. Podobne wyniki do wyżej opisanych uzyskał Jóźwiak i in. [72]. W badaniach tych w pH powyżej 6,5 następowało strącanie ortofosforanów w ściekach szklarniowych, dzięki wysokiej zawartości jonów Ca^{2+} oraz Mg^{2+}, których stężenie w badanych ściekach wynosiło odpowiednio 545,0 mg $Ca^{2+}\cdot L^{-1}$ oraz 178,0 mg $Mg^{2+}\cdot L^{-1}$. Sprawność tego procesu rosła wraz ze zwiększaniem odczynu roztworu i przy odczynie 10 uzyskała najwyższą wartość (97,5%). Odczyn nie miał większego wpływu na możliwość usuwania azotanów(V), gdyż sole tego związku przy wysokim odczynie należą do łatwo rozpuszczalnych. Jóźwiak i in. [72] wykorzystali sorbent w postaci chitozanu niesieciowanego (CHs) oraz sieciowany epichlorohydryną (ChS-ECH). Przy dawce sorbentu $50g\cdot L^{-1}$ i odczynie 6,2 CHs zabsorbowało 93% PO_4^{3-} oraz 53% NO_3^-. W tych samych warunkach CHs-ECH zaabsorbowało 77% oraz 70% odpowiednio ortofosforanów i azotanów(V). Początkowe stężenie ortfosforanów wynosiło 60,8 mg $P\cdot L^{-1}$, natomiast zawartość azotu azotanowego(V) wynosiła 621,1 mg $N\cdot L^{-1}$.

3. Bio-elektrochemiczne oczyszczanie ścieków

Na całym świecie z wielu gałęzi gospodarki do wód gruntowych i powierzchniowych odprowadzane są związki azotu i fosforu, które przyczyniają się do eutrofizacji. Eutrofizacja niszczy zasoby wody słodkiej, a warto zauważyć, że w ostatnich latach cały świat, w tym także Polska, zmaga się z jej deficytem [74].

Na podstawie obowiązującego w Polsce Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019, poz. 1311), ścieki powstające przy uprawie bezglebowej stanowią grupę ścieków przemysłowych z produkcji i przetwórstwa owoców i warzyw. Zgodnie z tym dokumentem stężenie fosforu w ściekach przemysłowych z produkcji i przetwórstwa owoców i warzyw przed odprowadzeniem do środowiska nie powinno być wyższe niż 3,0 $mg \cdot L^{-1}$, natomiast stężenie azotu ogólnego nie powinno być wyższe niż 30,0 mg $N \cdot L^{-1}$ [18].

Interesującym rozwiązaniem pozwalającym na efektywne oczyszczanie ścieków jest połączenie procesów elektrochemicznych z biologicznymi. Denitryfikacja autotroficzna oraz heterotroficzna w połączeniu z elektrokoagulacją i elektrochemiczną redukcją azotanów pozwala na uzyskanie wysokich sprawności usuwania azotu i fosforu ze ścieków [19,26,75,76].

3.1. Usuwanie azotu w reaktorze bio-elektrochemicznym

W reaktorze z przepływem prądu następuje współdziałanie trzech procesów usuwania azotu tj. powszechnie znanej i stosowanej denitryfikacji heterotroficznej, denitryfikacji autotroficznej oraz elektrochemicznej redukcji azotanów(V).

Denitryfikacja heterotroficzna jest najpopularniejszym procesem wykorzystywanym do usuwania azotanów ze ścieków. Polega na stopniowej redukcji azotanów(V) do azotu cząsteczkowego w warunkach beztlenowych [77,78]. W reakcji (1) przedstawionej poniżej wykorzystano kwas octowy jako źródło węgla w procesie denitryfikacji [79].

$$5CH_3COOH + 8NO_3^- \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + 10CO_2 + 8OH^- \qquad (1)$$

Zgodnie z tą reakcją mikroorganizmy przeprowadzające denitryfikację wykorzystują kwas octowy jako donor elektronów i azotany(V) jako akceptor elektronów. Utlenione związki

organiczne tworzą ditlenek węgla, natomiast zredukowany azot azotanowy tworzy azot cząsteczkowy [79]. Nieodpowiednia ilość substancji organicznych w ściekach działa ograniczająco na proces usuwania azotu. Konieczne jest wtedy dostarczenie jego dodatkowej ilości w postaci zewnętrznego źródła. W literaturze wymienia się wiele substancji, które są stosowane jako substrat organiczny: kwas octowy, kwas cytrynowy, octan sodu, metanol, etanol, glukoza czy ścieki piwowarskie [80–82]. Ilość niezbędna do efektywnej denitryfikacji wyrażana jest stosunkiem C/N lub ChZT/N. Według Her i Huang [83] optymalny stosunek C/N zależy od zastosowanego źródła węgla. Według ich badań niezbędny stosunek C/N do przeprowadzenia denitryfikacji wynosi 0,9, 1,9, 2 oraz 3,0 odpowiednio dla metanolu, kwasu octowego, glukozy oraz kwasu benzoesowego. Według badań Mielcarek i in. [84] pełną denitryfikację można uzyskać przy stosunku C/N wynoszącym 2,5. Mohan i in. [85] oczyszczając ścieki w reaktorze SBR o zawartości azotanów od 1355 mg $N\text{-}NO_3^- \cdot L^{-1}$ do 5420 mg $N\text{-}NO_3^- \cdot L^{-1}$ wykazali, że optymalną dawką do przeprowadzenia denitryfikacji jest stosunek C/N wynoszący 1,5.

Stosunek C/N ma również wpływ na powstawanie produktów pośrednich denitryfikacji jak NO_2^-, NO czy N_2O. Wynika to z ograniczonego dopływu elektronów do przeprowadzenia pełnej denitryfikacji [85]. Natomiast według Wang i Chu [82] akumulacja azotanów(III) może być spowodowana wysoką koncentracją azotanów(V) oraz wysokim stężeniem tlenu, niską temperaturą i nieodpowiednim czasem zatrzymania ścieków.

Przyjmuje się, że stężenie tlenu w reaktorach beztlenowych prowadzących denitryfikację powinno być bliskie zeru [86]. Wysoka koncentracja tlenu powoduje, że jest on energetycznie wydajniejszym akceptorem elektronów przez co hamuje denitryfikację [87]. Fu i in. [80] twierdzą, że zawartość tlenu w ściekach powyżej 2 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ powoduje spadek efektywności denitryfikacji. Natomiast Cao i in. [88] przeprowadzili badania z zastosowaniem reaktora SBR ze złożem ruchomym. Wykazali, że usuwanie azotu w procesie denitryfikacji odbywa się najefektywniej przy stężeniu tlenu wynoszącym 2,5 mg $O_2 \cdot L^{-1}$. Według Ma i in. [89] w rektorze SBBR sprawność denitryfikacji rośnie wraz ze spadkiem stężenia tlenu w zakresie 2,5 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ – 0,35 mg $O_2 \cdot L^{-1}$.

Ważnym wskaźnikiem wpływającym na szybkość i końcową efektywność jest odczyn. W trakcie denitryfikacji heterotroficznej następuje powstawanie jonów OH^- (równanie 1), które powodują wzrost pH. Odpowiedni odczyn dla większości bakterii denitryfikacyjnych zawiera się w przedziale 7,5 – 9,5. [90]. Lee i in. [91] podają, że optymalnym odczynem jest zakres 7-8.

Dla wartości pH poza podanymi zakresami następuje spadek sprawności denitryfikacji oraz akumulacja azotu azotanowego(III) [78,90].

Temperatura istotnie wpływa na aktywność metaboliczną mikroorganizmów [78]. Optymalna temperatura dla denitryfikacji podana w literaturze wynosi od 15 do 35^{o}C [92]. Skuteczność usuwania procesu rośnie wraz ze wzrostem temperatury i może być 5-krotnie wyższa w temperaturze 30^{o}C, niż w temperaturze 5^{o}C [93]. Podobne spostrzeżenia odnotowali Lee i in. [91] według których, sprawność denitryfikacji jest wyższa w temperaturze 25^{o}C niż w temperaturze 15^{o}C. Według Fu i in. [80] wysoka temperatura powoduje wzrost rozkładu związków węgla organicznego. Natomiast w badaniach Liao i in. [92] w temperaturze 10^{o}C, następowała akumulacja NO_2^-.

Hydrauliczny czas zatrzymania (HRT) ścieków w reaktorze musi być wystarczająco długi, aby przeprowadzić wszystkie etapy denitryfikacji. Zbyt długi czas zatrzymania może powodować powstawanie siarkowodoru (redukcja siarczanów). Obniżając HRT zwiększa się szybkość usuwania azotanów(V), jednak całkowita redukcja NO_3^- może być na niskim poziomie [94]. Zbyt krótki HRT powoduje również akumulację azotu azotanowego(III) [82]. W literaturze można znaleźć szeroki zakres stosowanych HRT od 1 h do nawet 7d [95,96]. Według Guo i in. [97] wystarczający HRT, przy którym możliwe jest usunięcie NO_3^- bez akumulacji azotu azotanowego(III), wynosi 12 h [103]. Rodziewicz i in. [98] w beztlenowym reaktorze, z obracającymi się tarczami zamontowanymi na pionowym wale, osiągnęli 99% denitryfikację stosując zarówno kwas masłowy i kapronowy oraz HRT równy 24 h [98].

Denitryfikacja autotroficzna polega na wykorzystaniu przez mikroorganizmy nieorganicznych związków (S^0, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, FeS_2, SCN^-, Fe^{2+} oraz As^{3+}) jako donorów elektronów. Źródłem węgla dla tego typu denitryfikacji jest ditlenek węgla oraz wodorowęglany [99].

Interesującym rozwiązaniem, które w ostatnich latach wzbudza coraz większe zainteresowanie jest **denitryfikacja hydrogenotroficzna**. Hydrogenotrofy w bio-elektroreaktorze wykorzystują gazowy wodór (donor elektronów) wytworzony podczas elektrolizy wody na katodzie lub anodzie [100]. Złożony przebieg redukcji azotanów w rektorze z przepływem prądu przedstawiono z wykorzystaniem poniższych równań reakcji (2-8) [101].

– Anodowa elektroliza wody:

$$5H_2O \rightarrow 2{,}5O_2 + 10H^+ + 10e^- \quad (2)$$

– Katodowa elektroliza wody:

$$10H_2O + 10e^- \rightarrow 5H_2 + 10OH^- \quad (3)$$

– Hydrogenotroficzna redukcja azotanów(V):

$$2NO_3^- + 2H_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O \quad (4)$$

$$2NO_2^- + 2H_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O + 2OH^- \quad (5)$$

$$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O \quad (6)$$

– Ogólne równanie reakcji na podstawie równań (3-6):

$$2NO_3^- + 6H_2O + 10e^- \rightarrow N_2 + 12OH^- \quad (7)$$

– Ogólne równanie reakcji bio-elektrochemicznej redukcji azotanów(V) wynikające z równania (2) i (7):

$$2NO_3^- + H_2O \rightarrow N_2 + 2{,}5O_2 + 2OH^- \quad (8)$$

Zaletą denitryfikacji hydrogenotroficznej jest eliminacja substratu organicznego, który może przedostawać się w dużych ilościach do środowiska w przypadku denitryfikacji heterotroficznej. Również stosowanie H_2 nie powoduje wtórnego zanieczyszczenia ścieków co ma miejsce, gdy stosuje się siarkę czy żelazo jako donor elektronów. Kolejną zaletą jest mniejsza produkcja biomasy, a tym samym problem związany z jej zagospodarowaniem. Ponadto wodór wykorzystywany jako donor elektronów jest nieszkodliwy dla ludzi [102,103].

Sprawność denitryfikacji hydrogenotroficznej jest zależna od takich czynników jak pH, temperatura, hydrauliczny czas zatrzymania, ilość węgla nieorganicznego. Dodatkowo na skuteczność denitryfikacji wpływa ilość rozpuszczonego wodoru oraz gęstość prądu elektrycznego [78,104].

Proces denitryfikacji hydrogenotroficznej zachodzi w odczynie 7,6-8,6 [99]. W literaturze również można znaleźć informacje o pH w zakresie 6,5-8 [104]. Niższe wartości pH mogą ograniczać ilość dostępnego węgla nieorganicznego. Odczyn powyżej 8,6 powoduje spadek szybkości denitryfikacji. Wzrost pH może powodować wytrącanie się węglanów, które działają inhibicyjnie na denitryfikację ograniczając możliwość wnikania wodoru i azotanów(V) w strukturę mikrobiologiczną. Optymalna zasadowość ścieków powinna wynosić

1,1 g $NaHCO_3 \cdot L^{-1}$ [99]. W badaniach Li i in. [105] optymalne pH dla denitryfikacji z donorem w postaci H_2 wynosiło 8. Przy tym odczynie koncentracja azotu azotanowego(III) wynosiła 1,0 mg $NO_2 \cdot L^{-1}$. Poza tym zakresem stężenie azotu azotanowego(III) wzrastało i wynosiło 8,4 mg $NO_2 \cdot L^{-1}$ (dla pH 9) oraz 13,6 mg $NO_2 \cdot L^{-1}$ (dla pH 6). W literaturze wspomina się, że denitryfikacja hydrogenotroficzna może być prowadzona przy pH poniżej 5,4, jednak konieczne jest dodatkowe dostarczanie CO_2 [106,107].

Temperatura ścieków oczyszczanych z wykorzystaniem denitryfikacji autotroficznej powinna wynosić od 25°C do 35°C. Poniżej tego zakresu następuje akumulacja azotanów(III), natomiast powyżej następuje spadek sprawności procesu [99]. Mimo to Li in. [108] uzyskali zbliżoną szybkość usuwania azotu wynoszącą 0,250 kg $N \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ i 0,230 kg $N \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$, odpowiednio w temperaturze 30°C i 15°C.

Teoretyczny stosunek węgla do azotu wynosi 0,2 mg $C\text{-}HCO_3$/mg $N\text{-}NO_3^-$. W badaniach stosowane są jednak wyższe wartości stosunku C/N. Przy zbyt wysokim stosunku C/N następuje redukcja NO_3^- do amoniaku. Zbyt mała ilość węgla nieorganicznego powoduje zahamowanie denitryfikacji [90]. Peng i in. [109] wskazali, że można ograniczyć zużycie węgla organicznego poprzez jednoczesne zastosowanie denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej. Stosunek węgla organicznego do azotu wynoszący 0,7 według literatury pozwala na prowadzenie jednocześnie denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej. Uważa się, że przy stosunku C/N większym niż 1 przeważają procesy denitryfikacji heterotroficznej [19,76,110].

W literaturze opisane są badania usuwania azotu w bio-elektroreaktorach prowadzonych w szerokim zakresie gęstości prądu elektrycznego. Safari i in. [111] testowali gęstość prądu elektrycznego w zakresie 2 $mA \cdot cm^{-2}$–32 $mA \cdot cm^{-2}$. W przedstawionym zakresie azot był najefektywniej usuwany przy gęstości wynoszącej 8 $mA \cdot cm^{-2}$. Park i in. [112] największą szybkość redukcji azotanów w bio-elektroreaktorze równą 0,17 mg $N\text{-}NO_3 \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$ uzyskali stosując prąd o gęstości 19 $A \cdot m^{-2}$. Tong i in. [113] stosowali gęstość prądu w zakresie 0-1,6 $A \cdot m^{-2}$, uzyskując największą szybkość usuwania azotanów(V) przy gęstości 400 $mA \cdot m^{-2}$. Kłodowska i in. [76] uzyskali wysoką sprawność usuwania azotu ogólnego wynoszącą 85% przy gęstości 210 $mA \cdot m^{-2}$. Zbyt wysoka gęstość wpływa na populację mikroorganizmów w reaktorze [114]. Ilość żywych bakterii w badaniach Wei i in. [115] zmniejszyła się o 10%, 15% i 29% przy gęstości prądu odpowiednio 6,7 $A \cdot m^{-2}$, 12,3 $A \cdot m^{-2}$ oraz 24,7 $A \cdot m^{-2}$.

Według Capua i in. [99] stężenie wodoru, aby nie powodować akumulacji N-NO_2, powinno wynosić powyżej 0,2 mg $H_2 \cdot L^{-1}$. Karanasios i in. [116] usunęli azot azotanowy(V) przy stężeniach wodoru wynoszącym od 0,4 mg $H_2 \cdot L^{-1}$ do 0,8 mg $H_2 \cdot L^{-1}$. Eamrat i in. [117] zużywając 0,64 g $H_2 \cdot d^{-1}$ uzyskali sprawność usuwania azotanów wynoszącą 86,4%.

Skrócenie HRT w badaniach Peng i in. [109] z 24 h do 18 h nie powodowało wzrostu stężenia azotu azotanowego(III) i azotu azotanowego(V) wpłynęło jedynie na szybkość stałej szybkości denitryfikacji, która zwiększyła się z 0,43 d^{-1} (HRT 24 h) i 0,49 d^{-1} (HRT 18 h). Xing i in. [118] zastosowali czas zatrzymania ścieków w rektorze wynoszący 28 h, który pozwolił im na usunięcie 94,4% azotu całkowitego.

W wyniku przepływu prądu elektrycznego w obrębie katody może zachodzić **elektrochemiczna redukcja azotanów(V)**. Reakcje chemiczne w wyniku, których jony NO_3^- są redukowane elektrochemicznie do azotu cząsteczkowego zostały przedstawione poniżej [119]:

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (9)$$

$$NO_3^- + 3H_2O + 5e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}N_2 + 6OH^- \quad (10)$$

$$NO_2^- + 5H_2O + 6e^- \rightarrow NH_3 + 7OH^- \quad (11)$$

$$NO_2^- + 4H_2O + 4e^- \rightarrow NH_2OH + 5OH^- \quad (12)$$

$$2NO_2^- + 4H_2O + 6e^- \rightarrow N_2 + 8OH^- \quad (13)$$

$$2NO_2^- + 3H_2O + 4e^- \rightarrow N_2O + 6OH^- \quad (14)$$

$$NO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow N_2O + 6OH^- \quad (15)$$

$$NO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO + 2OH^- \quad (16)$$

$$N_2O + 5H_2O + 4e^- \rightarrow 2NH_2OH + 4OH^- \quad (17)$$

Dodatkowo w trakcie tego procesu zachodzi elektroliza wody w obrębie anody (równanie 18) i katody (równanie 19) [119,120]:

$$5H_2O \rightarrow 2{,}5O_2 + 10H^+ + 10e^- \quad (18)$$

$$10H_2O + 10e^- \rightarrow 5H_2 + 10OH^- \quad (19)$$

Ważnym wskaźnikiem, który w największym stopniu wpływa na końcowy produkt elektrochemicznej redukcji azotanów(V) jest odczyn. Przy pH obojętnym i zasadowym

produktami ubocznymi tego procesu są azotany(III), amoniak, hydroksyloamina oraz hydrazyna. W odczynie kwaśnym niepożądanymi produktami procesu redukcji są azot azotanowy(III) oraz amoniak [121]. Rozwiązaniem problemu jest dodawanie do reaktora soli chlorkowych. Powszechnie stosowany jest chlorek sodu. Jony chloru ulegają anodowemu utlenieniu (reakcja 20), które następnie z wodą tworzą kwas chlorawy(I) (reakcja 21). Jony amonowy oraz azotanowy(III) reagują z jonem podchlorynowym tworząc azot azotanowy(V) oraz azot cząsteczkowy (reakcja 22 i 23) [122].

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (20)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (21)$$

$$NO_2^- + HOCl \rightarrow NO_3^- + Cl^- + H_2O \quad (22)$$

$$2NH_4^+ + 3HOCl \rightarrow N_2 + 5H^+ + 3Cl^- + 3H_2O \quad (23)$$

Li i in. [123] stosując NaCl w dawce 0,5 $g \cdot L^{-1}$ zwiększyli sprawność usuwania azotu o 5,7% w porównaniu z wariantem bez zastosowania chlorku sodu. Ponadto w wariancie z zastosowaniem jonów chloru nie odnotowano występowania azotu azotanowego(III) oraz jonów amonowych. Wyższa gęstość prądu powoduje szybszą redukcję NO_3^- na powierzchni elektrody [124]. Benekos i in. [125] w zakresie gęstości prądu 20-40 $mA \cdot cm^{-2}$ usunęli 100% azotu azotanowego(V). Jednak w eksperymencie wraz ze wzrostem gęstości prądu nastąpiła akumulacja azotu amonowego wynosząca od 4,5-6,5 mg $N\text{-}NH4^+ \cdot L^{-1}$. Ghanim i Ajjam [126] oczyszczając elektrochemicznie ścieki syntetyczne o stężeniu azotu azotanowego(V) równym 150 $mg \cdot L^{-1}$ uzyskali sprawność wynoszącą od 40% (2 $mA \cdot cm^{-2}$) do 88% (10 $mA \cdot cm^{-2}$).

Przepływ prądu elektrycznego przez elektrody powoduje powstawanie oprócz procesów katodowej redukcji, również proces elektrokoagulacji [127]. Ghazouani i in. [128] oczyszczając ścieki syntetyczne zastosowali prąd elektryczny o gęstości od 1 $mA \cdot cm^{-2}$ do 40 $mA \cdot cm^{-2}$. Początkowe stężenie azotu azotanowego(V) wynosiło 350 mg $N \cdot L^{-1}$, natomiast koncentracja fosforanów wynosiła 50 mg $P \cdot L^{-1}$. Sprawność usuwania związków azotu i fosforu w badanym zakresie gęstości prądu wynosiła odpowiednio 37%-99% oraz 51%-99%. Mimo wysokiej sprawności usuwania azotu azotanowego(V), głównym produktem procesu był jon amonowy, który przy największej gęstości prądu stanowił około 90%.

3.2. Usuwanie fosforu w reaktorze bio-elektrochemicznym

Fosfor w środowisku wodnym powoduje eutrofizację, odpowiedzialną za rozwój glonów. Związki fosforu przedostają się do środowiska wodnego ze ścieków bytowo-gospodarczych, przemysłowych oraz spływów wody z terenów rolniczych. Mając na uwadze coraz mniejsze zasoby wody na świecie, konieczne jest ograniczenie ich przedostawania się do środowiska, jak również sprawne oczyszczanie ścieków zawierających związki fosforu [129].

Interesującym rozwiązaniem efektywnego oczyszczania ścieków bogatych w związki fosforu jest elektrokoagulacja. Proces ten został wykorzystany między innymi do oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego, cukrowniczego, papierniczego czy rolno-spożywczego [130].

W procesie elektrokoagulacji w trakcie przepływu prądu elektrycznego następuje wytwarzanie koagulantu tzw. „in situ" w wyniku rozpuszczania anody. Przeważnie anoda wykonana jest z żelaza, aluminium bądź stali nierdzewnej. Gazowy wodór wytwarzany na katodzie wspomaga flotację zanieczyszczeń i powstających kłaczków. Jony metali (Fe^{3+}, Fe^{2+} lub Al^{3+}) tworzą z jonami OH^- monomeryczne i polimeryczne kompleksy [131,132]. Jony PO_4^{3-} wykazują silne powinowactwo do jonów glinu i żelaza. W roztworze wodnym następuje wymiana ligandów hydroksylowych z fosforanowymi [131]. Poniżej znajdują się równania reakcji zachodzących w trakcie elektrokoagulacji w środowisku kwaśnym i zasadowym z zastosowaniem anody glinowej i żelazowej [132]:

– elektroda aluminiowa:

-środowisko kwasowe reakcja anodowa

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \quad (24)$$

-środowisko zasadowe reakcja anodowa

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \quad (25)$$

- reakcja katodowa w warunkach kwasowych i zasadowych

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (26)$$

– elektroda żelazowa:

-środowisko kwasowe reakcja anodowa

$$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \quad (27)$$

- reakcja katodowa w warunkach kwasowych

$$8H^+ + 8e^- \rightarrow 4H_2 \quad (28)$$

-środowisko zasadowe reakcja anodowa

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2 \quad (29)$$

- reakcja katodowa w warunkach zasadowych

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (30)$$

Efektywność procesu elektrokoagulacji zależy głównie od materiału elektrody, gęstości prądu, przewodnictwa, temperatury, pH czy czasu pracy.

Gęstość prądu elektrycznego jest czynnikiem, którym można bezpośrednio kontrolować wydajność elektrokoagulacji. Za pomocą tego parametru kontrolowana jest ilość koagulantu, która przedostaje się do roztworu. Równoważnikowa masa glinu i żelaza powstająca w wyniku rozpuszczania anody wynosi odpowiednio 335,6 $mg \cdot A^{-1} \cdot h^{-1}$ i 1014 $mg \cdot A^{-1} \cdot h^{-1}$. Należy zaznaczyć, że zastosowana gęstość bezpośrednio wpływa na pH oraz temperaturę procesu [133]. Zakres stosowanych gęstości jest szeroki. W zależności od źródła gęstość prądu do usuwania fosforu wynosi od 1 $A \cdot m^{-2}$ do 50 $A \cdot m^{-2}$ [129]. Omwene i in. [131] usuwając fosfor w zakresie gęstości prądu 10-40 $A \cdot m^{-2}$ usunęli 99% fosforu ze ścieków bytowych. Jednak czas potrzebny do osiągnięcia tak wysokiej sprawności był różny i wynosił 100 min dla gęstości prądu 10 $A \cdot m^{-2}$ i 50 min dla gęstości prądu 40 $A \cdot m^{-2}$. Wynika to z faktu, że ilość wyprodukowanego koagulantu zależy nie tylko od gęstości prądu, ale też czasu trwania procesu. Wysoka gęstość prądu skraca żywotność elektrod oraz powoduje zbyt dużą koncentrację koagulantu powodując wtórne zanieczyszczenie jonami glinu lub żelaza [134].

Powszechnie stosowanymi materiałami do usuwania fosforu ze ścieków są elektrody wykonane z żelaza i aluminium, dla których sprawność usuwania, przy odpowiedniej gęstości prądu, może wynosić ponad 90% [135]. Materiały te są również często stosowane ze względu na powszechną dostępność i niską cenę. Zaletą stosowania elektrody wykonanej z żelaza jest

mniejsza toksyczność w przypadku wtórnego zanieczyszczenia, tworzenie cięższych kłaczków oraz efektywne działanie w szerokim zakresie pH [136].

Większość badań z zastosowaniem elektrokoagulacji przeprowadza się w temperaturze 20-30^{o}C [132]. Należy zaznaczyć, że bezpośredni wpływ na wzrost temperatury ma zastosowana gęstość prądu elektrycznego [137]. Vasudevan i in. [138] usuwając fosfor elektrochemicznie ze ścieków syntetycznych uzyskali sprawność o niespełna 30% wyższą w temperaturze 32^{o}C, w porównaniu z temperaturą 20^{o}C. W badaniach Tibebe i in. [139] uzyskano 12,5% procentowy wzrost usuwania fosforu zwiększając temperaturę z 15^{o}C do 45^{o}C (końcowa efektywność wynosiła 97,65%). Początkowe stężenie fosforu w ściekach syntetycznych wynosiło 50 mg $P \cdot L^{-1}$, a zastosowana gęstość 10 $mA \cdot cm^{-2}$.

Optymalny zakres odczynu podczas usuwania fosforu przez elektrody żelazowe zawiera się w przedziale 4,5-5,5. Powstający $FePO_4$ charakteryzuje się niską rozpuszczalnością w tym odczynie [135]. Damaraju i in. [140] stwierdzili, że efektywne usuwanie fosforu zachodzi w pH 6. Również należy zauważyć, że w literaturze istnieją sprzeczne informacje dotyczące zmian pH w trakcie elektrokoagulacji. Mimo że większość naukowców donosi o jego wzroście, część publikacji wykazuje spadek odczynu [141]. W trakcie koagulacji z zastosowaniem elektrody wykonanej z żelaza pH początkowo wzrasta, co wynika z produkcji jonów OH-. Jednak wiązanie jonów hydroksylowych z żelazem może powodować następnie spadek pH [140].

Stwierdzono również, że niskie pH powoduje pasywację elektrody, która negatywnie wpływa na sprawność usuwania zanieczyszczeń [140]. Pasywacja elektrody to proces tworzenia się na powierzchni elektrody warstwy osadu składającej się z tlenków oraz wodorotlenków metali. Występowanie tej warstwy utrudnia rozpuszczanie się elektrody oraz zwiększa zużycie energii elektrycznej [142,143]. W literaturze wymienia się jony siarczanowe i wodorowęglanowe jako substancje chemiczne, które powodują pasywację elektrody zmniejszając produkcję kationów Al^{3+} lub Fe^{3+}. Natomiast jony chloru powodują rozpuszczanie się warstwy tlenków oraz korozję wżerową anody [142]. Zaleca się, aby jony Cl^{-} stanowiły 20% wszystkich anionów w roztworze [144]. Jony chlorkowe przeciwdziałają pasywacji oraz zwiększają przewodność, która wpływa na zmniejszenie oporu występującego między elektrodami, a tym samym zmniejsza napięcie wymagane do uzyskania odpowiedniej gęstości prądu [142,143].

3.3. Charakterystyka osadów powstających w reaktorach bio-elektrochemicznych

Biologiczne oczyszczanie ścieków bezpośrednio związane jest z powstawaniem osadów ściekowych, które stanowią produkt uboczny procesu. W krajach Unii Europejskiej powstaje 10 Mt osadów ściekowych, z czego ilość osadów powstających w Polsce stanowi 0,56 Mt [145]. Według Grobelak i in. [146] jednym ze sposobów zagospodarowania osadów ściekowych jest ich wykorzystanie w rolnictwie. Wysoka zawartość związków azotu, fosforu oraz potasu sprawia, że osady są interesującym materiałem do stosowania w rolnictwie. Czynnikiem ograniczającym wykorzystanie osadów w rolnictwie jest zawartość metali ciężkich [145]. W osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków miejskich 60% suchej masy stanowią składniki nawozowe i nietoksyczne związki organiczne, które można wykorzystać w rolnictwie [147]. Zagospodarowanie osadów ściekowych jest jednym z głównych problemów, z którymi zmagają się oczyszczalnie ścieków, gdyż koszty ich zagospodarowania mogą stanowić 50% całkowitych kosztów związanych z funkcjonowaniem oczyszczalni ścieków [148]. Ważną cechą reaktorów z biofilmem w porównaniu z komorami osadu czynnego jest znacznie mniejsza ilość produkowanych osadów ściekowych. Boavida-Dias i in. [149] oczyszczając ścieki mleczarskie odnotowali około 2,5-krotnie mniejszą produkcję osadów w warunkach tlenowych. Przy obciążeniu związkami organicznymi wynoszącym 1,22 g $ChZT \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$. Stężenie zawiesin ogólnych w ściekach wypływających z reaktora wynosiło 1000 mg $s.m \cdot L^{-1}$ podczas oczyszczania z wykorzystaniem osadu czynnego. W reaktorze ze złożem ruchomym stężenie zawiesin ogólnych wynosiło 400 mg $s.m \cdot L^{-1}$.

Według Peng i in. [109] połączenie denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej pozwala na zmniejszenie ilości biomasy w reaktorze BER. Również proces elektrokoagulacji charakteryzuje się mniejszą produkcją osadów w porównaniu z konwencjonalną koagulacją chemiczną [150]. Kolejną zaletą osadów powstających w bio-elektroreaktorach jest ich zdolność do odwadniania. Przeprowadzone przez Larue i VorobieV [151] badania wykazały, że gęstości osadów wytworzonych podczas elektrokoagulacji (elektrody żelazowe) i koagulacji tradycyjnej z zastosowaniem $FeSO_4$ były zbliżone i były równe odpowiednio 1053 $kg \cdot m^{-3}$ oraz 1050 $kg \cdot m^{-3}$. Jednak wielkość kłaczka wytworzonego podczas elektrokoagulacji była o 41% większa (średnica kłaczka wynosiła 141μm). Kłodowska i in. [21] oczyszczając ścieki o wysokiej zawartości azotu i fosforu z wykorzystaniem reaktora bio-elektrochemicznego wykazali, że czas ssania kapilarnego, niezależnie od zastosowanej gęstości prądu (53 $mA \cdot m^{-2}$-210 $mA \cdot m^{-2}$) oraz dawki i źródła węgla, wynosi około 10 s.

Huang i in. [152] w wyniku elektrochemicznego usuwania azotu amonowego i fosforu z wykorzystaniem anody magnezowej byli w stanie odzyskać 93% związków nawozowych (azotu i fosforu) w postaci struwitu. Zastosowana gęstość prądu wynosiła 2 $mA \cdot cm^{-2}$, a czas elektrokoagulacji wynosił 45 min. Talekar i Munturi [153] oczyszczając elektrochemicznie ścieki bytowe przy gęstości prądu 16 $A \cdot m^{-2}$ odzyskali 88% azotu amonowego i 60% ortofosforanów. Bhoi i in. [154] odzyskali elektrochemicznie (gęstość prądu wynosiła 300 $A \cdot m^{-2}$) 97,3% fosforu w postaci struwitu ze ścieków pochodzących z przetwórstwa ziemniaków, które uprzednio zostały oczyszczone beztlenowo w oczyszczalni hydrofitowej.

Interesujące badania przeprowadzili Bryszewski i in. [26] oraz Rodziewicz i in. [25]. Pokazały one, że osady ściekowe pochodzące z elektrochemicznego oczyszczania ścieków szklarniowych z produkcji bezglebowej pomidorów charakteryzują się niską koncentracją związków organicznych i ze względu na wysoką zawartości azotu, fosforu oraz potasu mogą stanowić substytut nawozów mineralnych [25,26]. Rodziewicz i in. [25] twierdzą, że osady elektrochemiczne nie wymagają stabilizacji a jedynie odwodnienia. Według autorów artykułu ścieki szklarniowe nie mają kontaktu ze ściekami bytowymi, z tego względu są bezpieczne pod względem sanitarnym i mogą być wykorzystane w rolnictwie.

4. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest określenie wpływu rodzaju, dawki i sposobu dozowania zewnętrznego źródła węgla organicznego oraz prądu stałego na efektywność procesów biologicznych i elektrochemicznych zachodzących podczas oczyszczania ścieków z bezglebowej uprawy pomidorów w sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną (SBBR).

Hipoteza 1: Rodzaj, dawka i sposób dozowania zewnętrznego źródła węgla organicznego wpływa na sprawność oczyszczania ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów w sekwencyjnym reaktorze z błoną biologiczną.

Hipoteza 2: Zastosowanie procesów elektrochemicznych w połączeniu z procesami biologicznymi pozwala na zwiększenie sprawności usuwania azotu i fosforu.

Zakres pracy obejmuje:

- określenie wpływu rodzaju i dawki zewnętrznego źródła węgla organicznego na efektywność usuwania azotu i fosforu ze ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów,
- określenie wpływu sposobu dawkowania substratu organicznego do reaktora na wskaźniki ścieków oczyszczonych,
- określenie stopnia i szybkości wykorzystania zastosowanych substratów organicznych,
- określenie wpływu czasu oddziaływania prądu elektrycznego na efektywność usuwania azotu i fosforu,
- analizę jakościową i ilościową osadów powstających podczas oczyszczania ścieków z bezglebowej uprawy pomidorów,
- opracowanie koncepcji technologicznej zastosowania sekwencyjnego reaktora z błoną biologiczną do oczyszczania ścieków z bezglebowej uprawy pomidorów.

5. Metodyka

5.1. Stanowisko badawcze

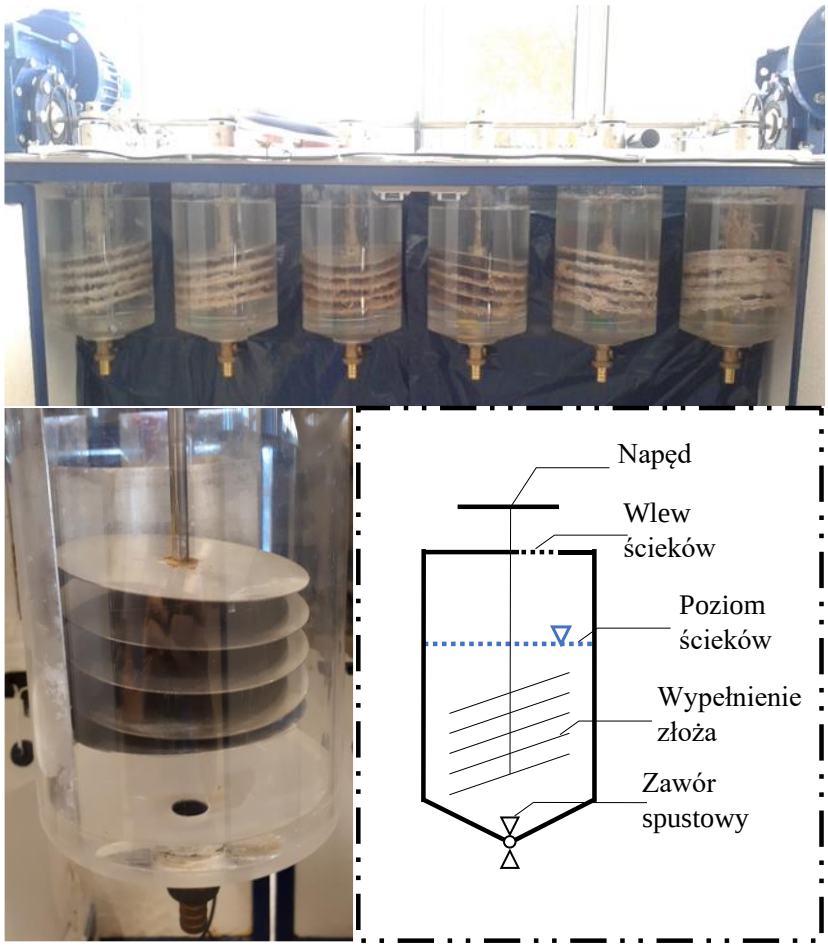
W badaniach do oczyszczania ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów uprawianych na wełnie mineralnej wykorzystano laboratoryjne reaktory porcjowe z błoną biologiczną (SBBR). Wewnątrz pojedynczego reaktora zainstalowano anodę wykonaną z żelaza, natomiast katodę stanowiły tarcze ze stali nierdzewnej zamontowane na obracającym się pionowym wale. Konstrukcja reaktora pozwalała na symultaniczne przeprowadzenie procesów denitryfikacji hydrogenotroficznej i heterotroficznej, elektrochemicznej redukcji azotanów(V) i elektrokoagulacji związków fosforu. Elektrody były podłączone do zasilacza prądu stałego (Rohde & Schwarz HMP 4040 Munich, Germany). Parametry technologiczne reaktora przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5 Parametry technologiczne reaktora SBBR

Parametr	**Wartość**
Liczba tarcz [szt.]	5
Średnica pojedynczej tarczy [cm]	12
Grubość tarczy w [mm]	1
Odległość między tarczami [cm]	1,5
Sumaryczna powierzchnia tarcz [m^2]	0,113
Objętość czynna reaktora [L]	2
Liczba obrotów tarcz [rpm]	14
Zanurzenie tarcz [%]	100

Budowa reaktora pozwalała na wymianę całej objętości ścieków. W badaniach postanowiono zastosować elektrody wykonane z żelaza, ponieważ charakteryzują się niższą podatnością na roztwarzanie i w konsekwencji powstają mniejsze ilości osadów niż w przypadku powszechnie stosowanych elektrod aluminiowych [150]. Ponadto wcześniejsze badania wykazały, że zastosowanie elektrody żelazowej nie powoduje wtórnego zanieczyszczenia ścieków jonami Fe, które wykraczałoby poza dopuszczalne normy [62]. Zdjęcie stanowiska badawczego oraz schemat reaktora przedstawiono na rysunku 3.

W pracy używa się określenia "reaktor biologiczny" w odniesieniu do reaktora bez przepływu prądu, do którego doprowadzano zewnętrzne źródło węgla. W przypadku rektora wyłącznie z przepływem prądu elektrycznego używa się określenia „reaktor elektrochemiczny" ze względu na dominujące w nim procesy elektrochemiczne. Jeśli do reaktora z przepływem prądu doprowadzane było zewnętrzne źródło węgla, w takim przypadku użyto określenia „reaktor bio-elektrochemiczny".



Rysunek 3 Stanowisko badawcze oraz schemat reaktora SBBR

5.2. Harmonogram badań

Badania podzielono na 3 etapy:

Etap I

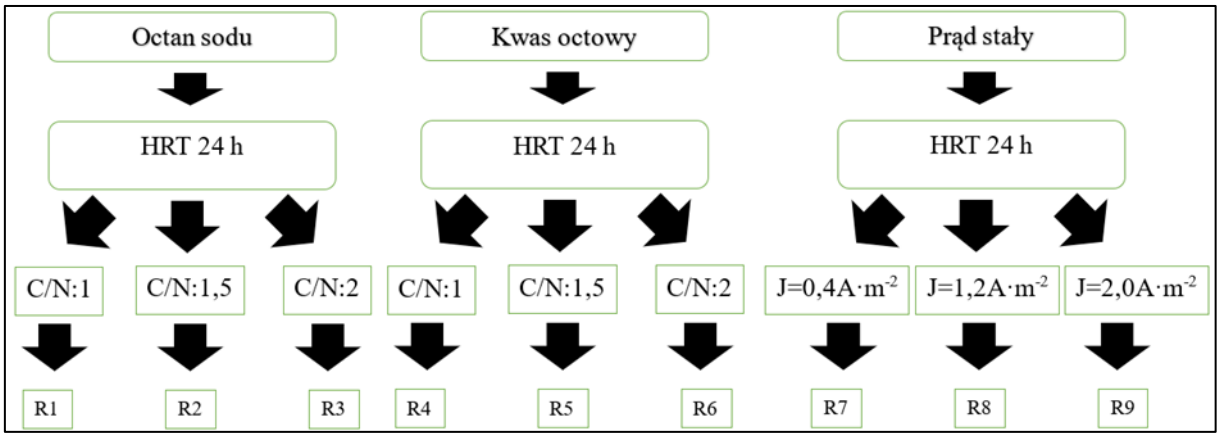
W etapie pierwszym został określony wpływ rodzaju i dawki zewnętrznego źródła węgla organicznego oraz samego prądu stałego na efektywność usuwania azotu i fosforu ze ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów.

Podczas tego etapu badań określono, dla obu źródeł węgla, dawki zapewniające najwyższe sprawności usuwania związków azotu. Równocześnie określono wpływ gęstości prądu elektrycznego na sprawność usuwania fosforu. Jako zewnętrzne źródło węgla wykorzystano powszechnie stosowany octan sodu i kwas octowy, które są sprawdzonymi substratami wykorzystywanymi do wspomagania usuwania związków biogennych ze ścieków. Kwas octowy według Janczukowicz i in. [155] pozwala na zwiększenie biologicznej defosfatacji w porównaniu z innymi kwasami organicznymi. Według Dannemand i in. [156], octan sodu zalecany jest do stosowania w reaktorach, gdzie wykorzystywana jest stal i stal

nierdzewna. Zarówno kwas octowy i octan sodu stanowią często odniesienie w badaniach innych substancji stanowiących zewnętrzne źródło węgla [19,157].

Substrat organiczny podawano do biologicznych reaktorów w 3 dawkach, które wyrażone stosunkiem C/N wynosiły odpowiednio 1, 1,5 oraz 2. Zewnętrzne źródło węgla do reaktorów dostarczano w postaci roztworu o stężeniu odpowiadającym powyższym stosunkom C/N jednorazowo w ilości 100 cm^3 na dobę, z wykorzystaniem pompki perystaltycznej Minipuls 3 (Gilson, USA).

Do elektrod zamontowanych wewnątrz reaktora elektrochemicznego doprowadzano prąd stały w sposób ciągły przez 24 h. Gęstości prądu elektrycznego(J) wynosiły: 0,4 $A \cdot m^{-2}$, 1,2 $A \cdot m^{-2}$ oraz 2,0 $A \cdot m^{-2}$, co odpowiadało następującym natężeniom prądu: 0,045 A, 0,136 A oraz 0,226 A. Wartości te zostały dobrane na podstawie danych literaturowych i wcześniejszych badań [19,113,158,159]. Hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w każdym z reaktorów wynosił 24 h. Rysunek 4 przedstawia schemat badań przeprowadzonych w etapie I.



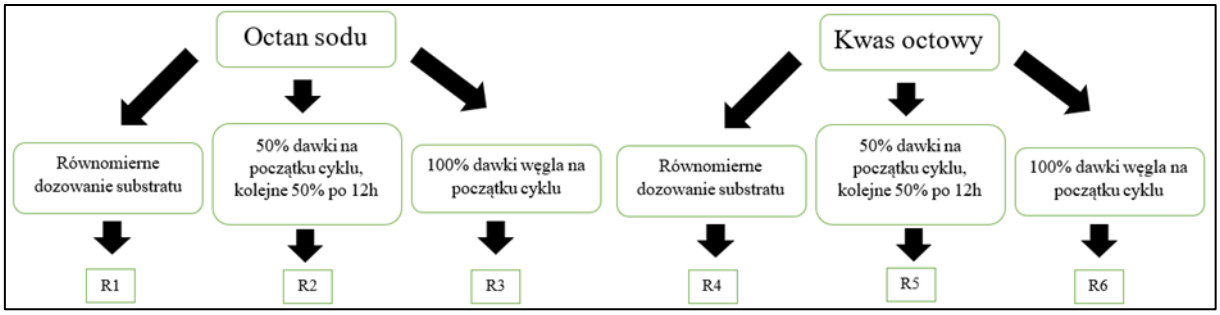
Rysunek 4 Schemat przeprowadzenia badań w etapie I

Etap IIa

W etapie IIa określono wpływ sposobu dozowania substratu organicznego do reaktora biologicznego na efektywność oczyszczania ścieków (rys.5). Czas trwania cyklu wynosił 24 h. Zastosowano 3 sposoby dozowania substratów organicznych:

- dozowanie na początku cyklu 100% przyjętej dawki substratu,
- dozowanie na początku cyklu 50% przyjętej dawki substratu, kolejne 50% po 12 godzinach pracy reaktora,
- równomierne dozowanie substratu w ciągu 24 h cyklu.

Sposób dawkowania substratu organicznego ma wpływ na chwilowe obciążenie reaktora ładunkiem związków organicznych. W tym etapie zastosowano zarówno octan sodu jak i kwas octowy. Dawka substratu organicznego została ustalona na podstawie wyników badań z etapu I i wyrażona stosunkiem C/N wynosiła 1,5.



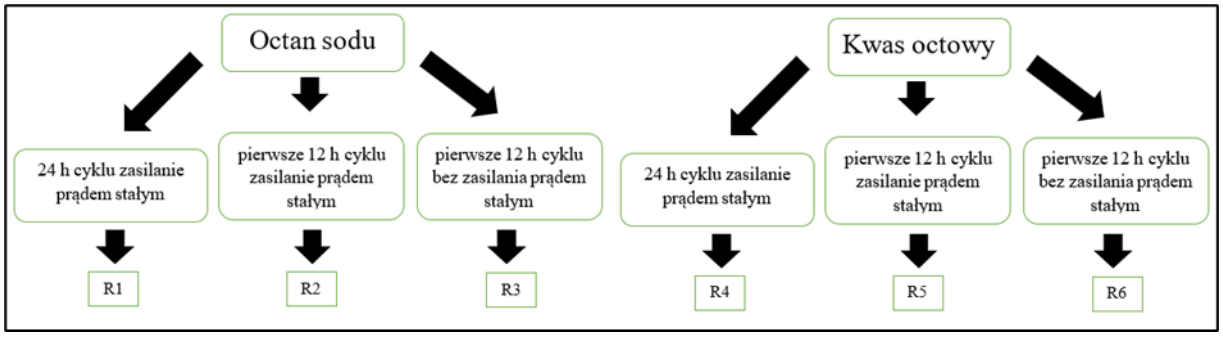
Rysunek 5 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIa

Etap IIb

W tym etapie zbadano wpływ oddziaływania stałego prądu elektrycznego na efektywność oczyszczania ścieków w reaktorze bio-elektrochemicznym. Do reaktorów doprowadzano substrat organiczny w ilości ustalonej w I etapie badań. Oddziaływanie stałego prądu elektrycznego przetestowano w trzech wariantach czasowych (rys. 6):

- **24 h oddziaływanie stałego prądu elektrycznego,**
- **12 h oddziaływanie stałego prądu elektrycznego**; 12 h brak oddziaływania stałego prądu elektrycznego,
- 12 h brak oddziaływania stałego prądu elektrycznego; **12 h oddziaływanie stałego prądu elektrycznego**.

Gęstość prądu elektrycznego wybrano na podstawie wyników badań etapu I i wynosiła 1,2 A/m^2.



Rysunek 6 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIb

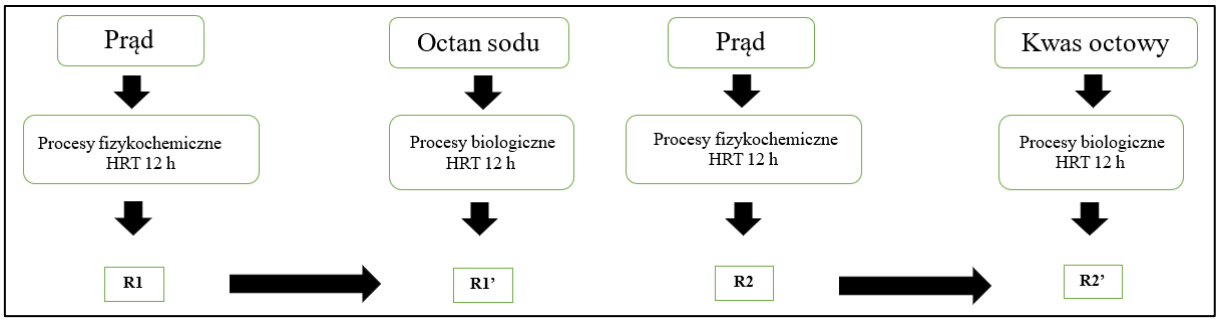
W zależności, w której części cyklu będzie oddziaływał stały prąd elektryczny, oczyszczane ścieki powinny charakteryzować się innymi wskaźnikami, głównie związanymi z ilością dostępnego substratu organicznego, stężeniem azotu i fosforu.

Etap III

W etapie trzecim procesy biologiczne i fizykochemiczne prowadzono w dwóch oddzielnych reaktorach – biologicznym i elektrochemicznym. W tym etapie określono wpływ rozdzielenia i kolejności zastosowania procesów na efektywność usuwania związków azotu i fosforu ze ścieków, a także wykorzystanie substratu organicznego.

Etap IIIa

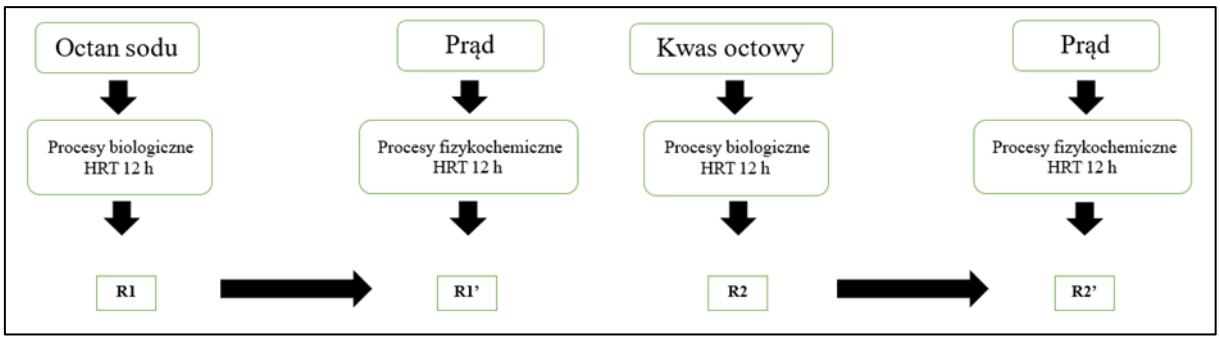
W pierwszej części cyklu ścieki w reaktorze elektrochemicznym poddano działaniu stałego prądu elektrycznego, następnie zostały przeniesione do reaktora biologicznego, gdzie był dawkowany substrat organiczny w celu wspomagania procesów biologicznych (rys. 7; Reaktor 1 – octan sodu; Reaktor 2 – kwas octowy).



Rysunek 7 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIIa

Etap IIIb

W etapie IIIb ścieki w pierwszej kolejności poddawano działaniom procesów biologicznych w reaktorach biologicznych wspomaganych zewnętrznym źródłem węgla (Reaktor 1 – octan sodu; Reaktor 2 – kwas octowy). Następnie ścieki były przenoszone do reaktorów elektrochemicznych, w których prowadzono procesy fizykochemiczne wspomagane działaniem stałego prądu elektrycznego (rys. 8).



Rysunek 8 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIIb

Etap ten pozwolił na ocenę wpływu rozdzielenia procesów i przeprowadzenia ich w oddzielnych reaktorach, na efektywność oczyszczania ścieków z bezglebowej uprawy

pomidorów pod osłonami wspomaganej zewnętrznym źródłem węgla organicznego oraz stałym prądem elektrycznym. Pozwolił również, na określenie, kiedy należy zastosować stały prąd elektryczny.

5.3. Ścieki szklarniowe

Jednoczesne nawożenie i nawadnianie roślin (fertygacja) w uprawie hydroponicznej odbywa się poprzez zastosowanie pożywki [160]. W strefie korzeniowej roślin w pożywce następuje wzrost stężenia soli, co wymusza zastosowanie przelewu (drenażu), czyli dodatkowej ilości pożywki, która ma za zadanie zmniejszyć zasolenie i stworzyć najkorzystniejsze warunki do poboru składników odżywczych i wody przez rośliny.

W badaniach wykorzystano rzeczywiste ścieki ogrodnicze pochodzące ze szklarni o powierzchni około 200 000 m^2, w której uprawiane są pomidory na podłożu z wełny mineralnej [11]. W tabeli 6 przedstawiono wskaźniki fizykochemiczne ścieków dopływających do reaktora w każdym z etapów badań.

Tabela 6 Wskaźniki fizykochemiczne ścieków doprowadzanych do reaktorów

Wskaźnik fizykochemiczny	**Etap I**	**Etap IIa**	**Etap IIb**	**Etap IIIa i IIIb**
Ogólny węgiel organiczny [mg C·L^{-1}]	11,32 ± 2,08	9,8 ± 1,2	15,6 ± 3,1	14,8 ± 2,2
Azot ogólny [mg N·L^{-1}]	479,4 ± 10,4	570,0 ± 8,5	536,9 ± 10,7	749,8 ± 9,6
Azot azotanowy(V) [mg N·L^{-1}]	479,36 ± 8,40	568,81 ± 11,80	535,71 ± 7,40	749,70 ± 11,70
Azot azotanowy(III) [mg N·L^{-1}]	0,021 ± 0,010	0,088 ± 0,012	0,090 ± 0,010	0,038 ± 0,010
Azot amonowy [mg N·L^{-1}]	0,020 ± 0,009	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,064 ± 0,025
Fosfor ogólny [mg P·L^{-1}]	88,0 ± 4,9	147,3 ± 7,7	103,8 ± 5,3	89,2 ± 6,7
Odczyn	6,10	5,51	6,21	6,45
Przewodnictwo elektrolityczne [mS·cm^{-1}]	5,704 ± 0,049	7,066 ± 0,049	6,213 ± 0,202	6,078 ± 0,029

Dodatkowo w tabeli 7 i 8 przedstawiono wartość ogólnego węgla organicznego, odczynu oraz przewodności elektrolitycznej po dodaniu substratu organicznego w etapach badań I-III.

Tabela 7 Wartość odczynu, przewodności elektrolitycznej oraz ogólnego węgla organicznego po dodaniu substratów organicznych w etapie I i IIa

Wskaźnik fizykochemiczny	**Etap I**						**Etap IIa**					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R1	$R2_a$	R3	R4	$R5_a$	R6
OWO [mg C·L^{-1}]	479,1 ± 13,3	719,2 ± 29,9	959,0 ± 26,2	479,8 ± 11,9	719,4 ± 25,9	958,6 ± 20,5	dozowanie równomierne	427,9 ± 17,2	856,2 ± 16,4	dozowanie równomierne	425,0 ± 13,3	854,5 ± 16,0
pH	6,81	6,93	7,03	4,00	3,91	3,78		6,93	7,10		4,03	3,82
EC [mS·cm^{-1}]	6,409 ± 0,166	6,874 ± 0,178	7,126 ± 0,322	5,579 ± 0,031	5,588 ± 0,016	5,591 ± 0,082		7,563 ± 0,145	8,203 ± 0,106		6,431 ± 0,084	6,588 ± 0,082

[a]-wartość po dodaniu 50% przyjętej dawki substratu na początku cyklu oczyszczania.

Tabela 8 Wartość odczynu, przewodności elektrolitycznej oraz ogólnego węgla organicznego po dodaniu substratów organicznych w etapie IIb, IIIa oraz IIIb

Wskaźnik fizykochemiczny	**Etap IIb**		**Etap IIIa**		**Etap IIIb**	
	R1-R3	R4-R6	R1	R2	R1	R2
OWO [mg C·L^{-1}]	804,3 ± 7,9	806,2 ± 26,5	1113,9 ± 65,9	1135,2 ± 65,9	1113,9 ± 65,9	1135,3 ± 65,9
pH	7,13	3,88	6,80	3,67	7,26	4,12
EC [mS·cm^{-1}]	7,421 ± 0,229	6,101 ± 0,247	8,080 ± 0,208	6,133 ± 0,023	7,320 ± 0,042	6,005 ± 0,010

5.4. Metody analityczne

W ściekach dopływających i oczyszczonych wykonano następując badania fizykochemiczne:

- ogólny węgiel organiczny (OWO) - z wykorzystaniem analizatora TOC-L CPH/TNM-L (Shimadzu Corporation, Japan), metodą „spalania utleniającego z analizą w podczerwieni”,
- azot ogólny - z wykorzystaniem analizatora TOC-L CPH/TNM-L (Shimadzu Corporation, Japan), metodą „spalania utleniającego –chemiluminescencja”;
- azot amonowy - metodą HACH Lange LCK 303-304;
- azot azotanowy(III) - metodą HACH Lange LCK 341-342;
- azot azotanowy(V) - metodą HACH Lange LCK 339-340;
- fosfor ogólny – metodą HACH Lange LCK 348-350;
- żelazo - metodą HACH Lange LCK 321 oraz LCK 521
- odczyn i przewodność elektrolityczna - za pomocą wieloparametrycznego miernika HQ 4300 (Hach, Germany).

W etapach I-III wykonano również badania kinetyczne. Próbki do badań z reaktorów pobierano po 3 h, 6 h, 12 h oraz 24 h trwania cyklu. W przypadku zmian parametrów w trakcie trwania jednego cyklu oczyszczania dodatkowo pobierano próbki ścieków po 15 h oraz 18 h trwania cyklu. Uzyskane wyniki badań kinetycznych pozwoliły na wyznaczenie rzędu reakcji oraz szybkości wykorzystania związków organicznych i usuwania związków azotu i fosforu. Stałe szybkości reakcji uzyskano stosując program komputerowy STATISTICA 13.3 PL.

W przypadku błony biologicznej odprowadzanej z reaktora oznaczono następujące wskaźniki:

- sucha pozostałość – metodą wagową [PN-EN 12880:2004],
- sucha pozostałość mineralna, sucha pozostałość organiczna – metodą wagową [PN-EN 12879:2004].

W biomasie oznaczono również zawartość takich pierwiastków jak żelazo, potas, fosfor, azot oraz węgiel.

W tym celu 0,2 g s.m wysuszonego osadu w temperaturze 105^{o}C poddano mineralizacji w naczyniu teflonowy Easy prep z dodatkiem 7,5 cm^3 69-70% kwasu azotowego oraz 2,5 cm^3 36% kwasu solnego. Do mineralizacji wykorzystano urządzenie mikrofalowe MARS CEM 5 (CEM Corporation, Matthews, USA). Proces mineralizacji próbek prowadzono w temperaturze 210^{o}C, którą utrzymywano przez 15 minut. Po zakończeniu roztwarzania próbki przeniesiono ilościowo do pojemnika typu Falcon i rozcieńczono do objętości 20 cm^3 z wykorzystaniem 2% kwasu azotowego [161,162]. Zawartość pierwiastków (Fe, K, P,) w błonie biologicznej określono z wykorzystaniem spektrometrii emisyjnej sprzężonej indukcyjnie z plazmą (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry; Avio 220 ICP-OES; Perkin Elmer, USA).

Ilość azotu i węgla w wysuszonej biomasie z reaktorów SBBR oznaczono z wykorzystaniem analizatora cząstek elementarnych Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

5.5. Analiza statystyczna

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano za pomocą programu komputerowego STATISTICA 13.3 PL. Wybór odpowiedniego testu rozpoczynał się od sprawdzenia czy zmienne w każdej z porównywalnych grup mają rozkład normalny z wykorzystaniem testu W Shapiro-Wilka oraz czy wariancje są jednorodne (test Levene'a). Gdy zmienne wykazywały normalność rozkładu i jednorodność wariancji stosowano analizę wariancji ANOVA lub test-t Studenta. W przypadku niespełnienia warunku normalności rozkładu i/lub jednorodności wariancji stosowano test Kruskala–Wallisa lub test U Manna-Whitneya. W testach przyjęto poziom istotności $\alpha = 0{,}05$.

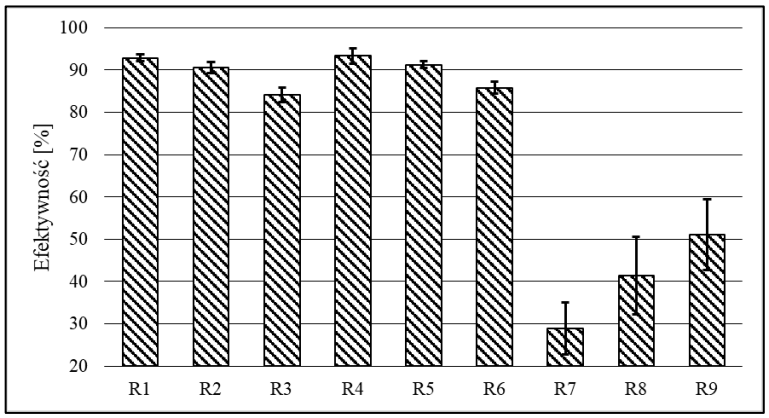
6. Omówienie i dyskusja wyników

6.1. Określenie wpływu rodzaju i dawki zewnętrznego źródła węgla organicznego oraz stałego prądu elektrycznego na wskaźniki jakościowe ścieków-etap I

W przeprowadzonych badaniach w etapie pierwszym zastosowano octan sodu (reaktory: R1-R3) oraz kwas octowy (reaktory: R4-R6) w trzech dawkach wyrażonych stosunkiem C/N wynoszącym odpowiednio 1, 1,5 oraz 2. W reaktorach biologicznych ścieki ogrodnicze były podawane procesom biologicznego oczyszczania. Natomiast w reaktorach elektrochemicznych z przepływem tylko prądu elektrycznego oczyszczanie polegało głównie na procesach elektrochemicznych (reaktory: R7-R9), gdzie gęstości prądu wynosiły: 0,4 $A \cdot m^{-2}$, 1,2 $A \cdot m^{-2}$ oraz 2,0 $A \cdot m^{-2}$. Celem tego etapu badań było określenie dawki związków organicznych zapewniającej najbardziej efektywne usuwanie związków azotu oraz wyznaczenie odpowiedniej gęstości prądu elektrycznego do najbardziej sprawnego usuwania fosforu w wyniku elektrokoagulacji.

6.1.1. Wykorzystanie związków organicznych

W celu przeprowadzenia procesów biologicznego oczyszczania ścieków ogrodniczych konieczne jest dostarczenie odpowiedniej ilości węgla organicznego. Zawartość związków organicznych w ściekach dopływających do reaktorów biologicznych po wprowadzeniu octanu sodu wynosiła 479,1±13,3 mg $C \cdot L^{-1}$ (C/N 1,0-R1), 719,2±29,9 mg $C \cdot L^{-1}$ (C/N 1,5-R2) oraz 959,0±26,2 mg $C \cdot L^{-1}$ (C/N 2,0-R3). Natomiast w reaktorach z kwasem octowym zawartość związków organicznych wynosiła 479,8±11,9 mg $C \cdot L^{-1}$ (C/N 1,0-R4), 719,4±25,9 mg $C \cdot L^{-1}$ (C/N 1,5-R5) oraz 958,6±20,5 mg $C \cdot L^{-1}$ (C/N 2,0-R6). Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie I przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie I

Maksymalną sprawność wykorzystania związków organicznych w wyniku biologicznego oczyszczania ścieków osiągnięto w R4 (93,4±1,8%). Nieznacznie mniejszą sprawność uzyskano w R1, gdzie wynosiła 92,9±0,8%. Jednak w tych reaktorach zastosowano najmniejszą dawkę związków organicznych. Również wysokie sprawności uzyskano w reaktorach R2 i R5, które wynosiły odpowiednio 90,6±1,4% oraz 91,3±0,8%. Najniższą sprawność wykorzystania związków organicznych uzyskano w reaktorach biologicznych o najwyższym stosunku C/N wynoszącym 2. Sprawność w reaktorach z kwasem octowym była wyższa i wynosiła 85,8±1,4% (R6), w reaktorze z octanem sodu była nieznacznie niższa (o około 1,7%) i wynosiła średnio 84,2±1,7%.

Reaktory elektrochemiczne pracowały bez dostępu do zewnętrznego źródła węgla. Zawartość związków organicznych w ściekach dopływających wynosiła 11,3±2,1 mg $C \cdot L^{-1}$. Sprawność usuwania związków organicznych ze ścieków szklarniowych w wyniku przepływu prądu elektrycznego zwiększała się wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego od 28,9±6,1% (R7) do 51,1±8,3% (R9).

Stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych wyrażone ogólnym węglem organicznym w reaktorach R3 (151,8±15,9 mg $C \cdot L^{-1}$) i R6 (135,9±13,6 mg $C \cdot L^{-1}$) było najwyższe. Najniższe stężenie odnotowano w R1 i R4, które wynosiło odpowiednio 34,2±3,7 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 32,5±8,7 mg $C \cdot L^{-1}$. W reaktorach z dawką węgla wynoszącą C/N 1,5 zawartość związków organicznych w odpływie z reaktora wynosiła 67,5±9,7 mg $C \cdot L^{-1}$-R2 oraz 62,58±5,6 mg $C \cdot L^{-1}$-R5. Mimo wzrostu zawartości związków organicznych w R2 i R5 w porównaniu z reaktorami z dawką C/N równą 1, również uzyskano wysoką sprawność wynoszącą odpowiednio 90,6±1,4% oraz 91,3±0,8%-rys.9. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała istotny wpływ dawki substratu organicznego (zarówno kwasu octowego i octanu sodu) na stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych. Natomiast rodzaj zastosowanego substratu organicznego nie miał istotnie statystycznego wpływu na stężenie związków organicznych (α=0,05).

Stężenie związków organicznych w reaktorach elektrochemicznych wynosiło od 8,0±0,7 mg $C \cdot L^{-1}$ (R7) do 5,5±0,9 mg $C \cdot L^{-1}$ (R9). Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała istotny wpływ gęstości prądu elektrycznego na stężenie związków organicznych w oczyszczonych ściekach (w reaktorach bez dodatku zewnętrznego źródła węgla).

Szybkość wykorzystania związków organicznych w reaktorach biologicznych zwiększała się wraz ze wzrostem dawki związków organicznych, zarówno w wariancie z

kwasem octowym jak i octanem sodu-tabela 9 A. Szybkość wykorzystania związków w wariancie z octanem sodu zmieniała się od 141,80 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R1) do 367,37 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R3). Natomiast szybkość wykorzystania substratu organicznego w reaktorach z kwasem octowym zmieniała się od 76,12 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ do 261,18 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, odpowiednio w R4 oraz R6. W wyniku przepływu prądu elektrycznego, maksymalna szybkość usuwania związków organicznych w reaktorach elektrochemicznych wynosiła 1,50 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R9).

Tabela 9 Parametry kinetyczne wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie I-(k-stała szybkości -[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania-[$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$]-, R^2-współczynnik determinacji

Numer reaktora	A			B			C		
	k	r	R^2	k	r	R^2	k	r	R^2
R1	0,321	141,80	0,994	0,163	35,69	0,989	0,469	38,38	0,997
R2	0,500	325,73	0,999	0,220	98,97	0,979	0,609	50,00	0,999
R3	0,456	367,37	0,997	0,249	119,30	0,994	0,647	53,31	0,999
R4	0,172	76,12	0,996	0,106	21,09	0,982	0,167	10,47	0,997
R5	0,168	110,85	0,999	0,165	71,75	0,971	0,168	13,53	0,999
R6	0,314	261,18	0,997	0,212	100,98	0,992	0,201	16,40	0,999
R7	0,130	0,44	0,988	0,137	2,07	0,998	0,421	26,45	0,996
R8	0,125	0,61	0,983	0,109	2,78	0,980	0,396	30,65	0,982
R9	0,262	1,50	0,999	0,190	6,58	0,969	0,448	34,79	0,992

Charakterystyczną cechą ścieków ogrodniczych jest niski stosunek C/N, który uniemożliwia przeprowadzenie biologicznych procesów usuwania zanieczyszczeń. Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla, o odpowiedniej dawce, pozwala na sprawne usunięcie związków azotu w wyniku denitryfikacji. W przeprowadzonych badaniach widoczne są niższe koncentracje związków organicznych w reaktorach z kwasem octowym, co może wynikać z większego zapotrzebowania na substrat organiczny mikroorganizmów w celu ich ochrony przed niskim pH. W badaniach Mielcarek i in. [81] przy początkowym ChZT wynoszącym 788 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ w syntetycznych ściekach pochodzących z procesu nitryfikacji, usunięto 95,8% oraz 90,6% związków organicznych z wykorzystaniem jako zewnętrzne źródło węgla odpowiednio kwasu octowego (początkowe pH 4,7) i piwa odpadowego (początkowe pH 7,3). Wzrost dawki węgla organicznego powodował wzrost szybkości wykorzystania związków organicznych. Jednak sprawność usuwania malała wraz ze wzrostem ilości substratu organicznego wyrażonego stosunkiem C/N.

W badaniach Cortez i in. [163] wzrost stosunku C/N z 1,5 do 3,0 spowodował spadek sprawności usuwania (wykorzystania) ChZT z 70,3% do 53,8%. W badaniach zastosowano złoże tarczowe, w którym oczyszczano syntetyczne ścieki rolnicze, a zewnętrzne źródło węgla stanowił octan sodu. Według autorów pracy optymalny stosunek C/N dla octanu sodu

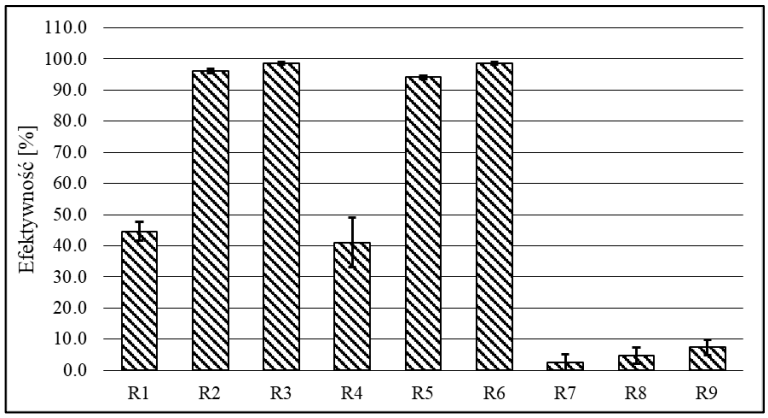
wynosi 1,5. Podobne wyniki uzyskali Mohseni-Bandpi i in. [164] stosując kwas octowy. Mielcarek i in. [64] oczyszczając ścieki ogrodnicze zastosowali octan sodu w stosunku C/N wynoszącym 1. Uzyskali ponad 87% sprawność usuwania związków organicznych. Szybkość wykorzystania związków organicznych w cytowanych badaniach wynosiła 285,1 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, a końcowe stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych było na poziomie 61,0±21,7 mg $C \cdot L^{-1}$. Początkowe stężenie azotu ogólnego wynosiło 504,7 mg$N \cdot L^{-1}$.

Zwiększenie dawki substratu organicznego z C/N 1 do C/N 2 spowodowało znaczny wzrost koncentracji OWO w ściekach oczyszczonych. Podobne obserwacje odnotowano w reaktorze biologicznym w badaniach Mielcarek i in. [64]. Wzrost dawki węgla organicznego spowodował wzrost stężenia związków organicznych w ściekach o około 150 mg $C \cdot L^{-1}$ (stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych wynosiło 212,0±39,4 mg $C \cdot L^{-1}$). W cytowanych badaniach zarówno przy C/N równym 1 i 2 odnotowano wyższe stężenia związków organicznych w ściekach oczyszczonych w porównaniu z przeprowadzonymi badaniami będącymi przedmiotem niniejszej rozprawy. Cortez i in. [165] oczyszczając odcieki ze składowiska odpadów z wykorzystaniem złoża tarczowego przy C/N 2 uzyskali około 75% sprawność usuwania związków organicznych. Stężenie początkowe związków organicznych wyrażone wskaźnikiem ChZT w cytowanych badaniach wynosiło 2500 mg $O_2 \cdot L^{-1}$, natomiast stężenie związków azotu wynosiło 560 mg $N\text{-}NO_3^- \cdot L^{-1}$[165].

W wyniku przepływu prądu elektrycznego zostały usunięte inertne związki organiczne znajdujące się w ściekach dopływających. Szybkość i sprawność usuwania związków organicznych rosła wraz ze wzrostem gęstości prądu. Ilhan i in. [166] usunęli 32% związków organicznych z odcieków ze składowiska odpadów (początkowe ChZT wynosiło 12,86 mg $O_2 \cdot L^{-1}$) stosując elektrokoagulację przy gęstości prądu 348 $A \cdot m^{-2}$ i czasie trwania procesu 30 minut. Przy czym sprawność elektrokoagulacji w tych badaniach wynosiła 33% i była o 10% wyższa w porównaniu z klasyczną koagulacją z siarczanem żelaza(III).

6.1.2. Usuwanie związków azotu

Średnie stężenie azotu ogólnego w ściekach dopływających wynosiło 479,4±10,4 mg $N \cdot L^{-1}$, w tym 99,99% stanowił azot azotanowy(V). Reaktory biologiczne pracowały w warunkach anoksycznych (stężenie tlenu poniżej 0,5 mg $O_2 \cdot L^{-1}$). Sprawność usuwania związków azotu w reaktorach biologicznych (rys. 10) rosła wraz ze wzrostem dawki węgla przy zastosowaniu obu substratów. Maksymalnie wynosiła 98,6±0,4% z zastosowaniem octanu sodu oraz 98,5±0,4% z zastosowaniem kwasu octowego przy dawce związków organicznych wynoszącej C/N 2. Najniższą sprawność usuwania zarówno z zastosowaniem kwasu octowego (41,1±7,9%) jak i octanu sodu (44,6±3,0%) uzyskano przy najniższej dawce C/N wynoszącej 1.



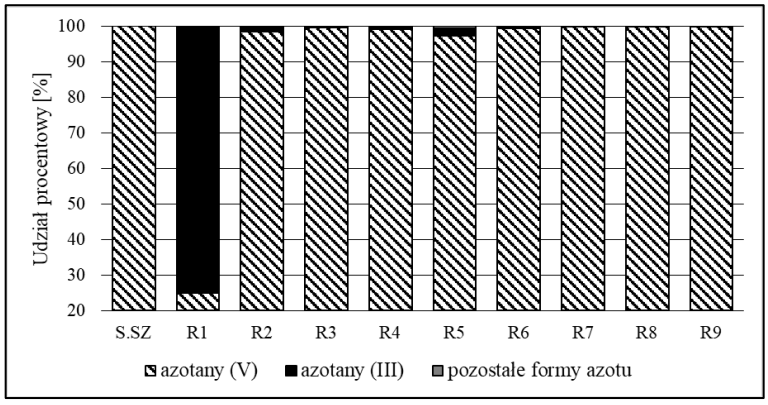
Rysunek 10 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie I

W procesach elektrochemicznych możliwe było usunięcie maksymalnie (7,4±2,5%-R9) przy najwyżej zastosowanej gęstości prądu elektrycznego.

Procentowy udział poszczególnych form azotu został przedstawiony na rysunku 11. Stosunek wynoszący C/N 1,0 odpowiadał najwyższemu stężeniu azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych, które wynosiło 265,8±14,5 mg $N \cdot L^{-1}$ w R1 oraz 282,5±37,7 mg $N \cdot L^{-1}$ w R4. W reaktorze R1 głównymi formami azotu obecnymi w ściekach oczyszczonych był azot azotanowy(III)-79,13% oraz azot azotanowy(V)-24,87%. Pozostałe formy azotu w tym reaktorze stanowiły poniżej 0,01%. W reaktorze R4 azot azotanowy(V) stanowił 99,18%. Średnie stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w reaktorze R2 i R5 (C/N =1) wynosiło odpowiednio 18,6±3,4 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 28,8±3,2 mg $N \cdot L^{-1}$. Przeważającą formą azotu w odpływie z obu reaktorów był azot w formie NO_3^-, który stanowił odpowiednio 98,47% oraz 97,13%. Azot azotanowy(III) stanowił w R2 1,42%, natomiast w R4 2,15%. Azot azotanowy(V) stanowił również główną formę azotu w reaktorach R3 (99,62%) i R6 (97,13%). Jednocześnie azot azotanowy(III) w tych reaktorach wynosił jedynie 0,23% (R3) oraz

0,49% (R6). Zastosowanie octanu sodu i kwasu octowego w dawkach wyrażonych stosunkiem C/N wynoszącym 2,0 pozwoliło uzyskać najniższą koncentrację azotu ogólnego w ściekach odpływających z reaktora, która wynosiła odpowiednio 6,9±2,0 mg $N \cdot L^{-1}$ (R3) oraz 7,0±2,0 mg $N \cdot L^{-1}$ (R6).

Najwyższe stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych odnotowano przy zastosowaniu oczyszczania elektrochemicznego, które wynosiło 467,0±12,3 mg $N \cdot L^{-1}$, 456,6±12,8 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 444,1±11,9 mg $N \cdot L^{-1}$ odpowiednio w R7, R8 i R9. W reaktorach elektrochemicznych R8 i R9 zanotowano ten sam udział procentowy form azotu wnoszący 99,70% (NO_3^-), 0,10% (NO_2) oraz 0,20% (pozostałe formy azotu). W reaktorze o najniższej gęstości prądu, azot azotanowy(V) stanowił 99,80%. Udział azotu azotanowego(III) oraz pozostałych form azotu wyniósł 0,10%.



Rysunek 11 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w ściekach oczyszczonych (R1-R9) w etapie I (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora)

Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ dawki substratu organicznego na zawartość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w reaktorach biologicznych. Rodzaj źródła węgla przy dawce wyrażonej stosunkiem węgla do azotu 1 oraz 2 wykazał brak istotnych różnic statystycznych na zawartość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Natomiast dawka C/N 1,5 wpływała istotnie statystycznie na stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych niezależnie od rodzaju zastosowanego substratu. Jednocześnie stwierdzono istotne statystycznie różnice w stężeniu azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w reaktorach elektrochemicznych zależności od zastosowanej gęstości prądu elektrycznego w reaktorach R7-R9, a wartości te były istotnie różne w stosunku do uzyskanych podczas zastosowania biologicznego oczyszczania w R1-R6 (α=0,05).

W tabeli 9 B została przedstawiona szybkość denitryfikacji. Szybkość usuwania azotu w reaktorach biologicznych, w których zastosowano octan sodu była wyższa niż w wariancie z kwasem octowym. Ponadto szybkość zwiększała się wraz ze wzrostem ilości dozowanego

substratu organicznego, zarówno kwasu octowego jak i octanu sodu. Przy dawce wyrażonej stosunkiem C/N 1 szybkość usuwania azotu ogólnego wynosiła 35,69 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 21,09 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ odpowiednio dla octanu sodu i kwasu octowego. Przy najwyżej dawce dozowanego substratu organicznego (C/N 2) szybkość usuwania dla octanu sodu wynosiła 119,30 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, a dla kwasu octowego 110,98 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$.

Szybkość usuwania azotu w reaktorach elektrochemicznych zwiększała się wraz ze wzrostem gęstości prądu w zakresie od 2,78 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R7) do 6,58 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R9).

Uzyskane niższe sprawności oraz szybkości usuwania azotu w reaktorach biologicznych, gdzie zastosowano kwas octowy, mogą wynikać z inhibicyjnego działania kwasu na początku każdego cyklu (niskie pH na początku cyklu). Następnie w wyniku postępującej denitryfikacji odczyn wrastał w wyniku produkcji jonów OH^- i zużywania kwasu octowego [90,167]. Zarówno zastosowanie kwasu octowego jak i octanu sodu umożliwia uzyskanie wysokiej sprawności usuwania azotu. Według Dhamole i in. [168] uzyskanie wysokiej wartości szybkości denitryfikacji z wykorzystaniem octanu sodu i kwasu octowego możliwe jest dzięki bezpośredniej asymilacji tych związków. Różnicę w akumulacji NO_2^- można wyjaśnić zarówno innym źródłem węgla oraz innym odczynem początkowym ścieków. Według Sun i in. [169] na powstawanie azotu azotanowego(III) wpływa nie tylko stosunek C/N, ale również rodzaj źródła węgla organicznego. Autorzy cytowanych badań wykorzystując pięć źródeł zewnętrznego źródła węgla (metanol, etanol, octan sodu, glukozę i propionian sodu) wykazali, że octan sodu sprzyja najwyższej akumulacji azotanów(III). Większa koncentracja azotanów(III) w reaktorach z octanem sodu może również wynikać z mniejszej odporności mikroorganizmów 2-fazy denitryfikacji na wyższe, zasadowe pH zanotowane w tych reaktorach [170]. Qian i in. [171] stosując octan sodu (ChZT/N=3) w reaktorze SBR wykazali większą akumulację azotanów(III) w ściekach syntetycznych przy pH 7 oraz 9 niż przy pH 5 i przy początkowej koncentracji NO_3^- wynoszącej 30 mg $N \cdot L^{-1}$. Kumulację azotanów(III) w badaniach Qian i in. [171] wyjaśniono większym udziałem mikroorganizmów z rodzaju *Thauera*, które mają wysoką zdolność redukcji NO_3^- do NO_2^-. Również akumulacja azotanów mogła wynikać ze zbyt niskiego stosunku C/N [172]. Wzrost stosunku z C/N 1 do C/N 1,5 wyeliminował problem związany z akumulacją azotanów(III) w R1. Oh i Silverstein [173] wykazali, że zmiana z C/N 2 na C/N 1 powoduje redukcję 50% azotanów(V) do azotanów(III). Jednak zbyt duża dawka węgla również może wpływać na akumulację azotu azotanowego(III). W badaniach Cortez i in. [163] wzrost C/N z 1,5 do 3,0 powodował spadek sprawności denitryfikacji z 90,4% do 73,7% w wyniku wzrostu stężenia NO_2^-. W badaniach obserwowano

wzrost koncentracji azotanów(III) z około 20 mg $N\text{-}NO_2^- \cdot L^{-1}$ do 35 mg $N\text{-}NO_2 \cdot L^{-1}$. Początkowe stężenie azotanów(V) wynosiło 100 mg $N\text{-}NO_3^- \cdot L^{-1}$.

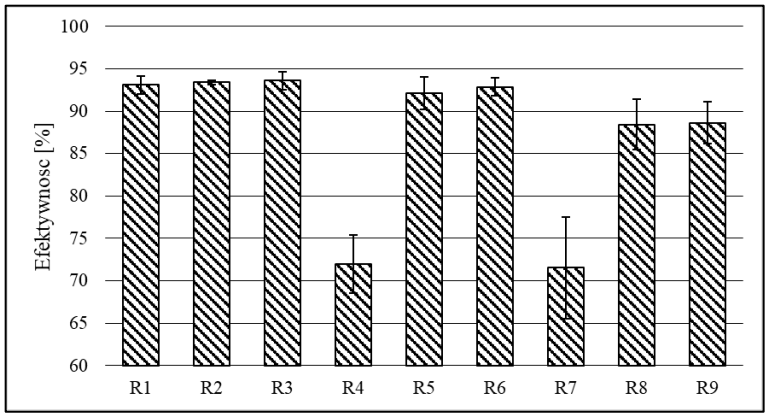
Mielcarek i in. [64] oczyszczając rzeczywiste ścieki szklarniowe przy C/N 1 (zewnętrzne źródło węgla stanowił octan sodu) uzyskali 51,9% sprawność usuwania azotu ogólnego, co odpowiadało stężeniu 242,7±21,0 mg $N \cdot L^{-1}$ azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. W cytowanych badaniach zastosowanie podwójnej dawki węgla (C/N 2) pozwoliło natychmiast zwiększyć sprawność usuwania azotu ogólnego o 42,8%. Kwon i in. [14] wykorzystując metanol (dawka 2,86 g O_2 ChZT/g NO_3^-) w reaktorze SBR usunęli 89,5% azotu.

Usuwanie azotu w reaktorach R7-R9 z przepływem prądu było wynikiem elektrochemicznej redukcji azotanów na katodzie i desymilacyjnej redukcji azotu azotanowego(V) [14] do azotu amonowego podobnie jak w badaniach Rodziewicz i in. [19]. W cytowanych badaniach sprawność usuwania azotu ogólnego rosła wraz ze wzrostem gęstości prądu od 22,1% (gęstość prądu 0,63 $A \cdot m^{-2}$) do 53,7% (gęstość prądu 10,00 $A \cdot m^{-2}$) [19].

Stężenie związków organicznych oraz azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych przy C/N 1,5 zarówno dla kwasu octowego i octanu sodu sugerują, że jest to odpowiednia dawka substratu organicznego umożliwiająca sprawne oczyszczanie ścieków szklarniowych, dlatego też w dalszych badaniach postanowiono zastosować ten stosunek węgla do azotu. Zwiększenie dawki do C/N 2 powoduje istotne różnice w stężeniu azotu ogólnego, jednak uzyskane wartości przy C/N 1,5 spełniają wymogi jakościowe zgodne z aktami prawnymi obowiązujący w Polsce [18], z tego względu nie ma powodu stosowania wyższej dawki. Jednocześnie według literatury stosunek C/N wynoszący 1,5 jest odpowiedni do przeprowadzenia sprawnej denitryfikacji [85].

6.1.3. Usuwanie związków fosforu

Stężenie fosforu ogólnego w ściekach ogrodniczych poddanych oczyszczaniu w etapie I wynosiło 88,0±4,9 mg $P \cdot L^{-1}$. Średnia sprawność usuwania fosforu ogólnego została przedstawiona na rysunku 12.



Rysunek 12 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie I

Średnia sprawność usuwania fosforu w reaktorach biologicznych, w których zastosowano octan sodu była na bardzo zbliżonym poziomie i wynosiła od 93,1±1,1% w R1 do 93,6±1,1% w R3. Najniższą sprawność usuwania fosforu w warunkach biologicznych uzyskano dla kwasu octowego przy stosunku C/N 1. Sprawność usuwania fosforu ogólnego w tym reaktorze wynosiła 72,0±3,5%. W reaktorach R5 i R6, podobnie jak w reaktorach z octanem sodu, odnotowano niewielki wzrost sprawności usuwania fosforu wraz ze wzrostem stosunku C/N i wynosiły one odpowiednio 92,1±1,9% oraz 92,9±1,1%.

Sprawność usuwania fosforu w reaktorach elektrochemicznych w wyniku elektrokoagulacji wzrastała wraz ze wzrostem zastosowanej gęstości prądu od 71,5±6,0% w R7 do 88,6±2,5% w R9.

Stężenie fosforu ogólnego w reaktorach biologicznych R1-R3 odpowiadające powyższym sprawnościom było zbliżone i zmniejszało się wraz ze wzrostem dawki węgla organicznego od 6,1±0,9 mg $P \cdot L^{-1}$ do 5,6 mg $P \cdot L^{-1}$. W każdym z reaktorów z kwasem octowym stężenie było wyższe w porównaniu z wariantem z octanem sodu. W R4 stężenie fosforu ogólnego było najwyższe i wynosiło 24,7±3,0 mg $P \cdot L^{-1}$. W reaktorach R5 i R6 było niższe i wynosiło odpowiednio 7,0±1,7 mg $P \cdot L^{-1}$ oraz 6,3±0,9 mg $P \cdot L^{-1}$.

Analiza statystyczna wykazała brak statystycznie istotnego wpływu zastosowanej dawki octanu sodu na stężenie fosforu, natomiast wykazano statystycznie istotny wpływ dawki kwasu octowego na stężenie fosforu. Analiza statystyczna wykazała statystycznie istotny

wpływ rodzaju substratu organicznego na stężenie fosforu przy dawce C/N 1. W przypadku pozostałych dawek (C/N 1,5 oraz 2) nie wykazano statystycznie istotnego wpływu substratu organicznego na stężenie fosforu w ściekach oczyszczonych (α=0,05).

Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w reaktorach elektrochemicznych R8 i R9 było zbliżone i wynosiło odpowiednio 10,2 ±2,6 mg $P \cdot L^{-1}$ oraz 10,0±2,2 mg $P \cdot L^{-1}$ (brak istotnych statystycznie różnic, α=0,05). W reaktorze R7, w którym zastosowano najniższą gęstość prądu, stężenie fosforu było istotnie statystycznie wyższe i wynosiło 25,1±2,3 mg $P \cdot L^{-1}$. Istotne statystycznie różnice stwierdzono również pomiędzy zastosowaniem biologicznych (R1-R6) i elektrochemicznych procesów (R7-R9), wyjątek stanowiły reaktory R4 i R7, pomiędzy którymi nie stwierdzono istotnych różnic (α=0,05).

Szybkość usuwania fosforu została przedstawiona w tabeli 9 C. Szybkość usuwania fosforu ogólnego w reaktorach, w których zastosowano octan sodu była wyższa niż w reaktorach z kwasem octowym. Szybkość w reaktorach z octanem sodu wzrastała z 38,38 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R1) do 53,31 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R3). Maksymalną szybkość usuwania fosforu z zastosowaniem kwasu octowego odnotowano w reaktorze R6, gdzie wyniosła jedynie 16,40 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$.

W reaktorze elektrochemicznym R7 związki fosforu usuwane były z szybkością wynoszącą 26,45 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Największą szybkość odnotowano w reaktorze R9, gdzie wynosiła 34,79 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$.

Usuwanie fosforu w reaktorach R1-R6 wynika między innymi ze strącania fosforu z jonami wapnia i magnezu w wyniku wzrostu odczynu (rysunek 13 A). Ścieki szklarniowe mogą zawierać do 800 mg $Ca^{2+} \cdot L^{-1}$ jonów wapnia oraz do ponad 260 mg $Mg^{2+} \cdot L^{-1}$ [26,62]. Według Kwon i in. [14] usuwanie fosforu w ściekach szklarniowych jest silnie skorelowane z odczynem. Sprawność usuwania fosforu ogólnego w cytowanych badaniach w warunkach beztlenowych wynosiła 83,3% przy pH 8 i początkowym stężeniu 106 mg $P \cdot L^{-1}$. Zewnętrznym źródłem węgla był metanol w dawce 3,32 g ChZT/g $N\text{-}NO_3^-$, a fosfor został usunięty głównie w postaci fosforanu wapnia [14]. Stąd też najprawdopodobniej wynika mniejsza sprawność usuwania fosforu w reaktorach R4-R6, w których strącanie odbywało się dopiero po zużyciu części związków organicznych i wzroście pH. Jóźwiak i in. [72] wykazali, że w środowisku alkalicznym powyżej pH 6,2 następuje strącanie ortofosforanów w ściekach szklarniowych, dzięki wysokiej zawartości jonów Ca^{2+} (545,0 mg $Ca^{2+} \cdot L^{-1}$) oraz Mg^{2+} (178,0 mg $Mg^{2+} \cdot L^{-1}$). W

badaniach tych przy pH 8 usunięto 32% fosforu ogólnego, następnie zwiększając pH do 10 uzyskano 97,5% sprawność usuwania związków fosforu.

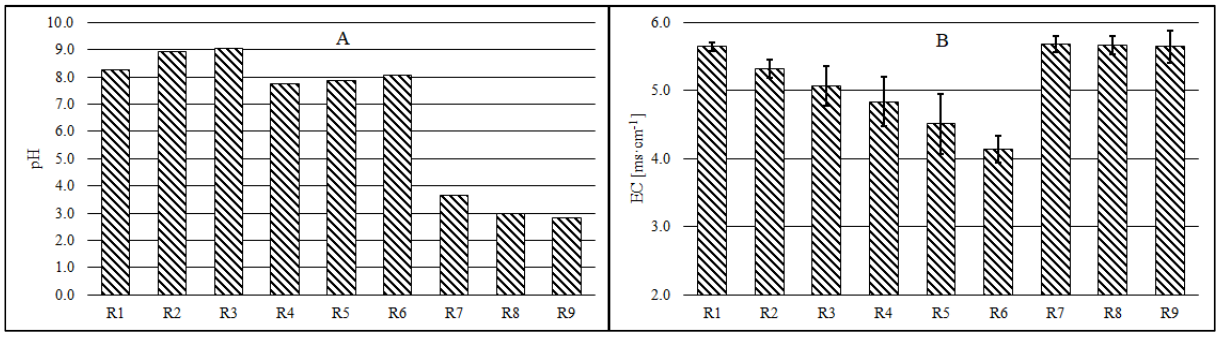
Również część fosforu w reaktorach biologicznych została wykorzystana przez mikroorganizmy do syntezy biomasy. Zastosowanie kwasu cytrynowego w beztlenowym reaktorze SBBR w badaniach Mielcarek i in. [174] pozwoliło na usunięcie 12,6% fosforu ogólnego (początkowe stężenie 14,02 mg $P \cdot L^{-1}$) z syntetycznych ścieków komunalnych po procesie nitryfikacji. Rodziewicz i in. [19] wykorzystując octan sodu (C/N 0,5) do biologicznego oczyszczania syntetycznych ścieków szklarniowych w złożu tarczowym uzyskali sprawność usuwania fosforu równą 6,3% i 9,4% przy HRT odpowiednio 4 h i 24 h. Początkowe stężenie fosforu ogólnego w ściekach wynosiło średnio 84,5 mg $P \cdot L^{-1}$.

W warunkach przepływu prądu elektrycznego fosfor był usuwany głównie w procesie elektrokoagulacji. Strącanie jonów fosforu z jonami wapnia i magnezu było ograniczone ze względu na niskie pH oczyszczanych ścieków. W wyniku przepływu prądu powstały monomeryczne i polimeryczne kompleksy żelaza z jonami OH^-. Silne powinowactwo jonów PO_4^{3-} do jonów żelaza powoduje wymianę ligandów hydroksylowych z fosforanowymi w roztworze wodnym [131,132]. Sprawność usuwania wzrosła wraz ze wzrostem natężenia z 0,4 $A \cdot m^2$ do 1,2 $A \cdot m^2$. Z kolei kolejny wzrost gęstości prądu z 1,2 $A \cdot m^2$ do 2,0 $A \cdot m^2$ nie spowodował już znaczącego wzrostu sprawności usuwania fosforu. Ilość koagulantu rośnie wraz ze wzrostem gęstości prądu, jednak prawdopodobnie ilość koagulantu, która wynikała ze wzrostu gęstości prądu z 1,2 $A \cdot m^2$ do 2,0 $A \cdot m^2$ nie powodowała znaczącego zwiększenia sprawności usuwania fosforu, co mogło być również spowodowane czasem zatrzymania ścieków w reaktorze. Podobne zależności podali Shalaby i in. [175]. Cytowani autorzy twierdzą, że wzrost gęstości powyżej optymalnej nie powoduje zwiększenia sprawności usuwania zanieczyszczeń, gdyż ilość wytworzonego koagulantu nie jest już czynnikiem ograniczającym proces. Kłodowska i in. [176] przy HRT 24 h w reaktorze SBBR z elektrodą aluminiową usunęli od 71,01% do 86,99% fosforu ogólnego zwiększając gęstość z 53 $mA \cdot m^{-2}$ do 210 $mA \cdot m^{-2}$. Przy czym w tych badaniach wzrost gęstości prądu z 105 $mA \cdot m^{-2}$, do 210 $mA \cdot m^{-2}$ spowodował niewielki wzrost sprawności wynoszący jedynie 4,19%. W cytowanych badaniach oczyszczano ścieki komunalne o niskim stosunku C/N i stężeniu fosforu ogólnego wynoszącym 5,16 mg $P \cdot L^{-1}$.

Uzyskane wyniki badań z wykorzystaniem prądu elektrycznego sugerują, że najkorzystniejszą, dla sprawnego usuwania fosforu, gęstością prądu jest gęstość 1,2 $A \cdot m^{-2}$. Powyżej tej wartości nie odnotowano znacznego wzrostu sprawności usuwania fosforu ogólnego ze ścieków.

6.1.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna, stężenie żelaza

Odczyn ścieków doprowadzanych do reaktorów biologicznych po dodaniu substratów organicznych wynosił od 6,81 (R1) do 7,03 (R3) oraz od 3,78 (R6) do 4,00 (R3) (tab. 6). Odczyn ścieków oczyszczonych został przedstawiony na rysunku 13 A. Wraz z wzrostem dawki substratów organicznych następował wzrost pH w ściekach oczyszczonych. W przypadku wariantu z kwasem octowym (R4-R6) odczyn był wyraźnie niższy w każdym z badanych reaktorów w porównaniu z wariantem z octanem sodu. W reaktorach elektrochemicznych wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego następował spadek odczynu, przy czym każdy z reaktorów po procesie oczyszczania charakteryzował się kwasowym pH, niższym w stosunku do pH ścieków dopływających.



Rysunek 13 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych

Wzrost odczynu w reaktorach biologicznych wynikał głównie ze wzrostu zasadowości spowodowanym denitryfikacją oraz zużywaniem kwasowego substratu w R4-R6 [90]. W większości badań z zastosowaniem elektrokoagulacji pH wzrasta w wyniku produkcji jonów OH^-. W przypadku przeprowadzonych badań nie stwierdzono takiej zależności (rys.13). Ścieki szklarniowe zawierają duże ilości siarczanów od 58 do 1425 mg SO_4^{2-} [14,62]. Nariyan i in. [177] oczyszczając zasiarczone wody kopalniane o stężeniu 13 000 mg $SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$ z wykorzystaniem elektrokoagulacji przy gęstości 25 $mA \cdot cm^{-2}$ uzyskali 83,75% i 84,38% sprawność usuwania siarczanów przy monopolarnym i bipolarnym ustawieniu aluminiowych i nierdzewnych elektrod. W badaniach odczyn początkowy wynosił 11,3 po procesie oczyszczania spadł do pH 6,8 oraz 6,6 dla ustawienia elektrod monopolarnego i bipolarnego. Foudhaili i in. [178] oczyszczając ścieki kopalniane przy pH 2,4 oraz początkowym stężeniu

siarczanów wynoszącym 1300 mg $SO_4^{2-}\cdot L^{-1}$ uzyskali sprawność wynoszącą 31% przy gęstości 20 $A\cdot m^{-2}$. Natomiast Irdemez i in. [135] uzyskali najwyższą szybkość i sprawność usuwania fosforu przy początkowym pH wynoszącym 3. W badaniach uzyskano 86% usuwania fosforu ogólnego ze ścieków syntetycznych przy natężeniu prądu 0,75A. W badaniach Lei i in. [179] odczyn ścieków komunalnych spadał, gdy oczyszczano ścieki o pH poniżej 6. Oczyszczanie ścieków o pH 5 spowodowało spadek odczynu do 3,2 pH po 24 h oczyszczaniu z wykorzystaniem anody platynowej oraz tytanowej katody. W tych warunkach fosfor został usunięty w postaci struwitu z efektywnością 50% przy gęstości prądu 8,3 $A\cdot m^{-2}$. Za spadek pH w cytowanych badaniach odpowiada zużycie jonów OH^- prze Mg^{2+} oraz NH_4^+, co w konsekwencji powodowało nagromadzenie jonów H^+ i spadek odczynu, co tłumaczyłoby zmiany pH w prezentowanych badaniach.

Przewodność elektrolityczna ścieków ogrodniczych wynosiła 5,704±0,049 $mS\cdot cm^{-1}$. EC po dodaniu octanu sodu do ścieków wzrastała od 6,409±0,166 $mS\cdot cm^{-1}$ w R1 do 7,126±0,322 $mS\cdot cm^{-1}$ w R3 Przewodność elektrolityczna po dodaniu kwasu octowego do ścieków dopływających wynosiła od 5,579±0,031 $mS\cdot cm^{-1}$ do 5,591±0,082 $mS\cdot cm^{-1}$, odpowiednio w R4 i R6.

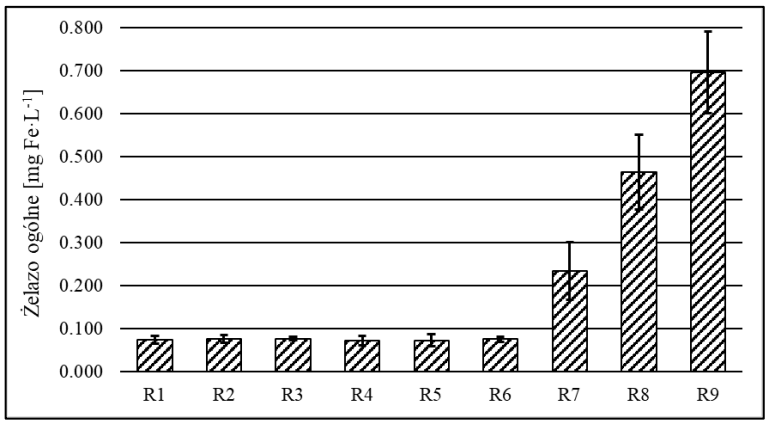
Dodanie kwasu octowego powodowało spadek EC, co wynikało z rozcieńczania ścieków dodawanym roztworem substratu organicznego. Przewodność roztworu octanu sodu stosowanego jako źródło węgla wynosiła od 20,750 $mS\cdot cm^{-1}$ (dodawany do R1) do 37,500 $mS\cdot cm^{-1}$ (dodawany do R3), natomiast kwasu octowego wynosiła od 0,781 $mS\cdot cm^{-1}$ (dodawany do R4) do 1,256 $mS\cdot cm^{-1}$ (dodawany do R6).

Przewodność elektrolityczna ścieków oczyszczonych malała wraz ze wzrostem dawki zarówno octanu sodu jak i kwasu octowego - rysunek 13B. Natomiast przewodność elektrolityczna w reaktorach z przepływem prądu elektrycznego przyjmowała podobne wartości jak w ściekach dopływających.

Przewodność elektrolityczna jest jednym ze wskaźników decydujących o dalszej przydatności do wykorzystania wód drenarskich w uprawie [31,44]. Przewodność elektrolityczna malała wraz ze wzrostem dawki węgla organicznego (R1-R6). Według Kwon i in. [14] stężenie jonów NO_3^- jest dodatnio skorelowane z przewodnością elektrolityczną, co może umożliwiać dostosowywanie dawki zewnętrznego źródła węgla na podstawie kontroli przewodności. W cytowanych badaniach przewodność malała do wartości od 1,4 $mS\cdot cm^{-1}$ do 2,3 $mS\cdot cm^{-1}$ w zależności od stopnia usunięcia azotanów(V) i ortofosforanów (początkowe EC wynosiło od 2,0

$mS \cdot cm^{-1}$ do 4,0 $mS \cdot cm^{-1}$) [14]. W badaniach Rodziewicz i in. [19] przewodność elektrolityczna zmniejszała się wraz z wydłużeniem hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków oraz wzrostem ilości wykorzystanego substratu organicznego i usuniętego azotu [19]. Podobnie jak w badaniach Mielcarek i in. [64], w których spadek przewodności wynikał z usunięcia jonów azotanowych(V) podczas denitryfikacji oraz wytrącenia się między innymi jonów Ca^{2+}, Mg^{2+} oraz PO_4^{3-} w postaci osadów.

Stężenie żelaza ogólnego w ściekach dopływających wynosiło 0,077±0,012 mg $Fe \cdot L^{-1}$. Zmiany jego stężenia w ściekach oczyszczonych zostały przedstawione na rysunku 14. Maksymalne stężenie żelaza w ściekach oczyszczonych biologicznie wynosiło 0,077±0,004 mg $Fe \cdot L^{-1}$ (R3) oraz 0,076±0,013 mg $Fe \cdot L^{-1}$ (R6). Minimalne stężenie Fe w ściekach po procesie biologicznego oczyszczania wynosiło 0,074±0,009 mg $Fe \cdot L^{-1}$ oraz 0,072±0,011 mg $Fe \cdot L^{-1}$ odpowiednio w R1 i R4. Wyraźny wzrost koncentracji żelaza ogólnego nastąpił w wyniku zastosowania prądu elektrycznego. Wraz ze wzrostem gęstości prądu stężenie żelaza zwiększało się z 0,235±0,067 mg $Fe \cdot L^{-1}$ (R7) do 0,695±0,095 mg $Fe \cdot L^{-1}$ (R9).



Rysunek 14 Stężenie żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie I

W trakcie biologicznego oczyszczania nie odnotowano wyraźnych zmian stężenia żelaza w ściekach oczyszczonych. Natomiast w reaktorach elektrochemicznych wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego odnotowano wzrost stężenia jonów żelaza w ściekach oczyszczonych. Zbyt wysoka gęstość prądu elektrycznego może powodować wtórne zanieczyszczenie ścieków jonami pochodzącymi z elektrody oraz skracać jej żywotność[134]. Behbahani i in. [180] oczyszczając ścieki syntetyczne o początkowym stężeniu 400 mg $P \cdot L^{-1}$ i pH 3 z wykorzystaniem elektrokoagulacji usunęli 84,7% (elektroda żelazowa) i 94,15% (elektroda aluminiowa) ortofosforanów. Jednak w roztworze nastąpił wzrost stężenia żelaza i glinu odpowiednio do wartości 2 mg $Fe \cdot L^{-1}$ i 14,5 mg $AL \cdot L^{-1}$. W cytowanych badaniach mimo krótszego czasu elektrokoagulacji (40 minut) odnotowano większe stężenie żelaza i glinu niż w badaniach

własnych przedstawionych na rysunku 14. Wynika to z dużo większej gęstości prądu zastosowanej w cytowanych badaniach, która wynosiła 250 $A \cdot m^{-2}$.

6.2. Określenie wpływu sposobu dozowania substratu organicznego do reaktora biologicznego na efektywność oczyszczania ścieków-etap IIa

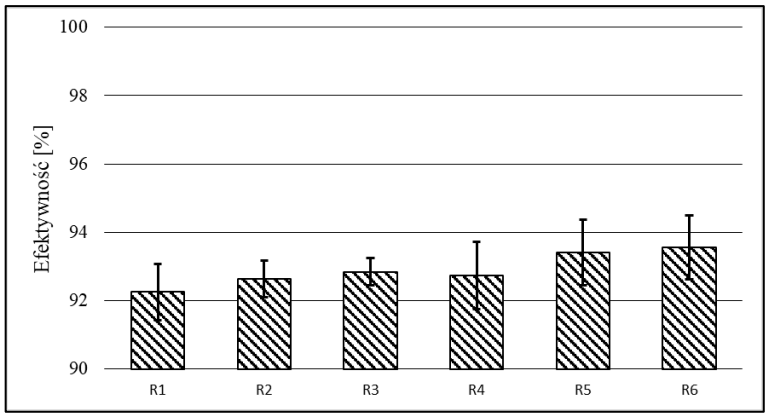
Celem etapu IIa było określenie wpływu sposobu dozowania substratu organicznego na jakoś ścieków oczyszczonych. Dawka substratu organicznego została ustalona w etapie I i określona stosunkiem węgla do azotu wynoszącym 1,5. Zastosowano 3 sposoby dozowania substratów organicznych:

- równomierne dozowanie substratu w ciągu 24 h cyklu,
- na początku cyklu dozowane było 50% przyjętej dawki substratu, kolejne 50% po 12 godzinach pracy reaktora,
- na początku cyklu dozowane było 100% przyjętej dawki substratu.

6.2.1. Wykorzystanie związków organicznych

Równomierne dozowanie do reaktorów R1 i R4 odbywało się z wykorzystaniem pompki perystaltycznej z ustawionym przepływem 4,16 $mL \cdot h^{-1}$ roztworu. Dostarczenie na początku cyklu 50% dawki substratu organicznego powodowało wzrost stężenia węgla organicznego do wartości 427,9±17,2 mg $C \cdot L^{-1}$ (R2) oraz 425,0±13,3 mg $C \cdot L^{-1}$ (R5). Natomiast zastosowanie 100% dawki na początku cyklu powodowało wzrost koncentracji związków organicznych do poziomu 856,2±16,4 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 854,5±16,0 mg $C \cdot L^{-1}$, odpowiednio dla R3 (octan sodu) i R6 (kwas octowy).

Sprawność dla każdego z reaktorów została policzona na podstawie ładunku całkowitego węgla organicznego dostarczonego w trakcie całego cyklu tj. 1715,3±33,3 mg $C \cdot d^{-1}$ dla reaktorów biologicznych z octanem sodu (R1-R3) oraz 1719,6±32,1 mg $C \cdot d^{-1}$ dla reaktorów z kwasem octowym (R4-R6). Sprawność wykorzystania związków organicznych została przedstawiona na rysunku 15. Efektywność usuwania, zarówno w reaktorach z zastosowaniem octanu sodu jak i kwasu octowego, była na bardzo zbliżonym poziomie. W wariancie z octanem sodu wykorzystane było od 92,3±0,8% (R1) do 92,8±0,4% (R3) wprowadzonego węgla organicznego. Natomiast w wariancie z kwasem octowym efektywność ta wynosiła od 92,7±1,0% do 93,6±0,9%, odpowiednio w R4 i R6.



Rysunek 15 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIa

Koncentracja związków organicznych w reaktorach biologicznych z ciągłym dozowaniem substratu (R1 i R4) organicznego na koniec procesu wynosiła 66,3±7,1 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 62,1±8,5 mg $C \cdot L^{-1}$. Były to najwyższe wartości uzyskane w badaniach w etapie IIa. Najniższe stężenia związków organicznych w ściekach oczyszczonych uzyskano w reaktorach z dozowaniem 100% dawki węgla na początku cyklu. W reaktorze z octanem sodu zanotowano stężenie związków organicznych wynoszące od 61,3±3,4 mg $C \cdot L^{-1}$ (R3) do 66,3±7,1 mg $C \cdot L^{-1}$ (R1) W wariancie z kwasem octowym stężenie związków organicznych wynosiło od 55,0±8,0 mg $C \cdot L^{-1}$ (R6) do 62,1±8,5 mg $C \cdot L^{-1}$ (R4). Jednocześnie wykonana analiza statystyczna wyników wykazała brak istotnego wpływu sposobu dozowania substratu oraz rodzaju źródła węgla organicznego na stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych (α=0,05).

Szybkość wykorzystania związków organicznych w etapie IIa została przedstawiona w tabeli 10 A. Szybkość wykorzystania związków organicznych była najniższa podczas równomiernego dozowania zarówno kwasu octowego jak i octanu sodu i wynosiła odpowiednio 8,31 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 6,67 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Podczas dozowania substratu organicznego w 2 dawkach w trakcie pierwszej części cyklu (0 h-12 h) szybkość wynosiła 198,97 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ przy zastosowaniu octanu sodu oraz 129,23 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ z kwasem octowym. W drugiej części cyklu (12 h-24 h) po wprowadzeniu kolejnej dawki związków organicznych szybkość w obu reaktorach wzrosła i wynosiła 217,31 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (octan sodu) oraz 151,87 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (kwas octowy). Największą szybkością wykorzystania związków organicznych charakteryzowały się reaktory biologiczne (R3 i R6), w których 100% dawki substratu organicznego wprowadzono na początku cyklu.

Tabela 10 Parametry kinetyczne wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie II-(k-stała szybkości -[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania- [$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$]-, R^2-współczynnik determinacji

Numer reaktora	A			B			C		
	k	r	R^2	k	r	R^2	k	r	R^2
R1	0,125	6,67	0,986	21,63	21,63	0,973	0,678	95,83	0,999
R2 0 h -12 h	0,530	198,97	0,997	28,62	28,62	0,984	0,917	125,20	0,997
R2 12 h-24 h	0,522	217,31	0,998	16,54	16,54	0,982	0,42	0,42	0,997
R3	0,321	252,07	0,986	0,270	151,17	0,995	0,867	122,89	0,998
R4	0,132	8,31	0,990	22,10	22,10	0,994	0,379	52,24	0,984
R5 0 h -12 h	0,350	129,23	0,995	23,52	23,52	0,960	0,241	33,21	0,992
R5 12 h-24 h	0,357	151,87	0,997	21,18	21,18	0,993	1,38	1,38	0,995
R6	0,164	132,59	0,995	0,0998	56,40	0,978	0,141	20,69	0,970

W literaturze jako parametr do określenia zapotrzebowania organizmów na substrat organiczny stosuje stosunek C/N lub ChZT/N. Sposób podawania substratu organicznego jest często pomijany. Przeprowadzone badania pokazują, że niezależnie od zastosowanej metody dozowania możliwe jest uzyskanie wysokiej sprawności wykorzystywania związków organicznych w reaktorze z biomasą przytwierdzoną do wypełnienia.

Sposób dozowania nie wpłynął istotnie na końcową ilość substancji organicznych w ściekach oczyszczonych dla danego substratu. Jednocześnie wpłyną na szybkość jego wykorzystania. Szczególnie widoczny był spadek szybkości wykorzystania związków podczas dozowania równomiernego-tabela 10 A. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że mikroorganizmy wykorzystywały bezpośrednio cały dostarczony substrat. W pozostałych metodach dozowania (R2 i R3 oraz R5 i R6) większość substratu była wykorzystywana przez mikroorganizmy w pierwszych 3-6 godzinach cyklu stąd wynika uzyskana wyższa wartość szybkości wykorzystania substratu. Identyczne obserwancje odnotowali w swoich badaniach Chai i in. [181]. Wyższe stężenie związków organicznych na początku cyklu przy jednorazowym dozowaniu oraz w dwóch dawkach po 50% przyjętej dawki umożliwiało zaangażowanie większej „grubości" biofilmu w procesy oczyszczania i tym samym wpłynęło na wzrost szybkości wykorzystania związków organicznych i szybkości denitryfikacji [78].

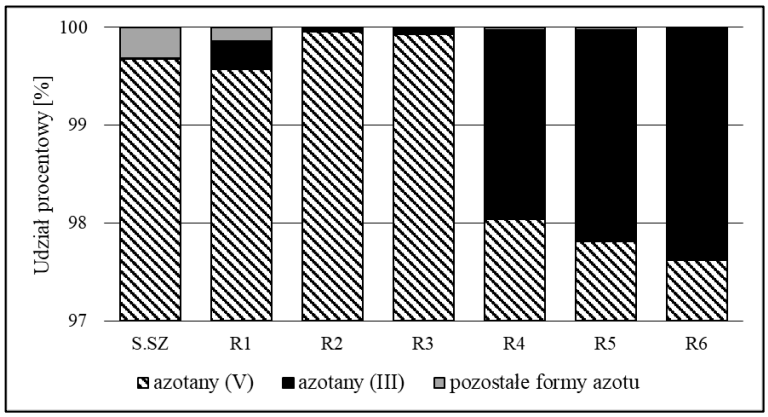
Chai i in. [181] wykazali brak wpływu dozowania substratu organicznego na ilość związków organicznych w ściekach oczyszczonych. W cytowanych badaniach oczyszczano ścieki bytowo-gospodarcze o zawartości azotu ogólnego 160,28 mg $N \cdot L^{-1}$. Ścieki oczyszczano w reaktorze typu SBBR w zmiennych warunkach tlenowo-beztlenowych. Zewnętrzne źródło węgla stanowił metanol, a stosunek ChZT do N wynosił 6,5. W badaniach zastosowano dozowanie jednorazowe na początku cyklu oczyszczania oraz stopniowe, które polegało na

dostarczeniu odpowiednio 20%, 50% oraz 30% dawki metanolu na początku, a następnie w 3 i 6 godzinie cyklu. Autorzy badań uzyskali zbliżone sprawności wykorzystania substratu niezależnie od zastosowanej metody dozowania substratu, które wynosiły 95,28±0,31% oraz 94,23±0,26%, odpowiednio przy dozowaniu jednorazowym oraz stopniowym.

Należy podkreślić, że reaktory biologiczne z kwasem octowym charakteryzowały się wyższą koncentracją związków organicznych w ściekach oczyszczonych, w porównaniu z octanem sodu. Wynika to z wyższego zapotrzebowania mikroorganizmów na substrat w postaci kwasu niż, gdy jest on wprowadzany jako sól (octan sodu) na co wskazywano w rozdziale 6.1.1 [81].

6.2.2. Usuwanie związków azotu

Średnie stężenie azotu ogólnego w ściekach dopływających było wyższe niż w etapie IIa i wynosiło 570,0±8,5 mg $N \cdot L^{-1}$ w tym 99,79% stanowił azot azotanowy(V) - rysunek 16. Reaktory biologiczne R1-R6 pracowały w warunkach anoksycznych (stężenie tlenu poniżej 0,5 mg $O_2 \cdot L^{-1}$).



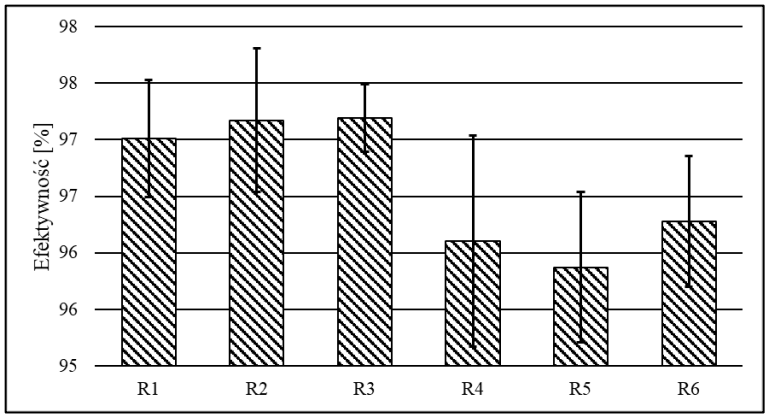
Rysunek 16 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w oczyszczonych (R1-R6) w etapie IIa (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora)

Sprawność usuwania azotu ogólnego uzyskaną w trakcie badań w etapie IIa przedstawiono na rysunku 17. W reaktorach biologicznych z zastosowaniem octanu sodu, niezależnie od zastosowanej metody dozowania substratu organicznego, uzyskano ponad 97% sprawność denitryfikacji (od 97,0±0,5% w R1 do 97,2±0,6% w R3). W reaktorach z kwasem octowym uzyskano nieznacznie mniejszą sprawność, która wynosiła od 95,9±0,7% (w R5) do 96,3±0,6% (w R6).

Udział poszczególnych form azotu w ściekach dopływających i oczyszczonych w etapie IIa został przedstawiony na rysunku 16. W przypadku reaktorów z octanem sodu stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych wynosiło maksymalnie 17,0±2,9 mg $N \cdot L^{-1}$ (R1).

Natomiast najniższe stężenie odnotowano w R3 (16,0±1,7 mg $N \cdot L^{-1}$). Główną formą azotu występującą w ściekach oczyszczonych w każdym z reaktorów z octanem sodu był azot azotanowy(V) (ponad 99%). Procentowy udział azotu azotanowego(III) wynosił od 0,05% (R2) do 0,29% (R1). Stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w wariantach z kwasem octowym wynosiło od 21,2±3,3 mg $N \cdot L^{-1}$ do 23,5±3,8 mg $N \cdot L^{-1}$, odpowiednio w R6 i R5. Procentowy udział azotanów(V) wynosił od 97,62% (R6) do 98,04% (R4). Azot azotanowy(III) w ściekach oczyszczonych stanowił od 1,94% do 2,36% azotu ogólnego odpowiednio dla R4 i R6. Wartości te były nieznacznie wyższe w porównaniu z zanotowanymi w reaktorach z octanem sodu.

Analiza statystyczna wykazała brak istotnych różnić sposobu dozowania substratu organicznego na zawartość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Jednocześnie wykazała istotne statystycznie różnice w jakości ścieków oczyszczonych w zależności od rodzaju zastosowanego źródła węgla organicznego (α=0,05).



Rysunek 17 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIa

Szybkość usuwania azotu ogólnego została przedstawiona w tabeli 10 B. Równomierne dozowanie substratu oraz dozowanie w dwóch dawkach po 50% przyjętej ilości substratu organicznego odpowiadało niższej szybkości usuwania związków azotu. Jednocześnie szybkości uzyskane zarówno dla kwasu octowego jak i octanu sodu w tych 2 metodach dozowania substratu są na podobnym poziomie. Podczas równomiernego dozowania większą szybkość uzyskano z kwasem octowym (22,10 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$) i była ona wyższa o 0,47 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ w porównaniu z reaktorem z octanem sodu. Dozowanie substratu w dwóch dawkach pozwoliło uzyskać w R2 szybkość usuwania azotu ogólnego wynoszącą 28,62 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (pierwsza część cyklu) i była wyższa od tej uzyskanej w R4 o 5,10 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. W drugiej części cyklu (po dostarczeniu kolejnej części dawki substratu organicznego) szybkość usuwania azotu była niższa i wynosiła 16,54 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 23,52 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, odpowiednio w reaktorze z octanem

sodu i kwasem octowym. Największą szybkość usuwania azotu ogólnego umożliwiło jednorazowe zastosowanie całej dawki substratu organicznego. Jednocześnie wyższą szybkość o 94,77 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ odnotowano w reaktorze z octanem sodu i wynosiła 151,17 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$.

Niezależnie od zastosowanej metody dozowania węgla organicznego uzyskano wysokie sprawności usuwania azotu ogólnego. Wykazano brak wpływu sposobu dozowania do reaktorów biologicznych na stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w obrębie tego samego substratu. Podobnie jak w etapie I niższa sprawność wykorzystania związków organicznych odpowiadała niższej efektywności denitryfikacji w reaktorach z zastosowaniem kwasu octowego.

Metoda dostarczania substratu organicznego nie wpłynęła znacząco na jakość ścieków oczyszczonych, natomiast zgodnie z danymi w tabeli 10 B, podobnie jak w przypadku związków organicznych, można zaobserwować różnice w szybkości usuwania azotu ogólnego. Usuwanie azotu ogólnego podczas dozowania równomiernego (R1 i R4) oraz dostarczania w dwóch dawkach substratu organicznego (R2 i R5) przebiegało zgodnie z równaniem zerowego rzędu, w pozostałych reaktorach denitryfikacja przebiegała zgodnie z równaniem pseudopierwszego rzędu.

W wariancie z kwasem octowym widoczny był wzrost koncentracji azotu azotanowego(III) w porównaniu z wariantem z octanem sodu. Jednak maksymalna koncentracja tej formy azotu wynosiła jedynie 0,509±0,293 mg $N \cdot L^{-1}$ w R5.

Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowana dawka związków organicznych wyrażona stosunkiem węgla do azotu wynosząca 1,5 jest wystarczająca do uzyskania wysokiej sprawności usuwania azotu ze ścieków ogrodniczych. Mohan i in. [85] również wskazują dawkę C/N 1,5 za optymalną do przeprowadzenia denitryfikacji.

W badaniach Chai i i in. [181] jednorazowe dostarczenie substratu organicznego charakteryzowało się mniejszą sprawnością usuwania azotu ogólnego niż stopniowe zasilanie reaktora typu SBBR w metanol. Jednak w cytowanych badaniach reaktor pracował w warunkach beztlenowo-tlenowych. W metodzie ze stopniowym zasilaniem, metanol był dostarczany na początku fazy beztlenowej cyklu poprawiając tym samym sprawność denitryfikacji.

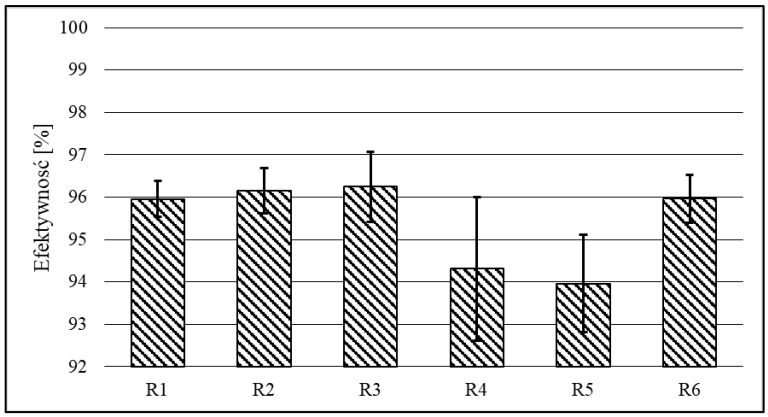
Według Jiang i in. [182] oczyszczali ścieki pochodzące ze składowiska odpadów w reaktorze typu SBBR, który pracował w warunkach tlenowo-beztlenowych i łączył procesy denitryfikacji, nitryfikacji oraz Anammox. Autorzy badań wykazali, że 2 i 3-krotne oraz

równomierne dozowanie węgla organicznego wspomaga usuwanie azotu ogólnego w porównaniu z dozowaniem w jednej dawce całego ładunku związków organicznych na początku fazy beztlenowej. Wg autorów wynikało to z produkcji azotu azotanowe(V) w wyniku beztlenowego utleniania amoniaku, podczas całego cyklu beztlenowego, dzięki czemu wyprodukowany w późniejszej fazie beztlenowej jon NO_3^- mógł być zredukowany w procesie denitryfikacji. Stężenie azotu amonowego w ściekach wynosiło 1035,2±22,4 mg $N \cdot L^{-1}$, a zewnętrznym źródłem węgla zastosowanym w badaniach był octan sodu.

Na podstawie danych literaturowych i przeprowadzonych badań można stwierdzić, że w przypadku, gdy oczyszczane ścieki zawierają azot w postaci utlenionej (tak jak ma to miejsce w przypadku ścieków szklarniowych), dostarczenie jednej dawki na początku cyklu może być najbardziej efektywne.

6.2.3. Usuwanie związków fosforu

Stężenie fosforu ogólnego w ściekach doprowadzanych do reaktorów w etapie IIa wynosiło 147,3±7,7 mg $P \cdot L^{-1}$. Średnia sprawność usuwania fosforu ogólnego została przedstawiona na rysunku 18.



Rysunek 18 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIa

Niezależnie od zastosowanej metody dozowania substratu uzyskano ponad 90% sprawność usuwania związków fosforu. Efektywność w przypadku zastosowania octanu sodu podobnie jak w etapie I była wyższa w porównaniu z wariantem z kwasem octowym i wynosiła od 96,0±0,4% w R1 do 96,2±0,8% w R3. W wariancie z kwasem octowym, najwyższą sprawność wynoszącą 96,0±0,6% uzyskano przy zastosowaniu 100% dawki substratu organicznego na początku cyklu. Natomiast najniższą sprawność uzyskano w R5 (94,0±1,1%), gdzie dawka związków organicznych w ilości 50% przyjętej dawki została doprowadzona na początku cyklu, a kolejne 50% po 12 godzinach pracy reaktora. Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych wynosiło od 5,5±1,2 mg $P \cdot L^{-1}$w R3 do 6,0±0,6 mg $P \cdot L^{-1}$w R1. W wariantach z

kwasem octowym koncentracja fosforu ogólnego wynosiła od 5,9±0,8 mg $P \cdot L^{-1}$ do 8,9±1,5 mg $P \cdot L^{-1}$odpowiednio w R6 i R5.

Analiza statystyczna wykazała brak statystycznie istotnego wpływu sposobu dozowania substratu organicznego do reaktorów biologicznych na stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w wariancie, gdzie zastosowano octan sodu. W przypadku kwasu octowego równomierne dozowanie substratu organicznego i dostarczanie substratu w 2 dawkach (50% na początku cyklu i 50% po 12 h pracy reaktora) nie wpływały statystycznie istotnie na stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Natomiast zastosowanie 100% dawki kwasu octowego na początku cyklu wykazało istotne statystycznie różnice w stężeniu fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych (α=0,05). Rodzaj zastosowanego źródła węgla organicznego miał istotny statystycznie wpływ na stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych przy równomiernym dozowaniu oraz dostarczeniu substratu w 2 dawkach (50% na początku cyklu i 50% po 12 h pracy reaktora). Takiego wpływu nie zanotowano w wariantach, gdzie na początku cyklu wprowadzano całą dawkę substratu.

Szybkość usuwania fosforu ogólnego (tab.10 C) w wariancie z zastosowaniem octanu sodu wynosiła od 95,83 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ w R1 oraz 122,89 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ w R3. Odwrotną tendencję zaobserwowano w reaktorach z kwasem octowym, gdzie w reaktorze z zastosowaniem 100% dawki substratu organicznego na początku cyklu zanotowano najniższą szybkość usuwania fosforu ogólnego (20,69 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$). Natomiast najwyższą szybkość odnotowano w reaktorze z równomiernym dozowaniem substratu i wynosiła ona 52,24 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Przy dozowaniu substratu organicznego w dwóch dawkach szybkość usuwania fosforu ogólnego wynosiła 125,20 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 33,21 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ odpowiednio dla octanu sodu i kwasu octowego w pierwszej części cyklu. W drugiej części cyklu szybkość zmalała do wartości 0,42 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 1,38 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ w R2 i R5. Zastosowanie 100% dawki substratu organicznego na początku cyklu w przypadku zastosowania kwasu octowego powodowało zmniejszenie wartości pH oczyszczanych ścieków do 6,89.

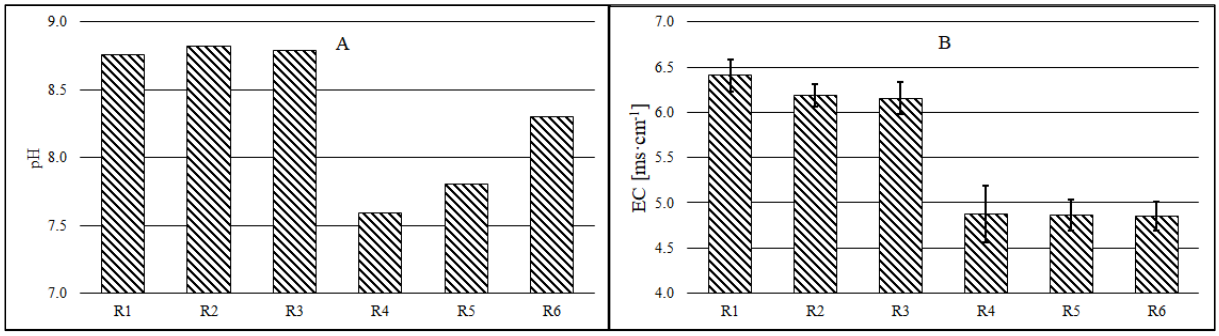
Analizując skład ścieków oraz dane literaturowe należy sądzić, że fosfor występujący w ściekach z bezglebowej uprawy pomidorów pod osłonami ulegał strąceniu z jonami wapnia i magnezu [64,183,184]. Dunets i Zhang [73] zbadali wpływ alkalizacji sztucznych ścieków odzwierciedlających ścieki z upraw szklarniowych. W badaniach wykorzystali ścieki o czterech stężeniach $P\text{-}PO_4$: 20, 50, 90 i 190 mg$P \cdot L^{-1}$. Do strącania fosforu wykorzystali wapno hydratyzowane ($CaMg(OH)_4$), uzyskując 99% skuteczności przy stosunku wapno:P (stosunek molowy

$CaMg(OH)_4$: $P\text{-}PO_4$) równym 1,5. Optymalne usuwanie fosforu wystąpiło, gdy dodatek wapna zwiększył pH z 8,6 do 9,0. W pH poniżej 7 strącanie fosforu w praktycznie nie występuje [72]. Podobne wnioski w swoich badaniach odnotowali Kwon i in. [14] oraz Lee i in. [185]. Zastosowanie octanu sodu (niezależnie od sposobu dozowania) oraz równomierne dawkowanie kwasu octowego i dozowanie w dwóch dawkach (50% na początku cyklu i 50% po 12 h pracy reaktora) prowadziło do szybszego wzrostu wartości odczynu w porównaniu z R6 (100% przyjętej dawki dozowana na początku cyklu). Stąd uzyskana szybkość defosfatacji była wyższa. W miarę zużywania substratu organicznego oraz wzrostu zasadowości spowodowanego denitryfikacją [90], pH ścieków oczyszczonych wynosiło powyżej 8,5 (R1-R3; octan sodu) oraz 7,5 (R4-R5) (rys. 19 A), jednocześnie zapewniając wysoką efektywność usuwania fosforu.

Należy również podkreślić, że część fosforu została wykorzystana na syntezę biomasy nowych komórek. Jednak mając na uwagę niewielką ilość biomasy odprowadzanej z reaktora w porównaniu z ilością usuwanego fosforu (Rozdział 6.5), należy przypuszczać, że strącanie fosforu z jonami wapna i magnezu w pH zasadowym było dominującym procesem.

6.2.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna i zawartość żelaza

Na rysunku 19 A przedstawiono pH ścieków oczyszczonych. Odczyn ścieków przed dodaniem substratu organicznego wynosił 5,51. W wyniku doprowadzenia octanu sodu do reaktorów, pH wzrosło i wynosiło 6,93 oraz 7,10, odpowiednio w R2 i R3. W wariancie z kwasem octowym odczyn wynosił 4,03 w R5 oraz 3,82 w R6.



Rysunek 19 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIa

W ściekach oczyszczonych odczyn w wariancie z octanem sodu był na zbliżonym poziomie w każdym wariancie dozowania substratu i jednocześnie wyższy niż w wariantach z zastosowaniem kwasu octowego. W reaktorach biologicznych R4-R6 zanotowano wyraźną różnicę w wartości pH w zależności od zastosowanej metody dozowania substratu. Odczyn w R4 był najniższy (7,59), natomiast w R6 najwyższy (8,30). Odpowiadało to uzyskanej

efektywności denitryfikacji (najniższa w R4, najwyższa w R6) i tym samym możliwym wzroście zasadowości spowodowanym dysymilacyjną redukcją azotanów.

Przewodność elektrolityczna ścieków doprowadzanych do reaktorów wynosiła 7,066±0,049 $mS \cdot cm^{-1}$. EC w wariantach z octanem sodu była wyższa w porównaniu z kwasem octowym, co wynikało z wartości EC zastosowanych roztworów substratów organicznych (29,600 $mS \cdot cm^{-1}$ roztwór octanu sodu; 1,191 $mS \cdot cm^{-1}$ roztwór kwasu octowego). W zależności od sposobu dozowania i zastosowanego źródła węgla EC ścieków oczyszczonych wynosiło 6,159± 0,179 $mS \cdot cm^{-1}$ (R3) - 6,413±0,178 $mS \cdot cm^{-1}$ (R1) dla wariantów z octanem sodu oraz 4,852± 0,157 $mS \cdot cm^{-1}$ (R6) - 4,877± 0,309 $mS \cdot cm^{-1}$ (R4) dla wariantów z kwasem octowym. Przedstawione wyniki świadczą o usunięciu zanieczyszczeń netto, tj. pomimo doprowadzenia dodatkowego ładunku związków organicznych, jakość ścieków oczyszczonych była lepsza w porównaniu do ścieków dopływających. Biologiczne oczyszczanie ścieków w etapie IIa nie wpłynęło wyraźnie na zmiany zawartości żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych podobnie jak w etapie I.

6.3. Określenie wpływu oddziaływania stałego prądu elektrycznego na efektywność oczyszczania ścieków w reaktorze bio-elektrochemicznym-etap IIb

Celem tego etapu było określenie wpływu oddziaływania stałego prądu elektrycznego na efektywność oczyszczania ścieków szklarniowych. Oddziaływanie stałego prądu elektrycznego przetestowano w trzech wariantach czasowych:

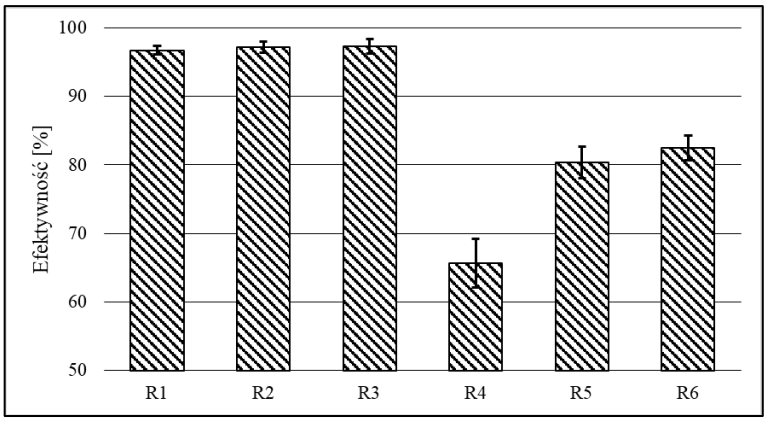
- **oddziaływanie stałego prądu elektrycznego przez 24 h (cały cykl; R1 i R4),**
- **oddziaływanie stałego prądu elektrycznego przez pierwsze 12 h**; brak oddziaływania stałego prądu elektrycznego w ostatnich **12 h** cyklu (R2 i R5),
- brak oddziaływania stałego prądu elektrycznego przez pierwsze 12 h cyklu; **oddziaływanie stałego prądu elektrycznego przez ostatnie 12 h cyklu (R3 i R6)**.

W etapie tym zastosowano substrat organiczny w postaci octanu sodu w reaktorach R1-R3 oraz kwas octowy w reaktorach R4-R6.

6.3.1. Wykorzystanie związków organicznych

W etapie IIb zastosowano dawkę węgla wynoszącą C/N 1,5, natomiast sposób dozowania (100% dawki substratu organicznego dozowane było na początku cyklu) został wybrany na podstawie wyników uzyskanych w etapie IIa. Dostarczenie węgla w powyższy sposób powodowało wzrost koncentracji związków organicznych do wartości średnio 804,3±7,9 mg $C \cdot L^{-1}$ (R1-R3) oraz 806,2±26,5 mg $C \cdot L^{-1}$ (R4-R6).

Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIb została przedstawiona na rysunku 20. Efektywność wykorzystania w reaktorach bio-elektrochemicznych z octanem sodu była na bardzo zbliżonym poziomie we wszystkich wariantach oddziaływania prądu elektrycznego i wynosiła od 96,7±0,6% (R1) do 97,3±1,0% (R3). Efektywność w reaktorach bio-elektrochemicznych z zastosowaniem kwasu octowego była niższa i wynosiła 65,6±1,0% przy zasilaniu prądem elektrycznym przez 24 h. W przypadku 12 h oddziaływania prądu efektywność wykorzystania substratu organicznego w R5 i R6 była zbliżona i wynosiła odpowiednio 80,4±2,3% oraz 82,5±1,8%. Stężenie związków organicznych odpowiadające powyższym sprawnościom w wariancie z octanem sodu wynosiło od 21,7±8,2 mg $C \cdot L^{-1}$ (R3) do 26,3±4,9 mg $C \cdot L^{-1}$ (R1). Natomiast w reaktorach z kwasem octowym wynosiło od 141,1±14,7 mg $C \cdot L^{-1}$ (R6) do 277,2±28,7 mg $C \cdot L^{-1}$ (R4). Przeprowadzona analiza statystyczna nie wykazała istotnego wpływu sposobu oddziaływania prądem elektrycznym na stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych w przypadku zastosowania octanu sodu, natomiast wykazano statystycznie istotny wpływ sposobu oddziaływania prądu elektrycznego w przypadku zastosowania kwasu octowego na stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych. Różnice statystyczne wykazano między reaktorem R4 (przepływ prądu przez cały cykl-24 h), a reaktorem R5 i R6 (odpowiednio przepływ prądu w pierwszej i w drugiej połowie cyklu). Przeprowadzone badania wskazują na ograniczenie wykorzystania związków organicznych przy zastosowaniu prądu elektrycznego, kiedy substratem organicznym jest kwas octowy. W przypadku octanu sodu nie stwierdzono istotnego wpływu (α=0,05).



Rysunek 20 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIb

Szybkość wykorzystania związków organicznych (tabela 11 A) w wariancie z octanem sodu była największa, gdy prąd elektryczny oddziaływał przez 12 h w pierwszej części cyklu i wynosiła 454,01 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R2). Zbliżoną wartość szybkości wykorzystania związków organicznych uzyskano w R1, gdzie wynosiła 423,29 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Niskie stężenie związków organicznych na początku drugiej fazy cyklu w R2 (zostały wcześniej wykorzystane przez mikroorganizmy) spowodowało, że uzyskano znacznie niższą szybkość wykorzystania substratu, która wynosiła 11,85 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Podobnie w wariancie z kwasem octowym w drugiej części cyklu uzyskano najniższą szybkość wykorzystania związków organicznych w wariantach, gdzie prąd elektryczny oddziaływał tylko przez 12 h tj. w R5 i R6. Szybkości te wynosiły odpowiednio 20,99 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 4,16 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Największą szybkość wykorzystania kwasu octowego uzyskano w reaktorze bio-elektrochemicznym R6 w pierwszej części cyklu, gdzie prąd elektryczny nie oddziaływał na mikroorganizmy. Szybkość ta wynosiła 295,22 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (tab. 11 A).

Tabela 11 Parametry kinetyczne wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie IIb-(k-stała szybkości-[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania-[$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$], R^2-współczynnik determinacji

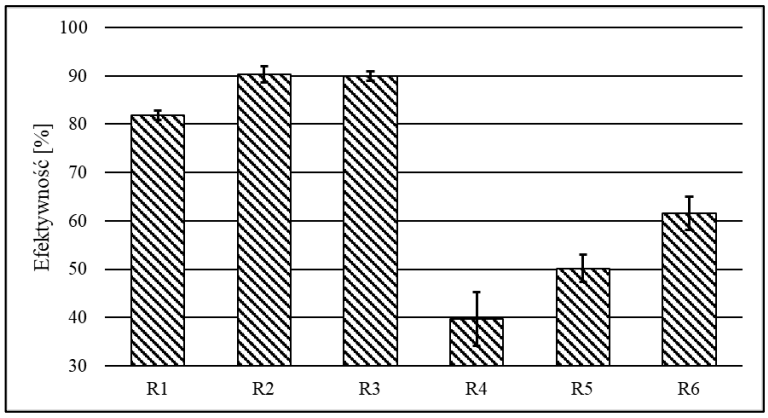
Numer reaktora	**A**			**B**			**C**		
	k	**r**	R^2	k	r	R^2	k	**r**	R^2
R1	0,546	423,29	0,973	0,156	70,13	0,985	0,272	26,27	0,999
R2 0 h -12 h	0,704	454,01	0,999	0,221	101,37	0,969	96,00	115,26	0,999
R2 12 h-24 h	11,85	11,85	0,940	0,527	21,31	0,999	0,203	0,20	0,914
R3 0 h -12 h	0,493	336,26	0,985	0,243	112,11	0,994	0,728	60,50	0,998
R3 12 h-24 h	8,345	8,35	0,903	0,383	8,36	0,992	0,281	3,05	0,986
R4	0,145	74,95	0,988	0,099	22,70	0,929	0,251	23,87	0,979
R5 0 h -12 h	0,232	94,34	0,996	0,341	76,89	0,995	0,593	56,68	0,989
R5 12 h-24 h	20,99	20,99	0,983	3,727	3,73	0,954	0,387	1,94	0,996
R6 0 h -12 h	0,481	295,22	0,999	0,187	53,35	0,97	0,542	52,14	0,999
R6 12 h-24 h	4,164	4,16	0,947	6,771	6,77	0,981	0,193	0,68	0,971

W wyniku oddziaływania prądu elektrycznego w wariancie z kwasem octowym nastąpił spadek sprawności wykorzystania substratu organicznego. Wynika to z faktu, że sam kwas octowy powoduje spadek pH. Jednocześnie na podstawie wyników uzyskanych w etapie I spadek odczynu następuje w wyniku oddziaływania prądu elektrycznego. Odpowiedni odczyn dla denitryfikacji heterotroficznej i autotroficznej zawiera się w zakresie odpowiednio 7,5-9,5 oraz 6,5-8,6 [90,99,104]. Odczyn ścieków w reaktorze R4 wynosił 3,65 (Rozdział 6.3.4). Wg danych literaturowych przy pH poniżej 6 następuje spadek a nawet zatrzymanie denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej [186]. W reaktorach bio-elektrochemicznych (R1-R6) część związków organicznych może być również utleniona w wyniku elektrochemicznego utleniania (anodowa produkcja tlenu) oraz elektrokoagulacji [187].

Benhadji i in. [188] wykorzystując anodę żelazową oraz gęstość prądu wynoszącą 150 $A \cdot m^{-2}$ usunęli od 73% do 89% związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT ze ścieków z przemysłu skórzanego. Początkowe ChZT wynosiło 7680 mg $O_2 \cdot L^{-1}$, a czas przepływu prądu wynosił od 15 do 75 minut. Eyvaz [189] wykorzystując proces elektrokoagulacji do oczyszczania ścieków browarniczych usunął 83% związków organicznych (stężenie początkowe ChZT 3440 mg $O_2 \cdot L^{-1}$). Zastosowana gęstość prądu elektrycznego wynosiła 150 $A \cdot m^{-2}$, czas procesu 15 minut, a początkowe pH wynosiło 7. Jednak głównym procesem odpowiedzianym za wykorzystanie substratu organicznego są procesy biologiczne.

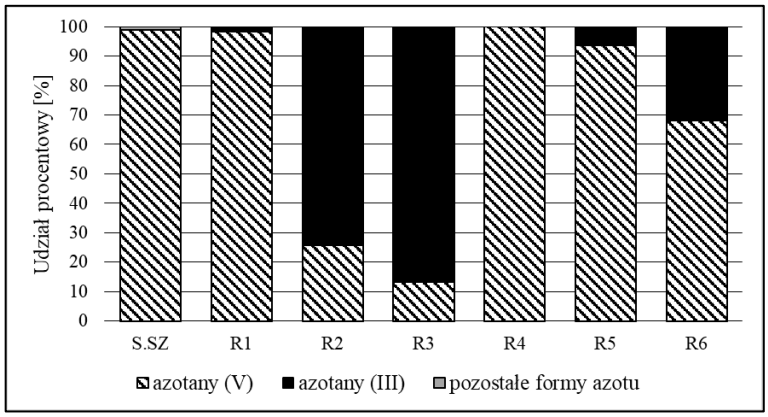
6.3.2. Usuwanie związków azotu

Średnie stężenie azotu ogólnego w ściekach dopływających w etapie IIb wynosiło 536,9±10,7 mg $N \cdot L^{-1}$. Uzyskane sprawności usuwania azotu zostały przedstawione na rysunku 21. Najniższe sprawności dla octanu sodu i kwasu octowego uzyskano w wariancie z 24 h oddziaływaniem prądu elektrycznego, które wynosiły odpowiednio 81,8±1,0% (R1) oraz 39,7±5,5% (R4). Zbliżone efektywności usuwania, a zarazem najwyższe w przedstawionym etapie, uzyskano z wykorzystaniem octanu sodu w R2 i R3, wynosiły one odpowiednio 90,4±1,6% (R2) oraz 89,9±1,0% (R3).



Rysunek 21 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIb

Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i oczyszczonych w reaktorach bio-elektrochemicznych został przedstawiony na rysunku 22. Główną formą azotu występującą w ściekach dopływających był azot azotanowy(V), którego udział, podobnie jak w poprzednich etapach, wynosił 99,78%. Największe stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w wariancie z octanem sodu odnotowano w reaktorze R1, gdzie wynosiło 97,7±5,4 mg $N \cdot L^{-1}$. W przypadku reaktorów R2 i R4 stężenie azotu ogólnego wynosiło odpowiednio 51,8±8,8 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 54,2±5,2 mg $N \cdot L^{-1}$. W przypadku reaktora R1 główną formą azotu, stanowiącą 98,40%, był azot azotanowy(V). Natomiast w reaktorach R2 i R4, główną formą azotu był azot azotanowy(III), którego udział procentowy wynosił odpowiednio 74,28% oraz 86,63%. W wariancie z kwasem octowym stężenie azotu ogólnego wynosiło od 206,4±18,3 mg $N \cdot L^{-1}$ (R6) do 323,8±29,5 mg $N \cdot L^{-1}$ (R4). Główną formą azotu w ściekach oczyszczonych był azot azotanowy(V), którego udział wynosił od 68,00% w R6 do 99,94% w R4.



Rysunek 22 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w oczyszczonych (R1-R6) w etapie IIb (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora)

Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ sposobu oddziaływania prądu elektrycznego na stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych zarówno w reaktorach z zastosowaniem octanu sodu jak i kwasu octowego. W przypadku wariantu z octanem sodu 12

h oddziaływanie prądu elektrycznego w R2 i R3 nie wykazało istotnie statystycznego wpływu. Jednocześnie wykazano statystycznie istotny wpływ rodzaju zastosowanego źródła węgla organicznego na stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych (α=0,05).

Szybkość usuwania azotu ogólnego została przedstawiona w tabeli 11 B. W wariantach z 24 h oddziaływaniem prądu zanotowano najniższą szybkość denitryfikacji, która wynosiła 70,13 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (octan sodu) oraz 22,70 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (kwas octowy). W R3 w pierwszej części cyklu szybkość usuwania azotu wynosiła 112,11 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ i była to najwyższa uzyskana wartość w tej serii badań. Najmniejsze szybkości denitryfikacji uzyskano w drugiej fazie cyklu: dla octanu w R2 (21,31 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$), dla kwasu octowego w R3 (8,36 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$). Najwyższą szybkość usuwania azotu ogólnego przy 12 h oddziaływaniu prądu elektrycznego odnotowano w R5 w pierwszej części cyklu i wynosiła ona 76,89 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Szybkości usuwania azotu ogólnego uzyskane w drugiej części cyklu w R5 (3,73 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$) i w R6 (6,77 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$), były niższe od uzyskanych w wariancie z octanem sodu.

Uzyskane sprawności usuwania azotu ogólnego były wynikiem głównie procesów biologicznych. Przy zastosowanym C/N wynoszącym 1,5 za usuwanie związków azotu odpowiedzialna była denitryfikacja heterotroficzna i autotroficzna. Stosunek węgla do azotu powyżej 0,5 powoduje wzrost udziału denitryfikacji heterotroficznej. Poniżej tej wartości (C/N<0,5) w układach bio-elektrochemicznych przewagę mają procesy autotroficzne [110]. Usuwanie azotu w wyniku jednoczesnej denitryfikacji heterotroficznej i autotroficznej według Hao i in. [190] możliwe jest przy C/N od 1 do 3. W wymienionym zakresie przy natężeniu prądu 40mA badacze usunęli od 62,2% do 98,3% azotu azotanowego(V) z syntetycznych ścieków bytowych o początkowym stężeniu azotanów(V) wynoszącym 30 mg $N \cdot L^{-1}$. Ścieki oczyszczano w złożu biologicznym z węglowym wypełnieniem.

W trakcie 24 h oddziaływania prądu zarówno w reaktorze bio-elektrochemicznym z kwasem octowym jak i z octanem sodu uzyskano najniższe sprawności. Wyniki te sugerują, że przepływ prądu elektrycznego o zastosowanej gęstości wynoszącej 1,2 $A \cdot m^{-2}$ działał hamująco na proces denitryfikacji heterotroficznej, który był głównym procesem odpowiedzialnym za usuwanie azotu. W trakcie przepływu prądu w wyniku elektrolizy wody powstaje wodór, który stanowi donor elektronów podczas denitryfikacji hydrogenotroficznej. Jednak zbyt wysoka jego koncentracja może być szkodliwa dla wzrostu i metabolizmu biofilmu. Dodatkowo powstawanie zbyt dużej ilości wodoru może niszczyć strukturę biofilmu [191]. Według

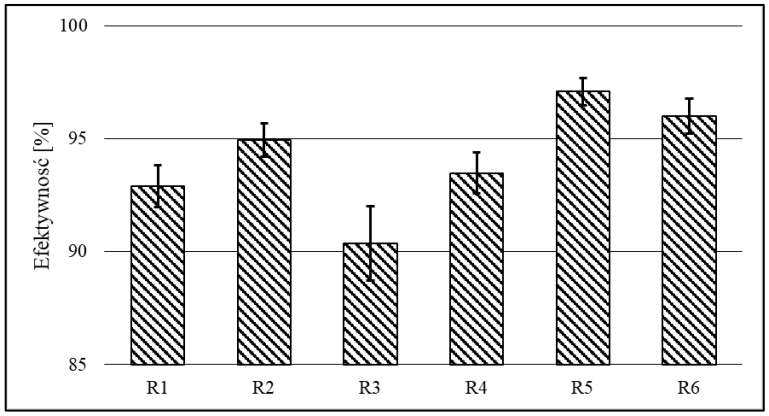
Lin i in. [192] wysokie stężenie wodoru powoduje jego przyleganie do powierzchni mikroorganizmów wpływając negatywnie na transport azotu azotanowego(V) do głębszych warstw błony biologicznej. Według Tong i in. [113] stymulacja prądem elektrycznym bakterii heterotroficznych wpływa pozytywnie na żywotność mikroorganizmów oraz pozwala na zwiększenie sprawności usuwania azotanów. Jednak zastosowana zbyt wysoka gęstość prądu powoduje zahamowanie denitryfikacji, która według autorów cytowanych badań wynosi 1,6 $A \cdot m^{-2}$. Natomiast w badaniach Zhu i in.[193] mimo zastosowania gęstości prądu elektrycznego wynoszącego od 10,5 $A \cdot m^{-2}$ do 315,8 $A \cdot m^{-2}$, nie odnotowano negatywnego wpływu wodoru podczas oczyszczania syntetycznych wód gruntowych przy C/N 1,5 oraz zawartości azotu azotanowego(V) wynoszącym 35 mg $N\text{-}NO_3^- \cdot L^{-1}$. Sprawność usuwania azotu w podanym wyżej zakresie gęstości prądu była zbliżona i wynosiła od 92,4% (315,8 $A \cdot m^{-2}$) do 93,2% (10,5 $A \cdot m^{-2}$). Niska sprawność w R4 może wynikać również z niskiego pH, które w tym reaktorze zawierało się w zakresie 3,04-4,58 i było znacznie poniżej optymalnego zarówno dla denitryfikacji autotroficznej (6,5-8,6) i heterotroficznej (7,5-9,5). Jednocześnie analiza danych literaturowych sugeruje, że o efektywności wspomagania usuwania azotu poprzez zastosowanie prądu elektrycznego, może decydować rodzaj i z tym związany skład ilościowo-jakościowy oczyszczanych ścieków oraz inne czynniki jak np. rodzaj materiału, z którego wykonano katodę i anodę.

W reaktorach bio-elektrochemicznych z 12 h oddziaływaniem prądu elektrycznego zarówno w pierwszej jak i drugiej części cyklu widoczny był wzrost procentowego udziału azotanów(III)-rysunek 22. W literaturze podaje się, że powodem akumulacji azotanów(III) podczas denitryfikacji heterotroficznej może być wysoka koncentracja azotu azotanowego(V), wysokie stężenie tlenu, nieodpowiedni czas zatrzymania ścieków, niski jak i wysoki odczyn oraz skład struktury mikrobiologicznej [82,194]. Dodatkowo podczas denitryfikacji autotroficznej na akumulację azotanów(III) wpływa stężenie wodoru [99]. Zarówno zbyt wysokie jak i zbyt niskie stężenie H_2 wpływa na wzrost udziału azotanów(III) podczas denitryfikacji autotroficznej. Prawdopodobnie przy 12 h przepływie prądu ilość powstałego wodoru mogła być zbyt niska dla sprawnej denitryfikacji hydrogenotroficznej. Chang i in. [195] wykazali istotny wpływ koncentracji wodoru na akumulację azotu azotanowego(III) w denitryfikacji hydrogenotroficznej. Powyższe badania wykazały inhibicję reduktazy azotynowej przy stężeniu wodoru niższym niż 0,2 mg $H_2 \cdot L^{-1}$, natomiast reduktaza azotanowa była hamowana przy stężeniu poniżej 0,1 mg $H_2 \cdot L^{-1}$. Ponadto według autorów cytowanych badań reduktaza azotynowa była bardziej wrażliwa na zmiany koncentracji wodoru powodując

akumulację azotu azotanowego(III). Optymalne stężenie wodoru do przeprowadzenia efektywnej denitryfikacji wynosi 0,2 mg $H_2 \cdot L^{-1}$. Tong i in. [158] przeprowadzili badania dotyczące oczyszczania ścieków o wskaźnikach odpowiadających wodzie gruntowej zanieczyszczonej związkami azotu (stężenie początkowe azotanów(V) i azotanów(III) oraz amoniaku wynosiło odpowiednio 16,316 mg $N \cdot L^{-1}$, 2,715 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 1,088 mg $N \cdot L^{-1}$) w wyniku jednoczesnej denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej (C/N 0,6). Akumulacja azotanów(III) w zakresie gęstości prądu 0-280,4 $mA \cdot m^{-2}$ zmalała z 3,73 mg $N \cdot L^{-1}$ do 0 mg $N \cdot L^{-1}$. Gęstość prądu powyżej 310,4 $mA \cdot m^{-2}$ powodowała wzrost koncentracji azotanów(III). Zmiany w stężeniu NO_2^- w ściekach oczyszczonych wg autorów cytowanych badań były wynikiem wahań stężenia H_2 w wyniku przepływu prądu. Prawdopodobnie w przeprowadzonych badaniach, różna koncentracja H_2 (wysoka w obrębie elektrody) mogła mieć wpływ na przebieg denitryfikacji.

6.3.3. Usuwanie związków fosforu

Stężenie fosforu w ściekach dopływających do reaktorów bio-elektrochemicznych wynosiło średnio 103,8±5,3 mg $P \cdot L^{-1}$. Efektywność usuwania fosforu uzyskana podczas badań w etapie IIb została przedstawiona na rysunku 23. Najwyższą sprawność usuwania fosforu odnotowano w reaktorach bio-elektrochemicznych, gdzie prąd elektryczny był dostarczany przez pierwsze 12 h cyklu i wynosiła ona odpowiednio 94,9±0,7% (R2) oraz 97,1±0,6% (R5). Najniższą sprawność w wariancie z octanem sodu odnotowano w R3 (druga część cyklu z oddziaływaniem prądu elektrycznego), gdzie wyniosła 90,4±1,6%. Natomiast w wariancie z kwasem octowym najniższą sprawność usuwania fosforu ogólnego zanotowano przy 24 h oddziaływaniu prądu, która wynosiła 93,9±0,9%.



Rysunek 23 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIb

Stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w wariancie z zastosowaniem octanu sodu wynosiło od 5,3±0,8 mg $P \cdot L^{-1}$ (R2) do 10,0±1,7 mg $P \cdot L^{-1}$ (R3). W przypadku kwasu octowego wartości stężenia zawierały się w zakresie 3,0±0,6 mg $P \cdot L^{-1}$ (R3) - 6,8±0,9 mg $P \cdot L^{-1}$ (R5). Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ sposobu zasilania reaktorów bio-elektrochemicznych stałym prądem elektrycznym na ilość fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w wariancie, gdzie zastosowano kwas octowy. Pomiędzy wariantem z octanem sodu jako źródłem węgla organicznego oraz wariantami, gdzie prąd elektryczny był podłączony przez 24 h (R1) i przez pierwsze 12 h (R2) nie wykazano statystycznie istotnych różnic w stężeniu fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Istotnie statystycznie różnice w jakości ścieków wykazano pomiędzy reaktorem R3 (zastosowanie prądu elektrycznego przez 12 h w drugiej części cyklu) a reaktorem R1 i R2 (α=0,05). Rodzaj zastosowanego źródła węgla organicznego statystycznie istotnie wpływał na stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych przy 12 h odziaływaniu prądu elektrycznego zarówno w pierwszej jak i w drugiej części cyklu. Takiego wpływu nie zanotowano w wariantach z przepływem prądu elektrycznego przez 24 h.

Zbliżone szybkości usuwania fosforu ogólnego (tabela 11 C) odnotowano w reaktorach z 24 h oddziaływaniem prądu elektrycznego i wynosiły one 26,27 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ w R1 oraz 23,87 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ w R4. Największą szybkość w wariancie z octanem sodu odnotowano, gdy prąd elektryczny był dostarczany w pierwszych 12 h cyklu, gdzie szybkość ta wyniosła 115,26 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (pierwsza część cyklu). W wariantach z kwasem octowym i 12 h oddziaływaniem prądu elektrycznego zarówno w pierwszej jak i w drugiej części cyklu szybkość usuwania fosforu ogólnego wynosiła 56,65 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 52,14 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ odpowiednio w R5 i R6 (oddziaływanie prądu elektrycznego przez pierwsze 12 h cyklu). Zarówno w wariancie z kwasem octowym jak i octanem sodu w reaktorach z 12 h oddziaływaniem prądu w drugiej części cyklu oczyszczania uzyskano najniższe szybkości usuwania fosforu ogólnego. W przypadku zastosowania octanu sodu wynosiły one 0,20 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R2) oraz 3,05 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R3). Natomiast w wariantach z kwasem octowym szybkość usuwania fosforu ogólnego wynosiła 1,94 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 0,68 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, odpowiednio w R5 i R6.

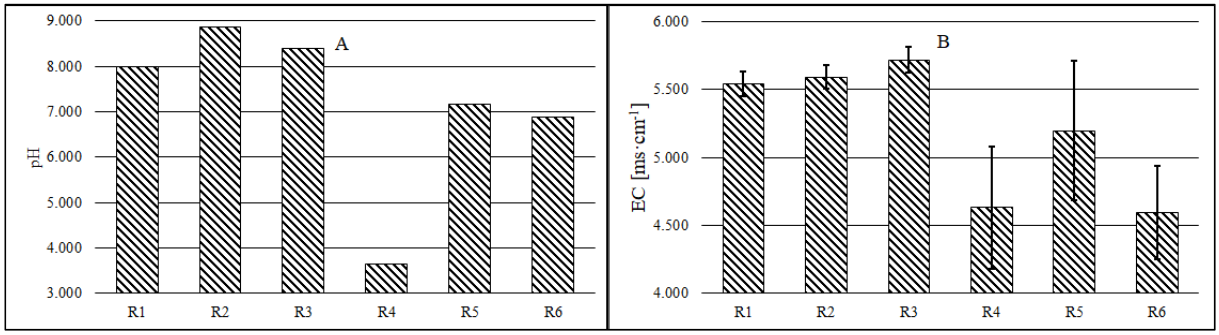
Analizując uzyskane sprawności usuwania fosforu ogólnego (rys. 23) oraz pH (rys. 24- rozdział 6.3.3) można przepuszczać, że w reaktorach R1-R3 (pH powyżej 8) oraz w R5 (pH 7,16) głównym procesem odpowiedzialnym za usuwanie fosforu było strącanie z jonami wapnia i magnezu. Według Jóźwiak i in. [72] wytrącanie fosforu z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} ze ścieków szklarniowych zachodzi przy pH powyżej 7. Odnotowane pH w R6 (6,89) oraz w R4

(pH 3,65) powoduje, że za usuwanie fosforu była prawdopodobnie odpowiedzialna elektrokoagulacja. Większa sprawność usuwania fosforu w reaktorach z zastosowaniem kwasu octowego (R4-R6) może wynikać ze zwiększonego udziału elektrokoagulacji na początku cyklu przy pH kwasowym (po dodaniu substratu organicznego odczyn wynosił ok. 3,88). Według literatury usuwanie fosforu w wyniku elektrokoagulacji zachodzi sprawniej przy początkowym kwasowym pH [135,180]. Irdemez i in. [135] oczyszczali syntetyczne ścieki o zawartości fosforu 100 mg $P\text{-}PO_4 \cdot L^{-1}$ wykorzystując proces elektrokoagulacji (natężenie prądu 0,75A i czas eksperymentu 20 minut). Zastosowanie początkowego pH o wartości 3, 6 i 9 pozwoliło uzyskać sprawności usuwania fosforu ogólnego wynoszące odpowiednio 86%, 71% oraz 64%. Kuokkanen i in. [196] usunęli od 70% do 94% fosforu ogólnego przy odczynie odpowiednio od 5 do 9. Początkowe stężenie fosforu ogólnego w cytowanych badaniach wynosiło 30 mg $P \cdot L^{-1}$, gęstość prąd elektrycznego 100 $A \cdot m^{-2}$, a czas przepływu prądu 15 minut.

Podobnie jak w poprzednich etapach część fosforu ogólnego została również wykorzystana na syntezę biomasy.

6.3.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna oraz zawartość żelaza

Odczyn w ściekach po dodaniu substratu organicznego wynosił 7,13 oraz 3,88, odpowiednio dla wariantu z octanem sodu i kwasem octowym. Odczyn w ściekach oczyszczonych w etapie IIb został przedstawiony na rysunku 24A. W wariancie z octanem sodu odczyn w ściekach oczyszczonych wynosił od 8,00 w R1 do 8,60 w R2. Natomiast najniższy odczyn w wariancie z kwasem octowym był równy 3,65 w R4. Najwyższe pH odnotowano w R5 i wynosiło 7,16. Również wysoki odczyn w wariancie z kwasem octowym w porównaniu z R4 (wariant z octanem sodu) odnotowano w R6, gdzie wynosił 6,89. Wzrost odczynu w reaktorach był wynikiem wzrostu zasadowości spowodowanym denitryfikacją. W przypadku reaktorów bio-elektrochemicznych zasilanych kwasem octowym istotny wpływ miało również wykorzystanie tego substratu przez mikroorganizmy. Końcowe pH oczyszczanych ścieków było także wynikiem powstawania jonów H^+ i obniżeniem w ten sposób odczynu [179]. Było to prawdopodobnie przyczyną, że w R4 nie odnotowano wzrostu odczynu pomimo denitryfikacji (niska efektywność wykorzystania kwasowego substratu oraz produkcja jonów H^+ przez cały cykl).

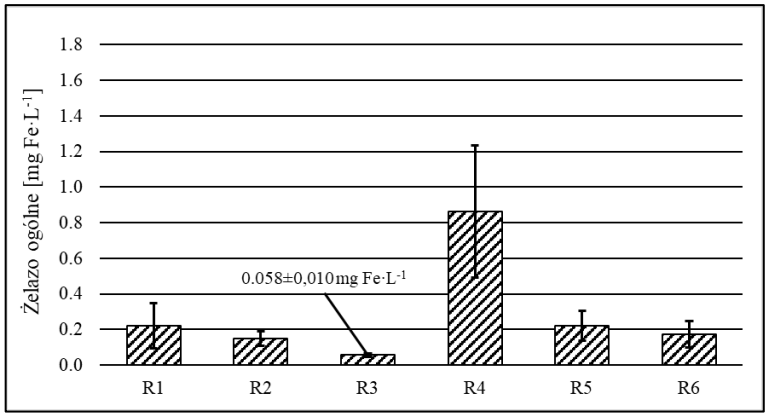


Rysunek 24 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIb

Przewodność elektrolityczna ścieków doprowadzanych do reaktora wynosiła 6,213±0,202 $mS \cdot cm^{-1}$. Po dodaniu substratu organicznego przewodność elektrolityczna wynosiła 6,101±0,247 $mS \cdot cm^{-1}$ (kwas octowy) oraz 7,421±0,229 $mS \cdot cm^{-1}$ (octan sodu). Przewodność elektrolityczna w ściekach oczyszczonych została przedstawiona na rysunku 24B. W ściekach oczyszczonych w wariancie z octanem sodu wynosiła od 5,539±0,093 $mS \cdot cm^{-1}$ do 5,717±0,098 $mS \cdot cm^{-1}$. Natomiast w wariancie z kwasem octowym największą przewodność odnotowano w R5, gdzie zanotowano wartość 5,196±0,515 $mS \cdot cm^{-1}$. Reaktory z 24 h oddziaływaniem prądu oraz 12 h oddziaływaniem prądu w drugiej części cyklu charakteryzowały się zbliżoną przewodnością, która wynosiła odpowiednio 4,631±0,451 $mS \cdot cm^{-1}$ (w R4) oraz 4,592±0,343 $mS \cdot cm^{-1}$ (w R6). Podobnie jak w etapie I i w IIa przewodność elektrolityczna w wariancie z zastosowaniem octanu sodu była wyższa w porównaniu z wariantami, gdzie zastosowano kwas octowy. Wynikało to z wartości EC zastosowanych roztworów stanowiących źródło węgla (30,900 $mS \cdot cm^{-1}$ roztwór octanu sodu; 1,106 $mS \cdot cm^{-1}$ roztwór kwasu octowego). Przedstawione wyniki świadczą, że pomimo doprowadzenia dodatkowego ładunku związków organicznych, ogólna jakość ścieków oczyszczonych była lepsza w porównaniu ze ściekami dopływającymi (niższa wartość EC). Spadek przewodności elektrolitycznej jest wynikiem wykorzystania substratu organicznego oraz usunięcia części anionów i kationów zawartych w ściekach (podobne wnioski zostały przedstawione w pracach Lee i in. [197], Rodziewicz i in. [19] oraz Mielcarek i in. [64]), jak również rozcieńczeniem w wyniku doprowadzenia substratu organicznego (R4-R6).

Stężenie żelaza ogólnego w ściekach dopływających wynosiło 0,080±0,010 mg $Fe \cdot L^{-1}$. W wyniku procesów elektrochemicznego rozpuszczania elektrod jedynie w reaktorze R3 nie odnotowano wzrostu koncentracji żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych - rysunek 25. Stężenie żelaza ogólnego w tym reaktorze wynosiło 0,058±0,010 mg $Fe \cdot L^{-1}$. W wariancie z octanem sodu najwyższe stężenie odnotowano w reaktorze z 24 h oddziaływaniem prądu elektrycznego 0,210±0,130 mg $Fe \cdot L^{-1}$. Podobnie w wariancie z kwasem octowym, w reaktorze z 24

h oddziaływaniem prądu odnotowano najwyższą koncentrację żelaza ogólnego, która wynosiła 0,860±0,370 mg $Fe \cdot L^{-1}$. Najniższą koncentrację żelaza ogólnego w wariancie z kwasem octowym odnotowano w reaktorze R6 (0,170±0,080 mg $Fe \cdot L^{-1}$).



Rysunek 25 Stężenie żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie IIb

Wzrost koncentracji żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych był wynikiem rozpuszczania się anody żelazowej. Uzyskany wzrost wtórnego zanieczyszczenia ścieków jest niewielki w porównaniu z danymi podanymi w literaturze. Tejera i in. [198], którzy oczyszczali odcieki z komunalnego składowiska odpadów przy gęstości prądu 5 $mA \cdot cm^{-2}$ i 10 $mA \cdot cm^{-2}$, uzyskali resztkowe żelazo w ściekach oczyszczonych wynoszące odpowiednio 100 $mg \cdot L^{-1}$ oraz 200 $mg \cdot L^{-1}$. Krystynik i in. [199] oczyszczając wody gruntowe pochodzące z terenu zakładu metalurgicznego usuwali jony chromu i niklu. Jednocześnie uzyskali resztkowe stężenie żelaza w odpływie na poziomie od 0,2 do 2,2 mg $Fe \cdot L^{-1}$ przy gęstości prądu 11,42 $mA \cdot cm^{-2}$. W badaniach wykorzystano przepływowe ogniwo elektrokoagulacyjne o natężeniu przepływu 350 $L \cdot h^{-1}$.

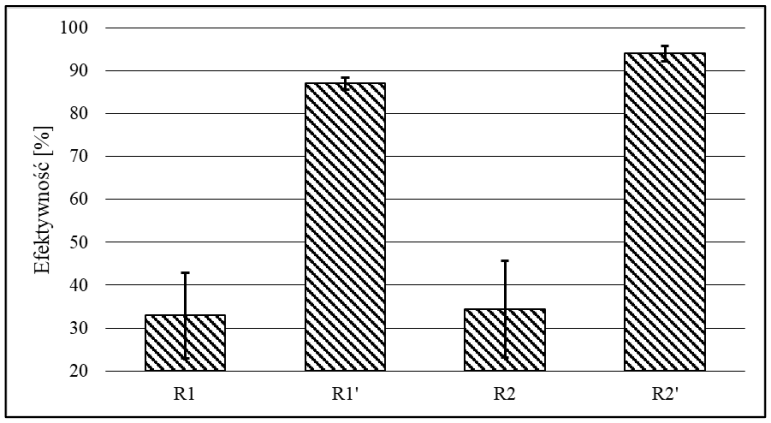
6.4. Określenie wpływu kolejności zastosowanych procesów na efektywność usuwania związków azotu i fosforu ze ścieków szklarniowych

Etap III miał na celu określenie wpływu kolejności zastosowanych procesów biologicznych i elektrochemicznych na efektywność usuwania związków azotu i fosforu, a także wykorzystanie substratu organicznego. W etapie IIIa w pierwszej części cyklu ścieki poddano działaniu stałego prądu elektrycznego w reaktorze elektrochemicznym, następnie zostały przeniesione do reaktora biologicznego, gdzie był dawkowany substrat organiczny w celu wspomagania procesów biologicznych. W etapie IIIb kolejność procesów zastosowanych w etapie IIIa została odwrócona. W pierwszej części cyklu poddawano ścieki działaniom procesów biologicznych wspomaganych zewnętrznym źródłem węgla. Następnie ścieki były

przenoszone do reaktorów, w których prowadzono procesy elektrochemiczne dzięki oddziaływaniu stałego prądu elektrycznego.

6.4.1. Wykorzystanie związków organicznych

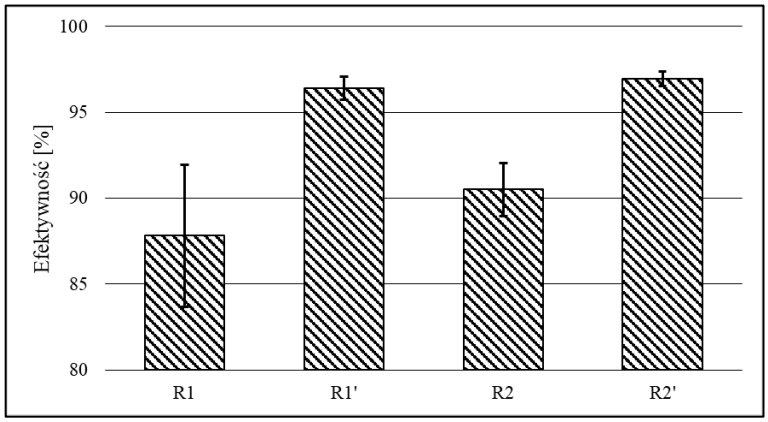
Stężenie związków organicznych w ściekach po dodaniu substratu organicznego wynosiło średnio 1113,9±65,9 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 1135,2±65,9 mg $C \cdot L^{-1}$ odpowiednio, gdy zastosowano octan sodu (R1´) i kwas octowy (R2´). Wzrost stężenia związków organicznych w tym etapie badań w porównaniu z poprzednimi etapami wynikał z wyższego stężenia azotu ogólnego w ściekach dopływających i konieczności utrzymania w oczyszczanych ściekach stosunku C/N 1,5. Sprawność wykorzystania związków organicznych uzyskana w etapie IIIa została przedstawiona na rysunku 26. W przypadku reaktorów R1 i R2 zostały usunięte związki organiczne, które były zawarte w ściekach doprowadzanych do reaktorów przed dodaniem substratu organicznego. Stężenie inertnych związków organicznych przed dodaniem substratu wynosiło średnio 14,8±2,2 mg $C \cdot L^{-1}$, a efektywność ich usuwania wynosiła 32,9±10,0% oraz 34,4±11,2%, odpowiednio w R1 i R2. W drugiej części cyklu, po dodaniu zewnętrznego źródła węgla, uzyskano 87,0±1,5% oraz 93,9±1,9% efektywność wykorzystania substratu organicznego odpowiednio przy zastosowaniu octanu sodu i kwasu octowego. Koncentracja związków organicznych w ściekach oczyszczonych po procesie oczyszczania biologicznego wynosiła 145,1±16,3 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 68,7±21,1 mg $C \cdot L^{-1}$.



Rysunek 26 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIIa

Rysunek 27 przedstawia sprawność wykorzystania związków organicznych po zmianie kolejności procesów w etapie IIIb. Sprawność w reaktorze R1 i R2 podczas przeprowadzania biologicznego oczyszczania wynosiła odpowiednio 87,8±4,1% oraz 90,5±1,5%. Stężenie związków organicznych po procesie biologicznego oczyszczania wynosiło 138,4±46,8 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 105,0±19,5 mg $C \cdot L^{-1}$ odpowiednio przy zastosowaniu octanu sodu i kwasu octowego. Następnie w trakcie oczyszczania elektrochemicznego sprawność dla całego

cyklu wzrosła do wartości 96,3±0,5% oraz 97,0±0,5% odpowiednio w R1´ oraz R2´. Końcowe stężenie związków organicznych wynosiło (R1´) 40,7±7,6 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 34,2±5,1 mg $C \cdot L^{-1}$ (R2´). Były one niższe niż w etapie IIIa (odpowiednio 145,1±16,3 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 68,7±21,1 mg $C \cdot L^{-1}$) co świadczy o pełniejszym wykorzystaniu i usunięciu związków organicznych w układzie reaktorów biologicznego i elektrochemicznego.



Rysunek 27 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIIb

Analiza statystyczna wykazała, że prąd elektryczny nie wpływa istotnie statystycznie na stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych (reaktory R1 i R2) - etap IIIa. Natomiast rodzaj zewnętrznego źródła węgla w drugiej części cyklu wpływał istotnie na ilość związków organicznych w ściekach oczyszczonych.

W etapie IIIb prowadzenie w pierwszej części cyklu procesów biologicznych, a następnie elektrochemicznych w drugiej części cyklu nie wpływało istotnie statystycznie na zawartość związków organicznych w ściekach oczyszczonych.

W przypadku zastosowania octanu sodu i kwasu octowego kolejność prowadzenia procesów istotnie statystycznie wpływa na ilość związków organicznych w ściekach oczyszczonych (α=0,05).

Szybkość wykorzystania związków organicznych uzyskana w etapie IIIa i IIIb została przedstawiona w tabeli 12 A. Szybkość usuwania związków organicznych zawartych w ściekach dopływających przed dodaniem substratu wynosiła w etapie IIIa 0,89 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R1) oraz 0,99 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (R2). Następnie po dodaniu substratu organicznego w drugiej części cyklu szybkość wykorzystania substratu organicznego wynosiła odpowiednio 381,07 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ dla wariantu z octanem sodu (R1') i 465,61 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ w wariancie z kwasem octowym (R2').

Tabela 12 Parametry kinetyczne wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie III-(k-stała szybkości-[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania-[$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$]-, R^2-współczynnik determinacji

Numer reaktora		A			B			C		
		k	r	R^2	k	r	R^2	k	r	R^2
Etap IIIa	R1	0,181	0,89	0,958	0,196	4,66	0,97	0,908	65,47	0,998
	R1'	0,394	381,07	0,999	0,349	239,34	0,998	0,643	9,27	0,999
	R2	0,19	0,99	0,973	0,213	4,48	0,986	0,890	63,55	0,998
	R2'	0,436	465,61	0,999	0,253	162,13	0,992	0,232	3,74	0,984
Etap IIIb	R1	0,584	569,93	1,000	0,434	249,92	0,998	0,682	58,27	0,999
	R1'	0,445	43,50	1,000	0,199	15,45	0,962	0,286	0,75	0,995
	R2	0,49	505,9	0,997	0,267	156,13	0,995	0,434	36,45	0,999
	R2'	0,234	16,75	0,992	0,234	10,07	0,976	0,335	0,87	0,998

W etapie IIIb szybkość wykorzystania związków organicznych w pierwszej części cyklu wynosiła 569,93 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 505,93 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ odpowiednio w R1 i R2. Następnie w reaktorach elektrochemicznych szybkość zmalała do wartości 43,50 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 16,75 mg $C \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ odpowiednio dla wariantu z zastosowaniem octanu sodu i kwasu octowego.

W pierwszej części cyklu etapu IIIa (R1 i R2) zostały usunięte intertne związki organiczne zawarte w ściekach dopływających do reaktora. Następnie ścieki z reaktorów elektrochemicznych były przenoszone do rektorów biologicznych, w których dodawano substrat organiczny. Zewnętrzne źródło węgla w postaci octanu sodu (R1´) i kwasu octowego (R2´) w dawce C/N 1,5 umożliwiało rozwój struktury mikrobiologicznej do przeprowadzenia denitryfikacji heterotroficznej.

W etapie IIIb w pierwszych 12 h cyklu związki organiczne były wykorzystywane przez mikroorganizmy na denitryfikację heterotroficzną. W drugiej części cyklu, po przeniesieniu do reaktora z przepływem prądu elektrycznego, ilość substratu organicznego była nadal wystarczająca dla rozwoju błony biologicznej i prawdopodobnie wspomagała denitryfikację heterotroficzną. Dodatkowo część związków organicznych mogła być utleniona w wyniku przepływu prądu elektrycznego podobnie jak w etapie IIb -rozdział 6.3.1 [187]. Uzyskane wyniki końcowej koncentracji związków organicznych pozwalają stwierdzić, że dostarczenie prądu w drugiej części cyklu pozwala zwiększyć efektywność wykorzystania substratu organicznego.

Podobnie jak w poprzednich etapach widoczne jest większe wykorzystanie związków organicznych w reaktorze, w którym zastosowano kwas octowy, co jest prawdopodobnie wynikiem wyższego zapotrzebowania mikroorganizmów na substrat w postaci kwasu niż, gdy

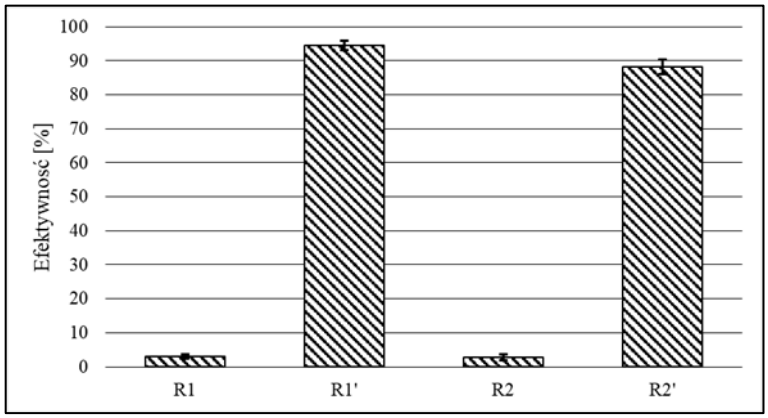
jest on wprowadzany jako sól (octan sodu) na co wskazywano w rozdziałach 6.1.1, 6.2.1 oraz 6.3.1 [81].

Sprawność wykorzystania octanu sodu w etapie IIIa była średnio o 10% niższa niż uzyskane w etapie IIb (reaktory R1-R3). Natomiast sprawność wykorzystania octanu sodu w etapie IIIb jest na zbliżonym poziomie, które uzyskano w etapie IIb w reaktorach R1-R3.

Uzyskane sprawności wykorzystania substratów organicznych w etapie IIIb w wariancie z kwasem octowym są na zbliżonym poziomie w porównaniu z wariantem z kwasem octowym w etapie IIb. Uzyskane sprawności wykorzystania kwasu octowego w etapie IIIa i IIIb są wyższe niż uzyskane w etapie IIb (reaktory R4-R6).

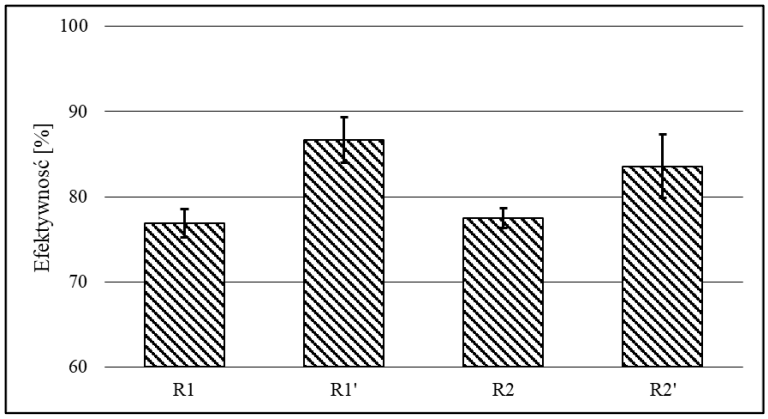
6.4.2. Usuwanie związków azotu

Ścieki doprowadzane do reaktora charakteryzowały się zawartością azotu ogólnego wynoszącą 749,8±9,6 mg $N \cdot L^{-1}$. Sprawność oczyszczania elektrochemicznego w etapie IIIa w pierwszej części cyklu (R1 i R2) oraz biologicznego w drugiej części cyklu (R1´ i R2´) została przedstawiona na rysunku 28. Sprawność usuwania elektrochemicznego była niewielka i wynosiła w R1 i R2 odpowiednio 3,0±0,7% oraz 2,8±0,7%. Następnie w części biologicznego oczyszczania sprawność usuwania azotu ogólnego wzrosła i wynosiła 94,5±1,3% (w R1´) oraz 88,1±2,1% (w R2´) dla całego cyklu. Średnia zawartość azotu ogólnego ze względu na zastosowanie identycznej gęstości prądu (1,2 $A \cdot m^{-2}$) w reaktorach była na zbliżonym poziomie i wynosiła odpowiednio 727,1±5,0 mg $N \cdot L^{-1}$ w R1 oraz 728,9±5,3 mg $N \cdot L^{-1}$ w R2. Po procesie biologicznego oczyszczania odnotowano stężenie azotu ogólnego wynoszące 41,3±10,0 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 89,1±15,9 mg $N \cdot L^{-1}$ odpowiednio przy zastosowaniu octanu sodu i kwasu octowego.



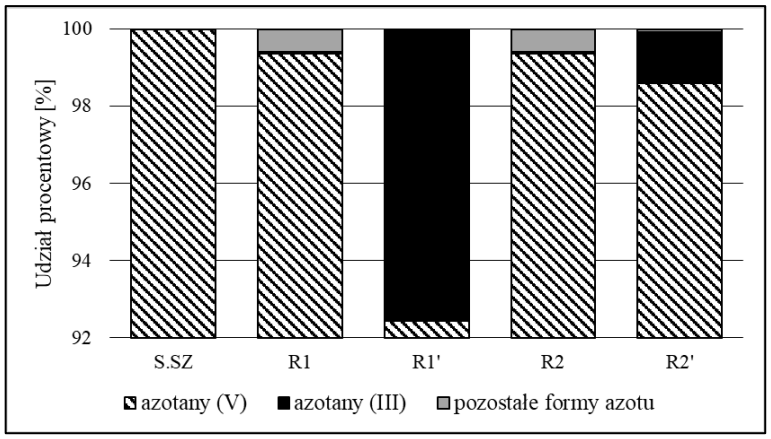
Rysunek 28 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIIa

Sprawność usuwania azotu ogólnego została przedstawiona na rysunku 29. Efektywność usuwania azotu ogólnego w trakcie biologicznego oczyszczania w R1 i R2 wynosiła odpowiednio 76,9±1,7% oraz 77,5±1,2%, co odpowiadało stężeniu azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych 174,6±12,5 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 168,8±8,2 mg $N \cdot L^{-1}$. Następnie w wyniku oczyszczania w części cyklu z oddziaływaniem prądu elektrycznego sprawność usuwania azotu ogólnego wzrosła do wartości 86,7±2,7% i 83,6±3,7% dla całego cyklu, odpowiednio w R1´ i R2´. Zawartość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych po drugiej części cyklu wynosiła 96,7±20,1 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 126,8±27,3 mg $N \cdot L^{-1}$ odpowiednio w reaktorze z octanem sodu i kwasem octowym. Stężenie azotu ogólnego było więc wyższe, dla obu źródeł węgla, niż w etapie IIIa – odpowiednio 41,3±10,0 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz 89,1±15,9 mg $N \cdot L^{-1}$.



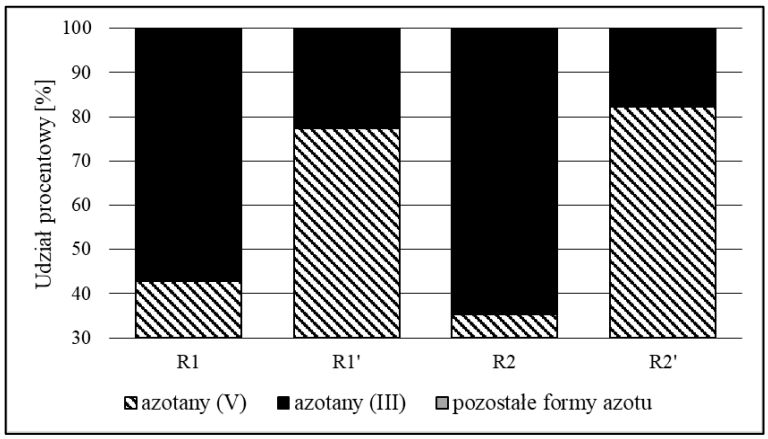
Rysunek 29 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIIb

Procentowy udział form azotu występujących w ściekach dopływających i oczyszczonych w etapie IIIa został przedstawiony na rysunku 30. W każdym z reaktorów główną formą azotu występującą w ściekach był azot azotanowy(V). W przypadku oczyszczania elektrochemicznego w R1 i R2 jego procentowy udział wynosił odpowiednio 99,36% oraz 99,37%. Procentowy udział azotu azotanowego(III) i pozostałych form azotu wynosił odpowiednio 0,05% oraz 0,59%. Oczyszczanie biologiczne w R1´ powodowało spadek procentowego udziału azotu azotanowego(V) w ściekach oczyszczonych, który wyniósł 92,44%, natomiast udział azotu azotanowego(III) wyniósł 7,56%. Pozostałe formy azotu występujące w tym reaktorze stanowiły 0,006%. W reaktorze z kwasem octowym procentowy udział azotu azotanowego(V) stanowił 98,60%, azot azotanowy(III) 1,32%, a pozostałe formy azotu 0,10%.



Rysunek 30 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w oczyszczonych (R1-R2´) w etapie IIIa (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora)

Udział procentowy form azotu występujących w ściekach oczyszczonych w etapie IIIb został przedstawiony na rysunku 31. W trakcie oczyszczania biologicznego przeważającą formą azotu był azot azotanowy(III). Jego udział wynosił 57,21% oraz 64,59%, odpowiednio w R1 i R2. Następnie w wyniku oczyszczania elektrochemicznego jego udział zmniejszył się do wartości 22,64% (R1´) oraz 17,42% (R2´). Udział azotu azotanowego(III) wynosił w części biologicznej 42,78% (octan sodu) oraz 35,40% (kwas octowy). Po zastosowaniu prądu elektrycznego jego udział zwiększył się do wartości 77,34% oraz 82,17% odpowiednio w R1´ oraz R2´. Zawartość pozostałych form azotu w każdym reaktorze wynosiła poniżej 0,50%.



Rysunek 31 Procentowy udział form azotu w ściekach w oczyszczonych(R1-R2´) w etapie IIIb

Wykonana analiza statystyczna wykazała, że zastosowanie procesów elektrochemicznych w pierwszej części cyklu w etapie IIIa nie wpływa statystycznie istotnie na ilość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Jednocześnie rodzaj źródła węgla w drugiej części cyklu istotnie wpływał na ilość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych.

Analiza statystyczna etapu IIIb nie wykazała statystycznie istotnego wpływu zastosowanego źródła węgla organicznego w części biologicznej na ilość azotu ogólnego w

ściekach oczyszczonych. Natomiast zastosowanie procesów elektrochemicznych w drugiej części cyklu wpłynęło istotnie statystycznie na ilość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Należy podkreślić, że w przypadku zastosowania zewnętrznego źródła węgla organicznego na początku oczyszczania (etap IIIb) związki organiczne były dostępne również w czasie oddziaływania prądu elektrycznego. Dzięki temu czas trwania procesów heterotroficznych mógł być dwa razy dłuższy niż w etapie IIIa. Z tego względu kolejność zastosowanych procesów w etapie IIIa i IIIb istotnie wpływała na ilość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych (α=0,05).

Szybkość usuwania związków azotu ogólnego w etapie IIIa i IIIb została przedstawiona w tabeli 12 B. Procesy elektrochemiczne w R1 i R2 w etapie IIIa charakteryzowały się niewielkimi szybkościami usuwania azotu ogólnego i wynosiły one odpowiednio 4,66 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 4,48 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. W wyniku dodania substratu organicznego w drugiej części cyklu szybkość biologicznego usuwania azotu ogólnego wzrosła i wynosiła 239,34 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 162,13 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, odpowiednio w R1′ i R2′.

Zmiana kolejności procesów w etapie IIIb pozwoliła na uzyskanie szybkości usuwania azotu ogólnego 249,92 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (octan sodu) oraz 156,13 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (kwas octowy), w trakcie prowadzenia procesów biologicznych. Następnie zastosowanie procesów elektrochemicznych pozwoliło na uzyskanie szybkości usuwania azotu ogólnego 15,45 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 10,07 mg $N \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, odpowiednio w R1′ oraz R2′.

W etapie IIIa w pierwszej części cyklu usuwanie było wynikiem tylko procesów elektrochemicznych. Wzrost efektywności usuwania azotu w drugiej części cyklu był wynikiem denitryfikacji heterotroficznej, dzięki dostarczeniu substratów organicznych.

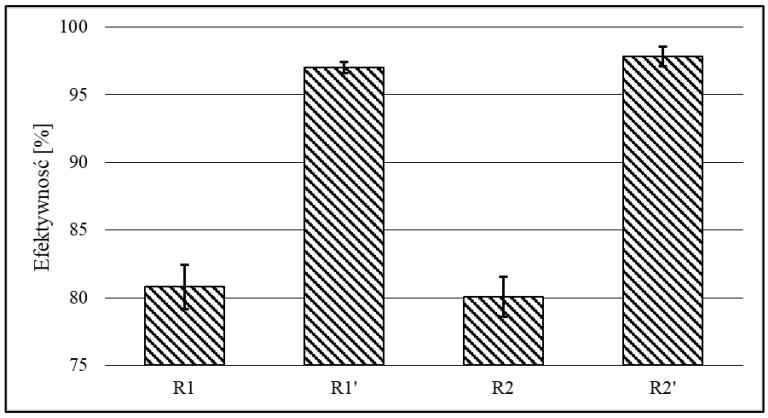
W etapie IIIb w pierwszej części cyklu usuwanie azotu w obu reaktorach odbywało się w wyniku denitryfikacji heterotroficznej. Następnie w wyniku przeniesienia do reaktorów z przepływem prądu elektrycznego prawdopodobnie za usuwanie azotu były odpowiedzialne synergicznie przebiegające procesy denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej oraz elektrochemiczna redukcja azotanów. W tym etapie również zaobserwowano wzrost udziału azotu azotanowego(III) oraz uzyskanie mniejszej sprawności usuwania azotu ogólnego w porównaniu z etapem IIIa. Wzrost azotanów(III) w drugiej części cyklu może wskazywać na utlenienie części związków organicznych w wyniku przede wszystkim procesów elektrochemicznych a nie przez mikroorganizmy.

Zhai i in. [200] donoszą, że prowadzenie jednocześnie denitryfikacji autotroficznej i heterotroficznej pozwala na zwiększenie końcowej efektywności usuwania azotu. Lin i in. [192] również wskazują, że prowadzenie tych procesów w jednym reaktorze pozwala na zwiększenie efektywności denitryfikacji. Oczyszczając ścieki syntetyczne o stosunku ChZT/N 2 oraz początkowej koncentracji azotu azotanowego(V) wynoszącej 30 mg $N \cdot L^{-1}$, wykazali wzrost efektywności usuwania azotu w zakresie natężenia prądu 10-40 mA. W przedstawionym zakresie natężenia prądu sprawność usuwania azotanów(V) wzrosła z 70% do 90%. Mielcarek i in. [64] wykazali z kolei, że rozdzielenie procesów biologicznych i elektrochemicznych powoduje spadek efektywności usuwania azotu ogólnego o 10,8%. W badaniach oczyszczano ścieki szklarniowe z wykorzystaniem przemiennego prądu elektrycznego o gęstości 8,8 $A \cdot m^{-2}$, a zewnętrzne źródło węgla stanowił octan sodu w dawce C/N 1.

Uzyskane sprawności usuwania azotu ogólnego w etapie IIIa są wyższe niż uzyskane w etapie IIb, zarówno w wariancie z kwasem octowym jak i octanem sodu. W etapie IIIb uzyskana efektywność usuwania azotu ogólnego była wyższa, gdy zastosowano kwas octowy w porównaniu ze sprawnościami uzyskanymi w reaktorach R4-R6 w etapie IIb. Sprawność w przypadku kwasu octowego w etapie IIIb była wyższa od uzyskanej w R1 i niższa od otrzymanych w R2 i R3 (etap IIb).

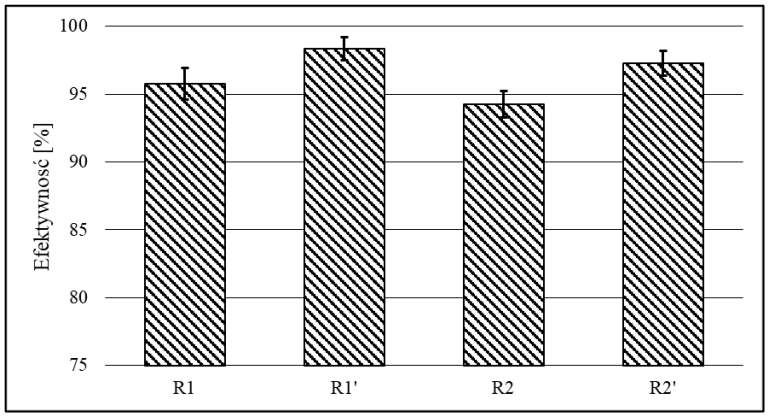
6.4.3. Usuwanie związków fosforu

Stężenie fosforu ogólnego w ściekach dopływających w etapie IIIa i IIIb wynosiło 89,2±6,7 mg $P \cdot L^{-1}$. Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIIa została przedstawiona na rysunku 32. W etapie IIIa w trakcie oczyszczania elektrochemicznego uzyskano sprawność usuwania wynoszącą 80,8±1,6% w R1 oraz 80,1±1,5% w R2. Następnie w wyniku przeprowadzenia procesów biologicznych w drugiej części cyklu zwiększono sprawność o 16,2±1,3% oraz 17,8±1,5% odpowiednio w R1′ i R2′. Zawartość fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w reaktorach elektrochemicznych wynosiła 17,1±1,5 mg $P \cdot L^{-1}$ (R1) oraz 17,8±2,0 mg $P \cdot L^{-1}$ (R2). Natomiast po oczyszczaniu biologicznym zawartość fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych zmalała do wartości 2,7±0,4 mg $P \cdot L^{-1}$ oraz 2,0±0,7 mg $P \cdot L^{-1}$ odpowiednio w wyniku zastosowania octanu sodu i kwasu octowego.



Rysunek 32 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIIa

Efektywność usuwania fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie IIIb została przedstawiona na rysunku 33. W biologicznej części cyklu sprawność usuwania wynosiła 95,7±1,2% (octan sodu) oraz 94,3±1,0% (kwas octowy). Następnie w wyniku dostarczenia prądu elektrycznego nastąpił wzrost efektywności o 2,6±0,8% oraz 3,0±0,5%, odpowiednio dla R1´ oraz R2´. Koncentracja fosforu po etapie biologicznym wynosiła 3,8±1,0 mg $P \cdot L^{-1}$ w R1 oraz 5,1±0,9 mg $P \cdot L^{-1}$ w R2. Natomiast w wyniku przeprowadzenia dodatkowo procesów elektrochemicznych koncentracja fosforu ogólnego na koniec 24 h oczyszczania wynosiła 1,5±0,4 mg $P \cdot L^{-1}$ oraz 2,5±0,8 mg $P \cdot L^{-1}$.



Rysunek 33 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIIb

Oczyszczanie elektrochemiczne w etapie IIIa ze względu na prowadzenie tych samych procesów oczyszczania w badanych reaktorach nie wpływało istotnie statystycznie na zawartość fosforu ogólnego w ściekach. Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w zawartości fosforu ogólnego w zależności od rodzaju zastosowanego substratu organicznego w R1´ i R2´ po stopniu biologicznym.

W etapie IIIb stwierdzono istotne statystycznie różnice w stężeniu fosforu ogólnego w ściekach zarówno po pierwszym stopniu biologicznym jak i po drugim elektrochemicznym.

Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ kolejności procesów na ilość fosforu w ściekach oczyszczonych, gdy jako substrat stosowany był octan sodu, natomiast w przypadku zastosowania kwasu octowego wykazano brak istotnych różnic (α=0,05).

Szybkość usuwania fosforu ogólnego w etapie IIIa i IIIb została przedstawiona w tabeli 12 C. W wyniku oczyszczania elektrochemicznego uzyskano zbliżone szybkości usuwania fosforu ogólnego, które wynosiły 65,47 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ oraz 63,55 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$, odpowiednio w R1 i R2. Następnie w drugiej części cyklu, w wyniku procesów biologicznych, uzyskano szybkości usuwania fosforu ogólnego wynoszące 9,27 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (octan sodu) oraz 3,74 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (kwas octowy). W etapie IIIb największą szybkość uzyskano w wyniku biologicznego oczyszczania z zastosowaniem octanu sodu jako substratu organicznego (58,27 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$). Zastosowanie kwasu octowego podczas biologicznego oczyszczania pozwoliło na uzyskanie szybkość usuwania fosforu ogólnego wynoszącą 36,45 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$. Natomiast w trakcie oczyszczania w reaktorze elektrochemicznym uzyskano szybkość usuwania fosforu ogólnego wynoszącą jedynie 0,75 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (w R1′) oraz 0,87 mg $P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ (w R2′).

W etapie IIIa w pierwszej części cyklu usuwanie fosforu było wynikiem elektrokoagulacji. Niższa sprawność usuwania fosforu ogólnego w tej części cyklu w porównaniu z etapem I (sprawność wynosiła 88,4±3,0% przy gęstości prądu 1,2 $A \cdot m^{-2}$) mimo zbliżonej koncentracji początkowej fosforu może wynikać z krótszego czasu elektrokoagulacji. Czas przepływu prądu przez reaktor w etapie IIIa był o 12 h krótszy. Po przeniesieniu zawartości reaktorów do części biologicznej, dalszy spadek zawartości fosforu spowodowany był najprawdopodobniej wzrostem odczynu oczyszczanych ścieków i strącaniem fosforu z jonami wapnia i magnezu. Odczyn wynosił odpowiednio 9,40 (R1′) oraz 8,80 (R2′) - rysunek 34 A [72].

W etapie IIIb w pierwszej części cyklu fosfor ogólny, podobnie jak w drugiej części cyklu w etapie IIIa, usunięty był w wyniku wytrącania się z jonami wapnia i magnezu. Po przeniesieniu do reaktora elektrochemicznego dalszy spadek zawartości fosforu był wynikiem elektrokoagulacji. Warto zaznaczyć, że w wyniku przepływu prądu elektrycznego nastąpiło obniżenie odczynu oczyszczanych ścieków (rys. 35 A), jednak w dalszym ciągu wynosił w obu reaktorach powyżej 8, co pozwala stwierdzić, że wytrącone osady w pierwszej części cyklu nie uległy rozpuszczeniu w wyniku spadku pH.

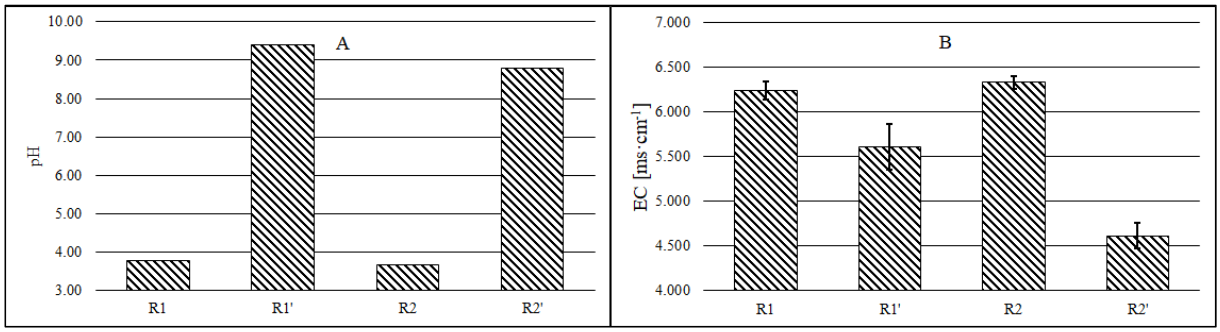
Uzyskany odczyn ścieków w drugiej części cyklu w etapie IIIa i w obu stopniach w etapie IIIb według Saxena i Bassi [16] oraz Jóźwiak i in. [72] wskazuje na wytrącanie się fosforu z jonami wapnia i magnezu.

Powyższe wyniki pozwalają stwierdzić, że rozdzielenie procesów pozwala na zwiększenie sprawności usuwania fosforu ogólnego, który nie został usunięty w pierwszej części cyklu. Podobne wnioski otrzymał w swojej pracy Mielcarek i in. [64]. W wyniku procesów biologicznych usunął 96,4% fosforu ogólnego, a następnie w wyniku zastosowania zmiennego prądu elektrycznego o gęstości 8,8 $A \cdot m^{-2}$ zwiększył sprawność o 3,4%. Końcowa zawartość fosforu w wyniku rozdzielenia procesów wynosiła 0,18±0,07 mg $P \cdot L^{-1}$ przy stężeniu 79,3±3,0 mg $P \cdot L^{-1}$ w ściekach dopływających.

Efektywność usuwania fosforu ogólnego w reaktorach z octanem sodu w etapie IIIa i IIIb była wyższa niż uzyskane w reaktorach R1-R3 w etapie IIb. Natomiast sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIIa i IIIb w reaktorach, gdzie zastosowano kwas octowy były na zbliżonym poziomie do otrzymanych w etapie IIb.

6.4.4. Odczyn, przewodność elektrolityczna i zawartość żelaza

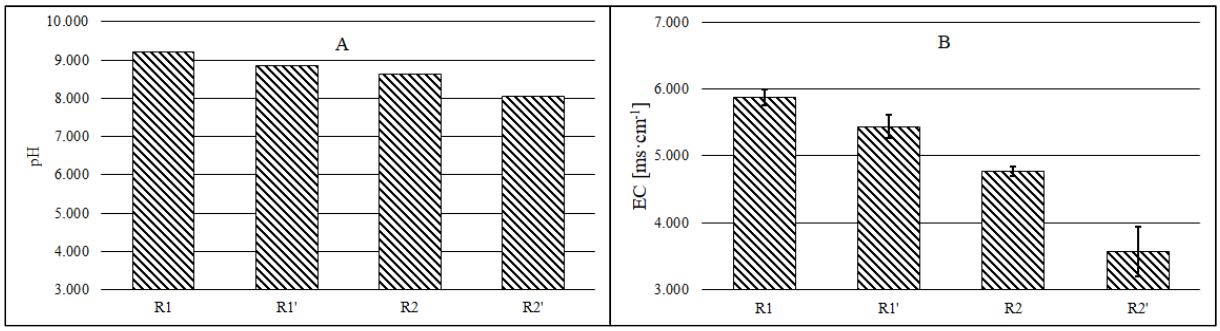
Odczyn i przewodność elektrolityczna ścieków doprowadzanych do reaktora w etapie IIIa i IIIb wynosiła odpowiednio 6,45 oraz 6,078±0,029 $mS \cdot cm^{-1}$. Odczyn ścieków oraz średnia przewodność elektrolityczna po oczyszczaniu elektrochemicznym i biologicznym w etapie IIIa zostały przedstawione na rysunku 34. Odczyn ścieków po procesie oczyszczania elektrochemicznego wynosił w R1 i R2, odpowiednio 3,77 oraz 3,67. Następnie po dodaniu substratu organicznego pH wzrastało do wartości 6,80 dla octanu sodu, natomiast odczyn po dodaniu kwasu octowego był zbliżony do odnotowanego po pierwszym stopniu oczyszczania i wynosił 3,67. Następnie w wyniku biologicznego oczyszczania w drugiej części cyklu pH wzrosło do 9,40 oraz 8,80 odpowiednio dla reaktora z octanem sodu i kwasem octowym.



Rysunek 34 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIIa

Przewodność elektrolityczna po stopniu elektrochemicznym nieznacznie wzrosła do wartości 6,240±0,098 mS·cm^{-1} w R1 oraz 6,330±0,072 mS·cm^{-1} w R2. Po dodaniu substratu organicznego (biologiczna cześć cyklu) przewodność elektrolityczna wynosiła 8,080±0,208 mS·cm^{-1} oraz 6,133±0,023 mS·cm^{-1} odpowiednio dla octanu sodu i kwasu octowego. Następnie w wyniku biologicznego oczyszczania przewodność elektrolityczna zmalała do wartości 5,610±0,0,255 mS·cm^{-1} oraz 4,613±0,142 mS·cm^{-1} odpowiednio dla reaktora z octanem sodu i kwasem octowym.

Odczyn oraz przewodność elektrolityczna ścieków oczyszczonych w etapie IIIb została przedstawiona na rysunku 35. Po dodaniu substratu organicznego do ścieków dopływających do reaktora odczyn wynosił 7,26 (reaktor z octanem sodu) oraz 4,12 (reaktor z kwasem octowym). Następnie po procesie oczyszczania biologicznego ścieków odczyn wynosił 9,22 oraz 8,63 odpowiednio w R1 i R2. W trakcie oczyszczania elektrochemicznego odczyn w obu reaktorach obniżył się do wartości 8,68 w R1´ oraz 8,04 w R2´.



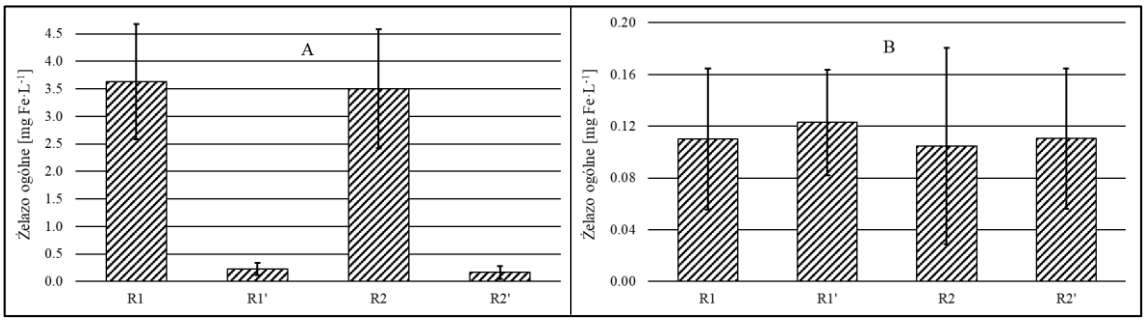
Rysunek 35 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIIb

Przewodność elektrolityczna ścieków po dodaniu octanu sodu i kwasu octowego wynosiła odpowiednio 7,320±0,042 mS·cm^{-1} oraz 6,005±0,010 mS·cm^{-1}. Przewodność elektrolityczna po procesie biologicznego oczyszczania spadła do wartości 5,877±0,117 mS·cm^{-1} oraz 4,773±0,074 mS·cm^{-1} odpowiednio w R1 i R2. Następnie w trakcie procesu elektrochemicznego oczyszczania przewodność dalej malała do wartości 5,440±0,170 mS·cm^{-1} oraz 3,570±0,368mS·cm^{-1} odpowiednio dla wariantu z octanem sodu i kwasem octowym.

Wzrost przewodności elektrolitycznej po oczyszczaniu elektrochemicznym w etapie IIIa prawdopodobnie wynika ze wzrostu koncentracji jonów żelaza w oczyszczanych ściekach-rysunek 36 A, co było wynikiem rozpuszczania się anody żelazowej. W wyniku oczyszczania ścieków przewodność elektrolityczna ścieków w wariancie z kwasem octowym była niższa, co wynika m.in. z wartości EC zastosowanych roztworów substratów organicznych w

etapie IIIa i IIIb (43,300 mS·cm^{-1} roztwór octanu sodu; 1,400 mS·cm^{-1} roztwór kwasu octowego) oraz efektywności denitryfikacji [19,64,197]. Przeniesienie zawartości reaktorów w etapie IIIb do stopnia elektrochemicznego (R1´ i R2´) powodowało dalsze wykorzystanie substratów organicznych i oczyszczanie ścieków a tym samym dalszy spadek przewodności elektrolitycznej.

Zawartość żelaza ogólnego w ściekach dopływających do reaktorów wynosiła 0,110±0,040 mg Fe·L^{-1}. Zmiana koncentracji żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych została przedstawiona na rysunku 36. W wyniku przepływu prądu elektrycznego przez elektrody w reaktorze R1 i R2 w etapie IIIa nastąpił wzrost stężenia żelaza ogólnego. Stężenie żelaza po etapie elektrochemicznym wynosiło 3,630±1,040 mg Fe·L^{-1} oraz 3,500±1,080 mg Fe·L^{-1} odpowiednio w R1 i R2. Następnie koncentracja żelaza ogólnego spadała do wartości 0,230±0,110 mg Fe·L^{-1} (R1´) oraz 0,160±0,120 mg Fe·L^{-1} (R2´).



Rysunek 36 Stężenie żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie IIIa-(A) i IIIb-(B)

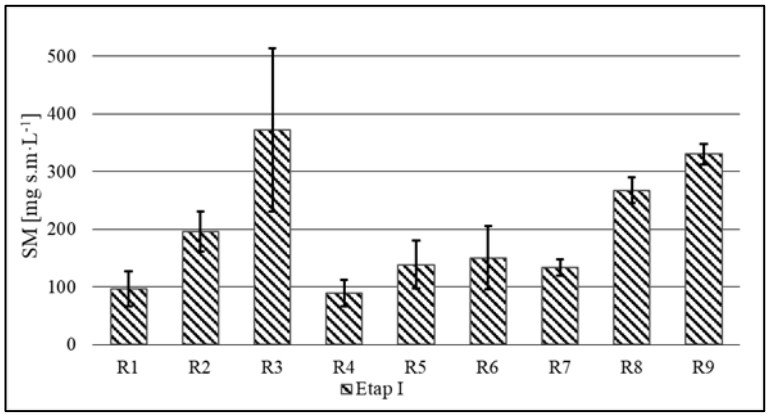
W etapie IIIb koncentracja żelaza ogólnego podczas oczyszczania biologicznego była zbliżona do wartości odnotowanej w ściekach dopływających. Stężenie w R1 i R2 wynosiło odpowiednio 0,110±0,060 mg Fe·L^{-1} oraz 0,110±0,080 mg Fe·L^{-1}. Następnie w etapie elektrochemicznym koncentracja wzrosła jedynie do wartości 0,120±0,040 mg Fe·L^{-1} (w R1´) oraz 0,11±0,050 mg Fe·L^{-1} (R2´).

Wzrost koncentracji żelaza w ściekach odpływających ze stopnia elektrochemicznego w etapie IIIa może wynikać ze zbyt krótkiego czasu reakcji, przez co nieprzereagowane jony żelaza pozostają w roztworze. W etapie I -rozdział 6.1.4, zastosowanie 24 h oddziaływania identycznej gęstości prądu nie wykazało wzrostu koncentracji żelaza. Dodatkowo według Hakizimana i in. [201] w roztworze o pH obojętnym i zasadowym, wodorotlenek żelaza(II) utleniany jest natychmiast do nierozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku żelaza(III), który przechodzi do osadów.

6.5. Charakterystyka osadów ściekowych

6.5.1. Ilość osadów w etapie I

W etapie I, wraz ze zwiększaniem dawki substratu organicznego (octanu sodu i kwasu octowego), następował wzrost ilości biomasy odprowadzanej z reaktorów, przy czym wyraźnie widoczny był wzrost w reaktorach z octanem sodu. Największą ilość błony biologicznej odprowadzanej z reaktorów biologicznych, wynoszącą 372,80±141,77 mg s.m·$L^{-1,}$ odnotowano w reaktorze R3. Natomiast najniższą ilość biomasy odprowadzano z reaktora R4 (89,40±22,50 mg s.m·L^{-1}). Ponadto reaktory biologiczne charakteryzowały się dużą nierównomiernością w ilości powstających osadów (rys. 37).

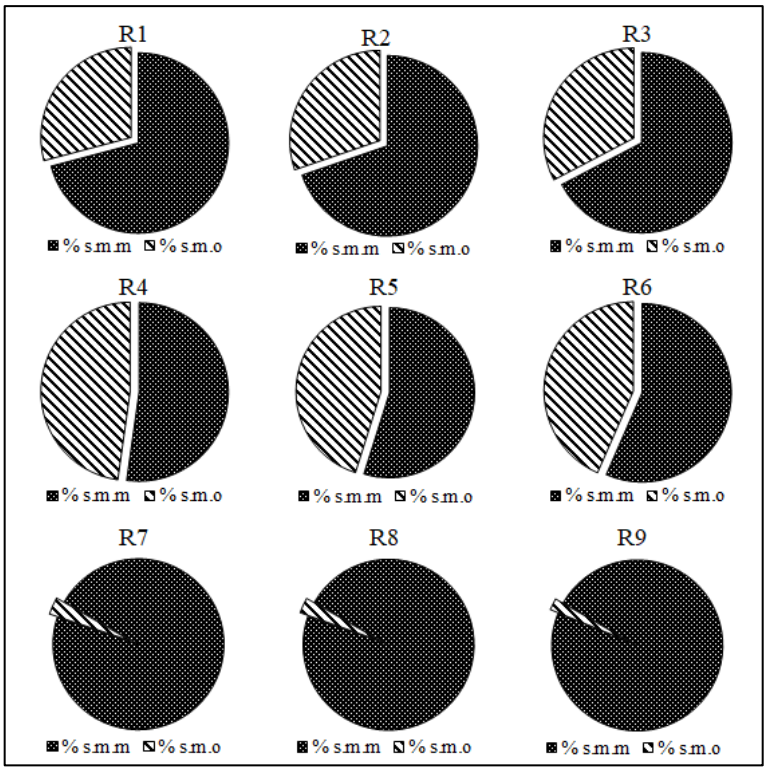


Rysunek 37 Ilość osadów (SM) odprowadzanych z reaktorów wraz ze ściekami oczyszczonymi w etapie I

Ilość osadu w reaktorach biologicznych rosła wraz ze wzrostem gęstości prądu od 133,60±14,60 mg s.m·L^{-1} w R7 do 330,60±17,70 mg s.m·L^{-1} w R9.

Średni procentowy udział suchej masy organicznej i suchej masy mineralnej został przedstawiony na rysunku 38. Reaktory, w których zastosowano kwas octowy, charakteryzowały się większym udziałem masy organicznej, która zwiększała się wraz ze spadkiem dawki związków organicznych i wynosiła od 43,4% (R6) do 47,8% (R3). Odwrotną tendencję zaobserwowano w wariancie z octanem sodu. Procentowy udział suchej masy organicznej wynosił od 29,1% do 32,7%, odpowiednio w R1 i R3.

W reaktorach elektrochemicznych frakcja mineralna osadu stanowiła od 97,8% do 96,7%, odpowiednio w R9 oraz R7. Największy udział frakcji organicznej zanotowano w R7 i wynosił on 3,3%.



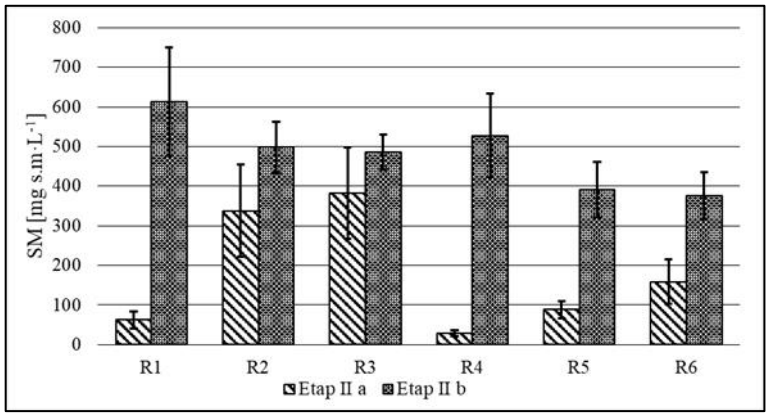
Rysunek 38 Procentowy udział suchej masy mineralnej (s.m.m) i organicznej (s.m.o) w osadach w etapie I

6.5.2. Ilość osadów w etapie II

Ilość powstających osadów w etapie IIa i IIb została przedstawiona na rysunku 39. Największą ilość osadów podczas badań nad metodą dozowania substratu organicznego do reaktorów biologicznych zanotowano, gdy 100% dawki substratu organicznego było dozowane na początku cyklu. W wariancie z zastosowaniem octanu sodu (R3) ilość produkowanego osadu wynosiła 387,36±115,70 mg s.m·L^{-1}, natomiast w wariancie z kwasem octowym (R6) 158,87±55,84 mg s.m·L^{-1}. Równomierne dozowanie substratu organicznego przyczyniało się do powstawania najmniejszej ilości osadów, która wynosiła 62,60±21,60 mg s.m·L^{-1} oraz 29,19±7,50 mg s.m·L^{-1} odpowiednio w R1 i R4. Warto zaznaczyć, że podobnie jak w etapie I mniejsza ilość osadów powstawała w reaktorach biologicznych, w których zastosowano kwas octowy. Mała ilość osadów z reaktorów z równomiernym dozowaniem substratu może wynikać z ich wykorzystania w procesie denitryfikacji i w procesach przyrostu błony biologicznej. Jednorazowe dozowanie substratu zapewnia nagły wzrost dostępnego węgla organicznego, który może być wykorzystany do wzrostu przez mikroorganizmy. W miarę jego wyczerpywania część błony jest pozbawiona odpowiedniej ilości substratu organicznego i ulega procesom obumierania i „złuszczania". Prawdopodobnie równomierne dozowanie substratu organicznego przez cały cykl i stały ładunek węgla organicznego jaki był dostępny dla mikroorganizmów,

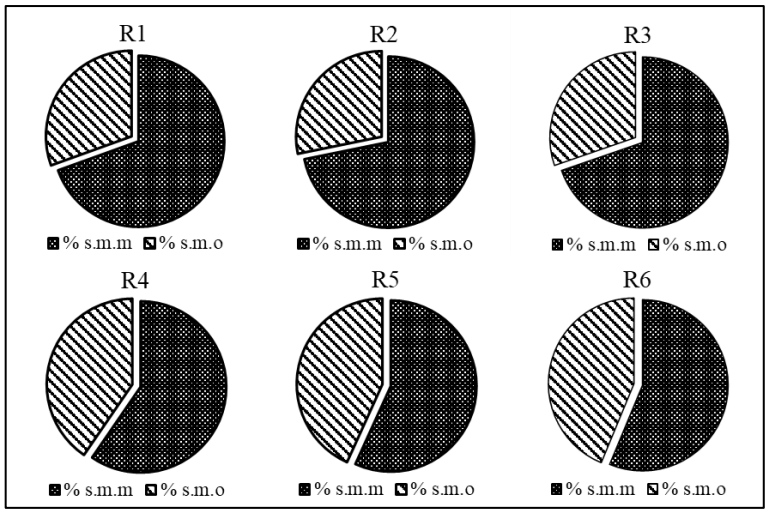
zapewniał minimalny i równomierny przyrost biomasy. Tym samym ilość biomasy nadmiernej odprowadzanej z reaktora z takim sposobem dozowania mogła być najniższa.

W etapie IIb doprowadzanie prądu elektrycznego do reaktorów bio-elektrochemicznych spowodowało wzrost produkcji osadów w wyniku roztwarzania się elektrody żelazowej. Przepływ prądu elektrycznego przez 24 h powodował najwyższą produkcję osadów, która wynosiła 612,70±137,19 mg s.m·L^{-1} (R1-octan sodu) oraz 527,63±105,37 mg s.m·L^{-1}.(R4-kwas octowy) Niższą ilość powstających osadów odnotowano przy 12 h oddziaływaniu prądu elektrycznego, przy czym ilość osadów w wariancie z zastosowaniem kwasu octowego (R6) była niższa w porównaniu z wariantem z octanem sodu (R3; -rysunek 39).



Rysunek 39 Ilość osadów (SM) odprowadzanych z reaktorów wraz z oczyszczonymi ściekami w etapie IIa i IIb

Procentowy udział frakcji organicznej i mineralnej w osadach powstających w reaktorach biologicznych podczas etapu IIa został przedstawiony na rysunku 40.

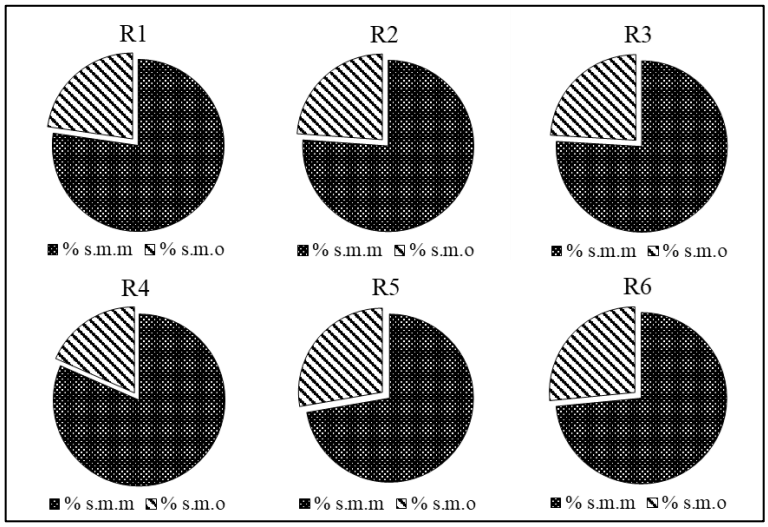


Rysunek 40 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIa

Większą ilością suchej masy organicznej charakteryzowały się osady powstające w wyniku zastosowania kwasu octowego. Zawartość frakcji organicznej w R4 wynosiła 40,4%, natomiast w R5 i R6 była na podobnym poziomie i wynosiła odpowiednio 43,2% oraz 43,7%.

W reaktorach z octanem sodu w R2 odnotowano 28,2% suchej masy organicznej w osadzie. W R1 i R3 ilość frakcji organicznej w osadzie wynosiła odpowiednio 30,5% oraz 30,3%.

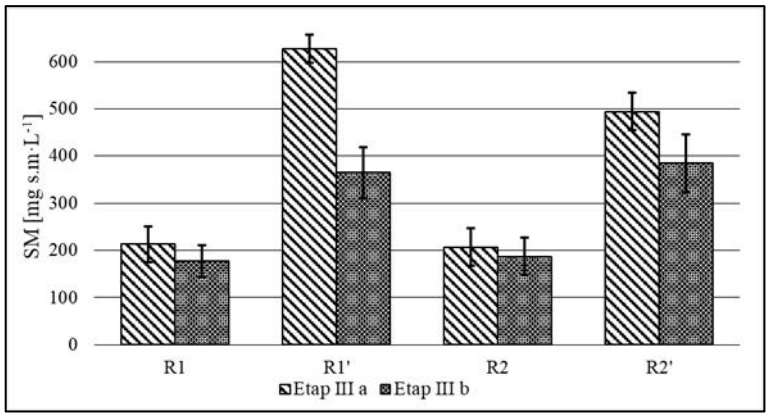
Zmniejszenie procentowego udziału frakcji organicznej w osadach powstających w reaktorach bio-elektrochemicznych podczas etapu IIb (rys. 41) nastąpiło prawdopodobnie w wyniku zwiększenia udziału osadów chemicznych tworzących się z roztwarzania elektrod oraz elektrokoagulacji zanieczyszczeń. Zawartość frakcji organicznej w R4 była najmniejsza i wynosiła 18,5%. W reaktorach z octanem sodu w R2 i R3 odnotowano zbliżone wartości suchej masy organicznej wynoszące odpowiednio 24,0% oraz 24,1%. W reaktorze R1 ilość materii organicznej w osadzie wynosiła 22,7%.



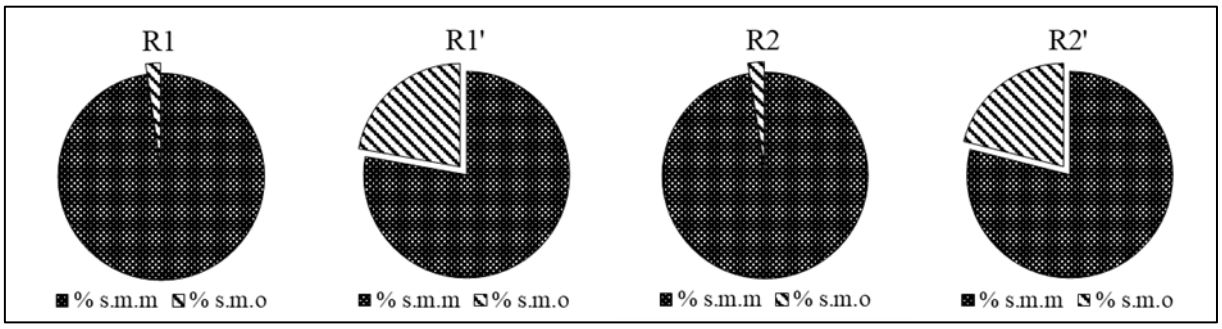
Rysunek 41 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIb

6.5.3. Ilość osadów w etapie III

Ilość osadów w etapie IIIa i IIIb została przedstawiona na rysunku 42. W etapie IIIa w reaktorze R1 i R2 identyczne warunki prowadzenia procesów elektrochemicznych powodowały powstawanie osadów na zbliżonym poziomie, odpowiednio 212,94±37,87 mg s.m·L^{-1} oraz 206,65±39,61 mg s.m·L^{-1}. Następnie, w wyniku przeniesienia zawartości do reaktora biologicznego, następował wzrost produkcji osadów, których łączna ilość po procesie elektrochemicznym i biologicznym wynosiła 627,45±30,09 mg s.m·L^{-1} oraz 494,14±40,16 mg s.m·L^{-1}, odpowiednio w R1´ oraz R2´. Wysoka ilość powstających osadów w trakcie procesów biologicznych może wynikać z nagłej zmiany pH i „złuszczania" biomasy, gdyż ścieki po etapie elektrochemicznym charakteryzowały się odczynem na poziomie 3,0. Zawartość suchej masy organicznej po procesie elektrochemicznym była na zbliżonym poziomie i wynosiła 2,3% oraz 2,6% odpowiednio w R1 i R2 (rys. 43). Następnie w wyniku przeprowadzenia procesów biologicznych udział masy organicznej uległ zwiększeniu do poziomu 22,2% (R1´) oraz 21,1% (R2´).

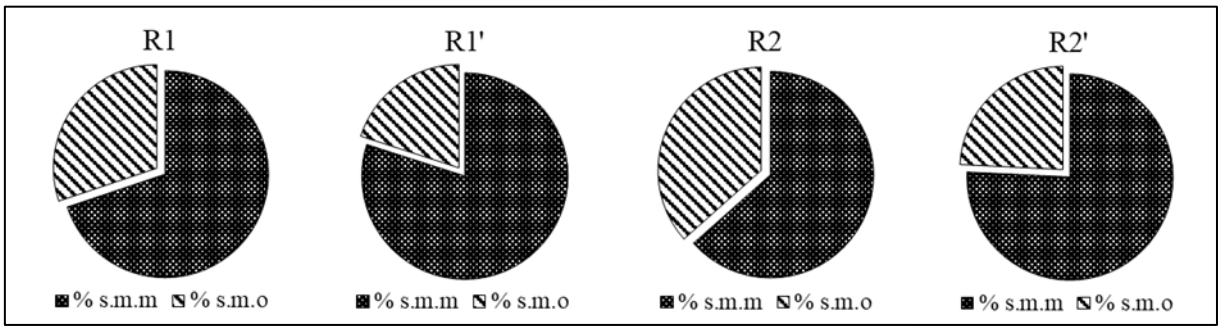


Rysunek 42 Ilość osadów (SM) odprowadzanych z reaktorów wraz z oczyszczonymi ściekami w etapie IIIa i IIIb



Rysunek 43 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIIa

Ilość powstających osadów w reaktorach biologicznych w etapie IIIb (rys. 42) wynosiła odpowiednio 177,36±33,47 mg s.m·L^{-1} (R1) oraz 143,40±26,00 mg s.m·L^{-1} (R2). Następnie w części elektrochemicznej w wyniku roztwarzania elektrod oraz elektrokoagulacji zanieczyszczeń następował dalszy wzrost ilości osadów, głównie mineralnych. Ilość osadów po procesie biologicznym i elektrochemicznym wynosiła 364,75±54,67 mg s.m·L^{-1} oraz 334,63±33,78 mg s.m·L^{-1} odpowiednio w R1′ i R2′. Udział frakcji organicznej po procesie elektrochemicznym wynosił odpowiednio 30,2% oraz 36,6% (rys. 44).



Rysunek 44 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIIb

Charakterystyczną cechą układów opartych o oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem biofilmu jest znacznie mniejsza ilość powstających osadów w porównaniu z układami opartymi o osad czynny [149]. Jednocześnie ilość osadów produkowanych w reaktorach beztlenowych

jest mniejsza niż w reaktorach tlenowych [202]. W pracy Rodziewicz i in. [25] w bio-elektrochemicznym reaktorze tlenowym przy HRT=24 h powstawało od 3873 mg s.m·L^{-1} (0,63 A·m^{-2}) do 5215 mg s.m·L^{-1} (10,00 A·m^{-2}) osadu podczas oczyszczania ścieków szklarniowych. Natomiast Boavida-Dias i in. [149] oczyszczając ścieki mleczarskie z wykorzystaniem złóż ruchomych przy obciążeniu związkami organicznymi wynoszącym 1,22 g ChZT·L^{-1}·d^{-1} oraz 5,44 g ChZT·L^{-1}·d^{-1} uzyskali odpowiednio około 2,5 oraz 4,5 krotnie mniejszą produkcję osadów w porównaniu z osadem czynnym. Mielcarek i in. [81] z wykorzystaniem kwasu octowego uzyskali 78,56±9,27 mg s.m·L^{-1} osadów. Według autora cytowanych badań zastosowanie niskiego pH powoduje powstawanie cieńszego biofilmu oraz mniejszą produkcję osadów. Podobnie w badaniach własnych na każdym etapie eksperymentu widoczna była mniejsza produkcja osadów w reaktorach z wykorzystaniem kwasu octowego. Jednak w przeprowadzonych badaniach w warunkach przepływu prądu następował wzrost ilości powstających osadów, choć według Peng i in. [109] połączenie procesów autotroficznych i heterotroficznych powoduje ich zmniejszenie. Wzrost ilości osadów w badaniach własnych wynikał najprawdopodobniej z powstawania osadów na skutek roztwarzania elektrod oraz elektrokoagulacji zanieczyszczeń.

W badaniach Kłodowskiej i in. [21] ilość produkowanego osadu – podobnie jak w badaniach własnych – rosła wraz ze wzrostem dawki węgla organicznego (kwas cytrynowy) od 1,1±0,9 mg s.m·L^{-1} (C/N 0,5) do 1,2 ±0,9 mg s.m·L^{-1} (C/N 1,5). Bryszewski i in. [25] podczas oczyszczania bio-elektrochemicznego ścieków ogrodniczych z wykorzystaniem prądu zmiennego zanotowali ilość osadów wynoszącą od 416,0±267,3 mg s.m·L^{-1} (4,4 A·m^{-2}) do 1079,4±251,3 mg s.m·L^{-1} (13,3 A·m^{-2}). W przypadku badań będących przedmiotem niniejszej rozprawy największą ilością powstających osadów charakteryzował się reaktor bio-elektrochemiczny, do którego prąd doprowadzano przez 24 h i wynosiła ona 612,70±137,19 mg s.m·L^{-1} (octan sodu, R1) oraz 527,60±105,40 mg s.m·L^{-1} (kwas octowy, R4). Również wysoką ilość osadów zanotowano w przypadku rozdzielenia procesów elektrochemicznych i biologicznych w etapie IIIa, gdzie po całym cyklu oczyszczania ilość powstających osadów wynosiła 627,50±30,10 mg s.m·L^{-1} (octan sodu, R1´) oraz 494,10±40,20 mg s.m·L^{-1} (kwas octowy, R2´). Wartości te są mniejsze niż uzyskane przez Kłodowską i in. [21] oraz Bryszewskiego i in. [26]. Może to wynikać z zastosowania elektrody żelazowej w przeprowadzonych badaniach zamiast aluminiowej wykorzystanej w cytowanych pracach. Wg danych literaturowych zastosowanie elektrody żelazowej wiąże się z mniejszą ilością osadów [150]. Każdorazowo należy również wziąć pod uwagę skład jakościowy i ilościowy oczyszczanych ścieków, ponieważ

zanieczyszczenia, które mogą ulec strąceniu znacząco zwiększają ilość osadów odprowadzanych z reaktora.

Udział procentowy materii organicznej w osadach niestabilizowanych najczęściej wynosi 60-85%, natomiast osadów ustabilizowanych 30-50% [203]. Wyniki uzyskane w niniejszych badaniach sugerują wysoką stabilizację osadu zarówno biologicznego jak i bio-elektrochemicznego. Wynika to z dużego udziału frakcji mineralnej w osadach, w skład której wchodzą m.in. związki fosforu strącone w wyniku elektrokoagulacji oraz z jonami wapnia i magnezu na skutek podwyższenia pH oczyszczanych ścieków. Jest to także efektem długiego czasu zatrzymania w reaktorze, co sprzyja stabilizacji osadów. Z punktu widzenia dalszego wykorzystania osadu, mniejsza ilość materii organicznej w osadzie jest pożądana ze względu na wyższą jego stabilność i odporność na zagniwanie. Również według badań Rodziewicz i in. [25] notowany udział frakcji organicznej w osadach bio-elektrochemicznych wskazuje na wysoką stabilizację osadów. Ilość związków organicznych w osadach w cytowanych badaniach wynosiła od 12,14% (10 $A \cdot m^{-2}$) do 19,88% (0,63 $A \cdot m^{-2}$) przy HRT 24 h. Dodatkowa stabilizacja osadów w reaktorach bio-elektrochemicznych może być spowodowana warunkami tlenowymi, które są wynikiem powstawania tlenu podczas elektrolizy wody.

Udział procentowy frakcji organicznej w reaktorach bio-elektrochemicznych jest niewielki ze względu na specyfikę oczyszczanych ścieków tj. niską zawartość zanieczyszczeń organicznych. W badaniach Bryszewskiego i in.[26] podczas oczyszczania ścieków ogrodniczych z wykorzystaniem prądu zmiennego i zewnętrznego źródła węgla organicznego w postaci octanu sodu zanotowano ilość osadów wynoszącą od 185,5±87,1 mg s.m$\cdot L^{-1}$ (gęstość prądu 4,4 $A \cdot m^{-2}$) do 1001,6±106,3 mg s.m$\cdot L^{-1}$ (gęstość prądu 13,3 $A \cdot m^{-2}$). Zawartość materii organicznej malała wraz ze wzrostem gęstości prądu od 31,2% do 13,3%.

6.5.4. Procentowy udział wybranych pierwiastków w osadach

Procentowy udział potasu, azotu, fosforu, węgla i żelaza znajdującego się w osadach w każdym etapie badań został przedstawiony w tabeli 13. Jakość powstających osadów zależy od charakterystyki oczyszczanych ścieków, metody ich przetwarzania oraz ilości powstających osadów [203,204]. Ścieki ogrodnicze charakteryzują się wysoką zawartością związków azotu, fosforu jak również potasu, stąd ich wysoka zawartość w osadach.

Zgodnie z danymi literaturowymi ilość fosforu i azotu w osadach pochodzących ze złóż biologicznych zawierała się w zakresie odpowiednio 0,9-1,5% P s.m oraz 1,5-5,0% N s.m. [203]. Przedstawione wyniki w tabeli 13 pokazują, że zarówno osad pochodzący z bio-

elektrochemicznego jak i biologicznego oczyszczania ścieków szklarniowych jest bogaty w związki fosforu. Jedynie w etapie I reaktory biologiczne charakteryzowały się zawartością fosforu w suchej masie zbliżonym do wartości, którymi charakteryzuje się biomasa ze złoża biologicznego oczyszczającego ścieki komunalne. Wyższy udział związków fosforu w osadach biologicznych w etapie II może wynikać między innymi z jego wysokiego stężenia w ściekach dopływających, które w tym etapie było najwyższe. Jednocześnie pH oczyszczanych ścieków sprzyjało strącaniu związków fosforu z jonami magnezu i wapnia.

Tabela 13 Zawartość procentowa azotu, fosforu, potasu, węgla oraz żelaza w powstających osadach

Etap badań	**Nrumer reaktora**	**Średnia zawartość pierwiastka [%]**				
		N	**P**	**K**	**C**	**Fe**
Etap I	R1	1,36	1,31	1,64	6,54	0,04
	R2	1,29	1,30	1,91	10,06	0,04
	R3	0,81	1,91	2,14	10,64	0,02
	R4	4,84	1,17	1,73	14,85	0,01
	R5	1,59	1,33	1,94	11,08	0,05
	R6	0,89	1,51	2,06	10,83	0,05
	R7	4,18	6,11	1,20	0,65	8,08
	R8	2,28	13,51	0,89	0,43	8,67
	R9	2,68	11,73	0,89	0,55	13,10
Etap IIa	R1	1,02	8,49	1,03	10,36	0,06
	R2	1,38	5,56	2,13	11,87	0,05
	R3	1,52	7,40	1,54	11,81	0,06
	R4	2,43	10,74	2,12	13,42	0,11
	R5	2,35	12,20	1,41	12,29	0,09
	R6	2,01	7,24	5,74	14,99	0,27
Etap IIb	R1	0,91	5,39	3,18	8,71	6,69
	R2	1,47	5,51	1,35	12,40	8,93
	R3	1,63	5,89	2,16	12,22	11,51
	R4	2,76	11,56	4,27	9,04	4,11
	R5	1,63	6,70	3,37	11,96	8,06
	R6	3,18	10,41	2,60	17,43	15,06
Etap IIIa	R1	5,29	3,89	8,03	0,50	5,57
	R1'	0,78	3,34	8,32	8,04	4,41
	R2	4,46	4,05	9,45	0,52	9,45
	R2'	1,27	5,31	9,20	7,31	9,20
Etap IIIb	R1	1,17	10,70	5,04	10,70	1,90
	R1'	1,13	9,87	2,73	9,87	0,78
	R2	2,20	14,36	7,18	14,36	0,79
	R2'	0,45	10,66	1,24	10,66	0,57

W przypadku azotu zarówno biologiczne jak i bio-elektrochemiczne oczyszczanie generowało osady o porównywalnej zawartości tego pierwiastka, zbliżonej do obserwowanych w osadach ze złóż biologicznych [203]. Natomiast wyższe wartości uzyskano podczas oczyszczania elektrochemicznego w etapie I (R7-R9) oraz w etapie IIIa (R1 i R2).

Doprowadzenie do reaktora zewnętrznego źródła węgla powodowało wzrost udziału procentowego węgla w osadach. W przypadku reaktorów elektrochemicznych udział procentowy węgla wynosił poniżej 1% s.m, ze względu na brak dostępności zewnętrznego źródła węgla. Doprowadzenie prądu elektrycznego powodował również wzrost koncentracji żelaza w powstających osadach, który wynikał z rozpuszczania się elektrody żelazowej wewnątrz reaktora. Doprowadzenie prądu przez 24 h w etapie IIa oraz prowadzenie procesów elektrochemicznych w reaktorze R1'i R2' w etapie IIIb spowodowało widoczny wzrost ilości żelaza w osadach. Udział potasu w osadach pochodzących z oczyszczania z wykorzystaniem technologii osadu czynnego i złóż biologicznych oczyszczających ścieki komunalne zawiera się w przedziale 0,1-0,8% K s.m [203]. Stwierdzono, że osad na każdym etapie badań charakteryzował się wysokimi wartościami potasu. Wynikało to w głównej mierze z jego wysokiej koncentracji w oczyszczanych ściekach, która wynosiła 996,00±14,00 mg $K \cdot L^{-1}$. Behbahani i in. [180] uzyskali 67,33%, 9,1% oraz 0,39% udział odpowiednio żelaza, fosforu i potasu podczas oczyszczania syntetycznych ścieków (stężenie początkowe fosforu wynosiło 400 mg PO_4^{3-} L, zastosowana gęstość prądu wynosiła 250 $A \cdot m^{-2}$). W cytowanych badaniach wysoki udział żelaza wynikał – podobnie jak w badaniach własnych – z rozpuszczania się elektrody żelazowej, natomiast potas pochodził z diwodorofosforanu potasu, który został użyty do sporządzenia ścieków syntetycznych.

7. Koncepcja zastosowania reaktora porcjowego z błoną biologiczną do oczyszczania ścieków szklarniowych

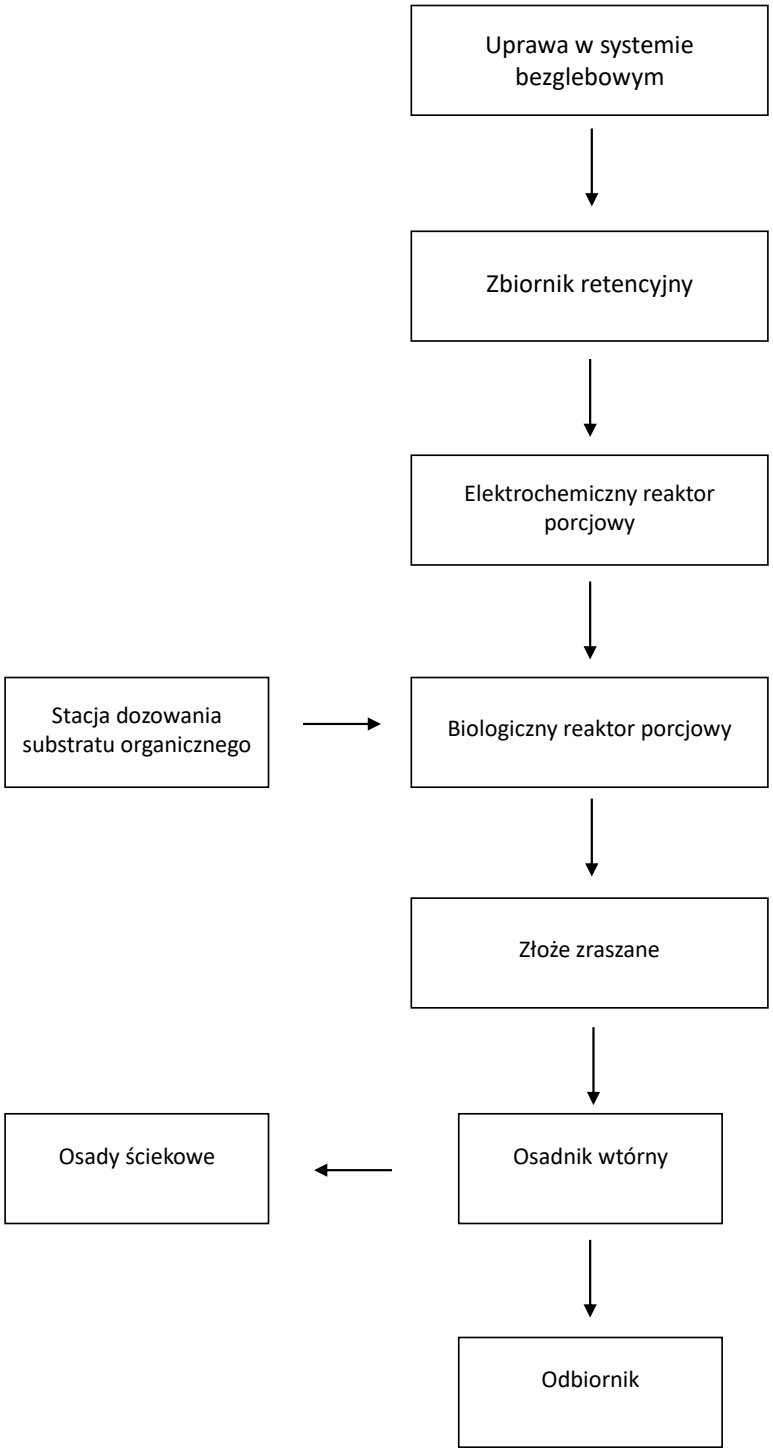
Prezentowane badania wykazały możliwość uzyskania wysokiej sprawności usuwania zanieczyszczeń podczas oczyszczania rzeczywistych ścieków szklarniowych pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów. Ścieki szklarniowe charakteryzują się wysoką koncentracją azotu i fosforu, jak również zmiennością stężeń zanieczyszczeń w zależności od fazy wzrostu rośliny czy warunków pogodowych.

Na rynku brak jest gotowych rozwiązań, które mogłyby zostać bezpośrednio zastosowane w szklarniach. Obiekty szklarniowe są nastawione na produkcję warzyw, owoców, ziół i kwiatów, dlatego też proponowany poniżej układ powinien charakteryzować się prostym i niezawodnym rozwiązaniem, które będzie mogło być obsługiwane bez konieczności zatrudnienia dodatkowej wykwalifikowanej technologicznie kadry. Analizując dane literaturowe, a także własne doświadczenie jednym z najbardziej pożądanych na rynku rozwiązań jest system umożliwiający bezpieczne i tanie zagospodarowanie przelewu poza obiektem. Jest to związane z zagrożeniem przenoszenia chorób i patogenów w recyrkulowanym drenażu, co spowodowałoby rozprzestrzenienie w krótkim czasie choroby w całym obiekcie. W przypadku pomidorów często wiązałoby się to z likwidacją całej uprawy i brakiem zysków pomimo poniesionych kosztów. Takie ryzyko jest zbyt wysokie dla właścicieli szklarni.

W ustawodawstwie polskim nie istnieją bezpośrednie zapisy odnoszące się do ścieków powstających w obiektach szklarniowych, które nakładałyby na właścicieli obowiązek ich oczyszczania czy recyrkulację pożywki. W przedstawionym w pracy rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019 poz. 1311), odnosi się jedynie w ogólny sposób do ścieków z przetwórstwa i produkcji warzyw i owoców [18]. Zgodnie z tym dokumentem maksymalne stężenie azotu ogólnego, fosforu ogólnego oraz ogólnego węgla organicznego powinno wynosić odpowiednio 30 mg $N \cdot L^{-1}$, 3 mg $P \cdot L^{-1}$ oraz 30 mg $C \cdot L^{-1}$. Można przepuszczać, że w przyszłości zaczną obowiązywać przepisy, które nałożą obowiązek oczyszczania bądź recyrkulacji pożywki. Dla przykładu jednym z krajów, które nałożyło już taki obowiązek jest Holandia, z kolei w Korei Południowej ścieki z uprawy bezglebowej traktowane są jako ścieki przemysłowe [51,205]. Jednocześnie badania przeprowadzone w

holenderskich obiektach do upraw bezglebowych wykazały, że zrzut ścieków szklarniowych do środowiska, pomimo technicznych możliwości recyrkulacji, ma miejsce, gdy istnieje najmniejsza wątpliwość co do jakości przelewu zarówno pod względem składu jak i obecności patogenów czy inhibitorów wzrostu [206].

Na rysunku 45 przedstawiono schemat układu technologicznego oczyszczalni ścieków pochodzących z bezglebowych upraw szklarniowych.



Rysunek 45 Schemat układu technologicznego do oczyszczania ścieków szklarniowych

W zaproponowanej technologii w pierwszej kolejności konieczne jest zastosowanie zbiornika retencyjnego (wyposażonego w mieszadła), którego zadaniem będzie zarówno ujednolicenie składu ścieków jak i zapewnienie możliwości równomiernego doprowadzania ścieków do urządzeń oczyszczających. Konieczność zastosowania zbiornika retencyjnego wynika z faktu, że ilość powstających ścieków oraz stężenie zanieczyszczeń w nich zawartych zależy od takich czynników jak warunki atmosferyczne (nasłonecznie, temperatura, wilgotność), etap rozwoju roślin oraz rodzaj uprawianej rośliny. Ścieki ogrodnicze przebadane podczas realizacji pracy, mimo że pochodzą z jednego obiektu to zawartość azotu i fosforu wynosiła odpowiednio od 479,4±10,4 mg $N \cdot L^{-1}$ do 749,8±9,6 mg $N \cdot L^{-1}$ oraz od 88,0±4,9 mg $P \cdot L^{-1}$ do 147,3±7,7 mg $P \cdot L^{-1}$.

Badania przeprowadzone w etapie IIIa wykazały wysoką skuteczność usuwania azotu i fosforu, gdy w pierwszej części cyklu zastosowano oczyszczanie elektrochemiczne, a następnie (w drugiej części cyklu) oczyszczanie biologiczne (wspomagane zewnętrznym źródłem węgla). Głównym zadaniem elektrochemicznego reaktora w tym układzie jest usunięcie związków fosforu. Za usunięcie azotu ogólnego, odpowiedzialny jest biologiczny reaktor porcjowy z biomasą w postaci błony biologicznej. Etapy oczyszczania przedstawione na rysunku 45, gwarantują uzyskanie końcowego stężenia azotu i fosforu na poziomie zgodnym z obowiązującymi przepisami dla ścieków pochodzących z zakładów przetwórstwa i produkcji warzyw i owoców.

Jedynie rozdzielenie procesów biologicznych i elektrochemicznych pozwoliło na uzyskanie stężenia fosforu ogólnego w ściekach poniżej 3 mg $P \cdot L^{-1}$. Równocześnie zawartość azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie IIIa wynosiła 41,3±10,0 mg $N \cdot L^{-1}$ (octan sodu) oraz 89,1±18,9 mg $N \cdot L^{-1}$ (kwas octowy). Można założyć, że wydłużenie czasu zatrzymania w reaktorze biologicznym (HRT dla etapu biologicznego w serii IIIa wynosiło 12 h) pozwoli podwyższyć nie tylko sprawność usuwania azotu, ale także zwiększyć wykorzystanie i usunięcie związków organicznych. Jest to konieczne, ponieważ końcowe stężenie ogólnego węgla organicznego wynosiło 145,1±16,3 mg $C \cdot L^{-1}$ oraz 68,7±21,1 mg $C \cdot L^{-1}$, odpowiednio dla octanu sodu i kwasu octowego.

Ze względu na zmienną zawartość azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach dopływających do oczyszczalni konieczne będzie określenia dawki związków organicznych oraz wartości hydraulicznego czasu zatrzymania ścieków w czasie rozruchu oczyszczalni. Uwzględniając możliwość niepełnego wykorzystania związków organicznych w etapie

biologicznym zaproponowano dodatkowo zastosowanie stopnia oczyszczania w postaci złoża zraszanego.

W przedstawionym układzie ze względu na specyfikę ścieków szklarniowych nie ma konieczności zastosowania wstępnego mechanicznego oczyszczania ścieków (kraty, piaskownik czy sita). Natomiast osady, które powstaną w trakcie elektrochemicznego i biologicznego oczyszczania będzie oddzielane od ścieków w osadniku wtórnym. Zgodnie z badaniami Kłodowska i in. [159] bio-elektrochemiczne osady charakteryzują się wysoką podatnością na odwadnianie [206]. Warto zaznaczyć, że osady powstające w etapie IIIa, charakteryzowały się średnią zawartością suchej masy organicznych wynoszącą 22,2% (octan sodu-R1´) oraz 22,1% (octan sodu-R2´) oznaczanej jako straty po prażeniu, co według badań Rodziewicz i in. [25] wskazuje, że są to osady ustabilizowane i nie potrzebują dalszej stabilizacji [25]. Co więcej, mogą być źródłem azotu i fosforu w przypadku rolniczego ich zastosowania.

Zdaniem autora rozprawy zastosowanie procesów elektrochemicznych i biologicznych pozwala na sprawne oczyszczanie ścieków szklarniowych. Dodatkowo zaproponowany układ technologiczny można zastosować w przypadku konieczności oczyszczania ścieków szklarniowych z innych upraw warzyw czy kwiatów o podobnym składzie jakościowym. Niemniej jednak konieczne są dalsze badania w celu opracowania szczegółowych założeń technologicznych takich instalacji.

8. Wnioski

Wyniki badań dotyczące sprawności oraz szybkości wykorzystania związków organicznych, usuwania azotu ogólnego i fosforu ogólnego, uzyskane podczas oczyszczania ścieków szklarniowych z bezglebowej uprawy pomidorów w sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Najwyższą sprawność usuwania azotu w reaktorach biologicznych uzyskano przy stosunku C/N wynoszącym 2, gdzie efektywność wynosiła 98,6±0,4% oraz 98,5±0,4%, odpowiednio dla octanu sodu i kwasu octowego.
2. W reaktorze biologicznym przy C/N równym 2 zanotowano najniższe efektywności wykorzystania substratu organicznego i najwyższe stężenia związków organicznych w odpływie niezależnie od zastosowanego źródła węgla.
3. W reaktorze biologicznym ilość octanu sodu w stosunku C/N od 1 do 2 oraz kwasu octowego C/N 1,5 oraz 2,0 nie spowodowały istotnych różnic w ilości fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Sprawność usuwania fosforu ogólnego w obecności obu źródeł węgla wynosiła ponad 90%.
4. Dawka związków organicznych, zarówno kwasu octowego jak i octanu sodu, wyrażona stosunkiem C/N 1,5 była odpowiednia do uzyskania wysokiej sprawności usuwania azotu ogólnego, jednocześnie nie była przyczyną wysokich stężeń związków organicznych w ściekach oczyszczonych. Zastosowanie stosunku C/N 1 powoduje spadek efektywności usuwania azotu ogólnego, natomiast zastosowanie C/N 2 powoduje istotny wzrost ilości niewykorzystanych związków organicznych.
5. W reaktorze elektrochemicznym doprowadzenie stałego prądu elektrycznego pozwoliło na usunięcie maksymalnie 7,4±2,5% azotu ogólnego dla gęstości prądu wynoszącej 2,0 $A \cdot m^{-2}$.
6. W reaktorze elektrochemicznym wzrost gęstości prądu powodował wzrost efektywności usuwania inertnych związków organicznych.
7. Zwiększenie gęstości prądu elektrycznego powyżej 1,2 $A \cdot m^{-2}$ nie powodowało znacznego wzrostu sprawności usuwania fosforu ogólnego w reaktorze elektrochemicznym.
8. Sposób dozowania substratu organicznego do reaktora biologicznego, zarówno kwasu octowego jak i octanu sodu, nie miał istotnego wpływu na stężenie związków organicznych i azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych.

9. Rodzaj zastosowanego źródła węgla w reaktorze biologicznym ma istotny wpływ na ilość usuniętego azotu ogólnego w przeliczeniu na miligram doprowadzanego źródła węgla organicznego.
10. Równomierne dozowanie substratu organicznego oraz doprowadzenie go w dwóch dawkach (50% na początku cyklu i 50% po 12 h pracy reaktora) powodowało spadek szybkości usuwania azotu ogólnego w reaktorze biologicznym. Azot ogólny był wtedy usuwany zgodnie z równaniem zerowego rzędu. Usuwanie azotu ogólnego w reaktorze biologicznym z doprowadzaniem całej dawki substratu na początku cyklu przebiegało zgodnie z równaniem pseudopierwszego rzędu, a zanotowana szybkość reakcji była najwyższa.
11. Rodzaj zastosowanego źródła węgla przy równomiernym dozowaniu oraz dostarczeniu w 2 dawkach 50% na początku cyklu i 50% po 12 h pracy reaktora) wykazuje istotny wpływ na ilość fosforu w ściekach oczyszczonych.
12. Rodzaj zastosowanego źródła węgla organicznego w reaktorze biologicznym przy wprowadzeniu 100% dawki węgla na początku cyklu nie wpływał istotnie na stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Sprawność przy tej metodzie dozowania wynosiła 96,2±0,8 oraz 96,0±0,6%, odpowiednio dla octanu sodu i kwasu octowego.
13. W rektorze bio-elektrochemicznym z octanem sodu nie stwierdzono istotnego wpływu czasu stosowania prądu na wykorzystanie związków organicznych.
14. Doprowadzanie prądu elektrycznego w reaktorze bio-elektrochemicznym przez okres 24 h wpływało na obniżenie sprawności procesu denitryfikacji. W takich warunkach sprawność usuwania azotu ogólnego wynosiła 81,8±1,0% oraz 39,7±5,5%, odpowiednio dla octanu sodu i kwasu octowego.
15. W reaktorze bio-elektrochemicznym z kwasem octowym zasilanym prądem przez 24h zanotowano najniższą efektywność wykorzystania związków organicznych wynoszącą 65,6±3,6%.
16. W reaktorze bio-elektrochemicznym z octanem sodu, niezależnie od zastosowanej metody zasilania prądem elektrycznym, uzyskano najniższe ze wszystkich etapów badań stężenia związków organicznych w ściekach oczyszczonych.
17. Sprawność wykorzystania octanu sodu w układzie reaktorów elektrochemicznego i biologicznego była średnio o 10% niższa niż uzyskana w reaktorach bio-elektrochemicznych (procesy biologiczne i elektrochemiczne prowadzone w jednym reaktorze) niezależnie od zastosowanej metody zasilania. Natomiast sprawność

wykorzystania octanu sodu w układzie reaktorów biologicznego i elektrochemicznego była na zbliżonym poziomie do notowanej w pojedynczym reaktorze bio-elektrochemicznym niezależnie od zastosowanej metody zasilania prądem elektrycznym.

18. Niezależnie od przyjętej kolejności zastosowania reaktorów elektrochemicznego i biologicznego, w przypadku kwasu octowego, układ dwóch reaktorów zapewniał wyższą sprawność wykorzystania substratu organicznego niż reaktor bio-elektrochemiczny, niezależnie od wariantu zasilania prądem elektrycznym
19. Sprawność usuwania azotu ogólnego w układzie rektora elektrochemicznego, a następnie biologicznego była wyższa niż w reaktorach bio-elektrochemicznych niezależnie od zastosowanego sposobu zasilania prądem elektrycznym.
20. Przy zastosowaniu octanu sodu w układzie dwóch reaktorów, w którym najpierw prowadzono procesy biologiczne a następnie elektrochemiczne, efektywność usuwania azotu była wyższa tylko od uzyskanej w reaktorze bio-elektrochemicznym, w którym dostarczano stały prąd elektryczny przez 24h.
21. Efektywność usuwania fosforu ogólnego w obu przebadanych układach reaktorów w obecności octanu sodu była wyższa od notowanej w reaktorach bio-elektrochemicznych (w każdej metodzie zasilania prądem elektrycznym). Natomiast sprawności usuwania fosforu ogólnego w obu przebadanych układach reaktorów, gdzie zastosowano kwas octowy, była na zbliżonym poziomie do notowanych w reaktorze bio-elektrochemicznym niezależnie od zastosowanej metody zasilania prądem elektrycznym.
22. Kolejność procesów elektrochemicznych i biologicznych, zarówno z wykorzystaniem octanu sodu jak i kwasu octowego, istotnie wpływała na stężenie związków organicznych w ściekach oczyszczonych. Wyższą sprawność wykorzystania substratu organicznego odnotowano wtedy, kiedy procesy biologiczne poprzedzały elektrochemiczne i wynosiła odpowiednio 96,4±0,7% (wariant z octanem sodu) oraz 96,9±0,4% (wariant z kwasem octowym).
23. Prowadzenie w pierwszej kolejności procesów elektrochemicznych zapewniało wyższą sprawność usuwania azotu ogólnego, która wynosiła 94,5±1,3% (octan sodu) oraz 88,1±2,5% (kwas octowy) i była odpowiednio wyższa o 7,8% oraz 4,5% w porównaniu ze sprawnością zanotowaną w układzie reaktorów, gdzie procesy biologiczne były prowadzone w pierwszej kolejności.
24. Stężenie związków fosforu w ściekach oczyszczonych w układach reaktorów biologicznego i elektrochemicznego (niezależnie od konfiguracji), zarówno z

zastosowaniem octanu sodu jak i kwasu octowego było niższe niż w odpływie z reaktorów biologicznych, elektrochemicznych i bio-elektrochemicznych. Stężenie fosforu ogólnego, gdy stosowano octan sodu wynosiło 2,7±0,4 mg $P \cdot L^{-1}$ (konfiguracja reaktorów elektrochemiczny a następnie biologiczny - etap IIIa) i 1,5±0,4 mg $P \cdot L^{-1}$ (konfiguracja reaktorów biologiczny a następnie elektrochemiczny - etap IIIb) a dla kwasu octowego wynosiło 2,0±0,7 mg $P \cdot L^{-1}$ (konfiguracja reaktorów elektrochemiczny a następnie biologiczny - etap IIIa) i 2,5±0,8 mg $P \cdot L^{-1}$ (konfiguracja reaktorów biologiczny a następnie elektrochemiczny - etap IIIb).

25. Zastosowanie prądu elektrycznego w reaktorach powodowało wzrost stężenia żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych. Jednocześnie w żadnym z etapów badań nie przekroczono ilości dopuszczalnych przepisami.
26. W reaktorach z zastosowaniem kwasu octowego, niezależnie od rodzaju reaktora, zanotowano pełniejsze wykorzystanie substratu organicznego w porównaniu z octanem sodu.
27. Doprowadzenie substratu organicznego powodowało wzrost udziału węgla w odprowadzanych osadach.
28. Zastosowanie prądu elektrycznego powodowało wzrost udziału procentowego żelaza w odprowadzanych osadach.
29. Powstające osady niezależnie od rodzaju reaktora charakteryzowały się wysokim udziałem procentowym potasu.
30. Udział procentowy azotu i fosforu w osadach był najwyższy w reaktorach, gdzie doprowadzano wyłącznie prąd elektryczny.

9. Spis literatury

[1] P. D'Odorico, D.D. Chiarelli, L. Rosa, A. Bini, D. Zilberman, M.C. Rulli, The global value of water in agriculture, Proc Natl Acad Sci USA. 117 (2020) 21985–21993.

[2] G. Bwire, D.A. Sack, A. Kagirita, T. Obala, A.K. Debes, M. Ram, H. Komakech, C.M. George, C.G. Orach, The quality of drinking and domestic water from the surface water sources (lakes, rivers, irrigation canals and ponds) and springs in cholera prone communities of Uganda: an analysis of vital physicochemical parameters, BMC Public Health. 20 (2020) 1–18.

[3] J. Wibig, Współczesne zmiany klimatu – obserwacje, przyczyny, prognozy, w: P. Konrad, M. Burchard-Dziubińska (red.), Zmiana Klimatu - Skutki Dla Polskiego Społeczeństwa i Gospodarki, Komitet Prognoz „Polska 2000 Plus" PAN, Warszawa, 2020: pp. 13–46.

[4] R. Wojtkowiak, Zacznijmy wreszcie walczyć ze stepowieniem Wielkopolski, Technologia Wody. 5 (2020) 44–47.

[5] M.T.H. Van Vliet, E.R. Jones, M. Flörke, W.H.P. Franssen, N. Hanasaki, Y. Wada, J.R. Yearsley, Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies, Environ Res Lett. 16 (2021) 024020.

[6] A. Boretti, L. Rosa, Reassessing the projections of the world water development report, NPJ Clean Water. 2 (2019) 1–6.

[7] E. Stanisławska-Glubiak, J. Korzeniowska, Przenikanie fosforu z różnego typu nawozów fosforowych w głąb profilu glebowego w aspekcie ryzyka zanieczyszczenia wód, Progress in Plant Protection. 62 (2022) 27–36.

[8] K. Zawadzka, Hydroponika - na czym polega ten ekologiczny sposób produkcji warzyw. Rośliny uprawiane bez gleby? W Polsce rosną tak pomidory i ogórki, Strefa Agro. (2023). https://strefaagro.pl/hydroponika-na-czym-polega-ten-ekologiczny-sposob-produkcji-warzyw-rosliny-uprawiane-bez-gleby-w-polsce-rosna-tak-pomidory-i/ar/c8-17111723 (dostęp: 31 marca 2023).

[9] G. Pignata, M. Casale, S. Nicola, Water and nutrient supply in horticultural crops grown in soilless culture: resource efficiency in dynamic and intensive systems, w: F. Tei, S. Nicola, P. Benincasa (red.), Advances in Research on Fertilization Management of Vegetable Crops, Springer International Publishing, Perugia, 2017: pp. 183–219.

[10] F.T. Zambon, T.D. Meadows, M.A. Eckman, K.M.R. Rodriguez, R.S. Ferrarezi, Automated ebb-and-flow subirrigation accelerates citrus liner production in treepots, Agric Water Manag. 262 (2022) 107387.

[11] A. Mielcarek, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, A. Dobrowolski, Analysis of Wastewater Generated in Greenhouse Soilless Tomato Cultivation in Central Europe, Water. 11 (2019) 2538.

[12] W. Breś, Estimation of Nutrient Losses from Open Fertigation Systems to Soil during Horticultural Plant Cultivation, Pol J Environ Stud. 18 (2009) 341–345.

[13] P. Muñoz, J.S. Flores, A. Antón, J.I. Montero, Combination of greenhouse and open-field crop fertigation can increase sustainability of horticultural crops in the Mediterranean region, Acta Hortic. 1170 (2017) 627–633.

[14] M.J. Kwon, Y. Hwang, J. Lee, B. Ham, A. Rahman, H. Azam, J.S. Yang, Waste nutrient solutions from full-scale open hydroponic cultivation: Dynamics of effluent quality and removal of nitrogen and phosphorus using a pilot-scale sequencing batch reactor, J Environ Manage. 281 (2021) 111893.

[15] D. Massa, J.J. Magán, F.F. Montesano, N. Tzortzakis, Minimizing water and nutrient losses from soilless cropping in southern Europe, Agric Water Manag. 241 (2020) 106395.

[16] P. Saxena, A. Bassi, Removal of nutrients from hydroponic greenhouse effluent by alkali precipitation and algae cultivation method, J Chem Technol Biotechnol. 88 (2013) 858–863.

[17] A. Richa, S. Touil, M. Fizir, V. Martinez, Recent advances and perspectives in the treatment of hydroponic wastewater: a review, Rev Environ Sci Biotechnol. 19 (2020) 945–966.

[18] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych. Dz. U. 2019, poz. 1311.

[19] J. Rodziewicz, A. Mielcarek, W. Janczukowicz, T. Jóźwiak, J. Struk – Sokołowska, K. Bryszewski, The share of electrochemical reduction, hydrogenotrophic and heterotrophic denitrification in nitrogen removal in rotating electrobiological contactor (REBC) treating wastewater from soilless cultivation systems, Sci Total Environ. 683 (2019) 21–28.

[20] J. Rodziewicz, M. Krzemieniewski, Sekwencyjny reaktor porcjowy ze złożem tarczowym do oczyszczania ścieków, 235921, 2020.

[21] I. Kłodowska, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, Effect of Electrical Current and the External Source of Carbon on the Characteristics of Sludge from the Sequencing Batch Biofilm Reactors, Journal of Ecological Engineering. Vol. 19 (2018) 143–152.

[22] K. Bryszewski, J. Rodziewicz, A. Mielcarek, Usuwanie w reaktorze typu Sequencing Batch Biofilm Reactor (SBBR) azotu i fosforu ze ścieków pochodzących z bezglebowej uprawy pomidorów, Gaz, Woda i Tech Sanit. Nr 5 (2018) 26–28.

[23] A.H.W. Beusen, J.C. Doelman, L.P.H. Van Beek, P.J.T.M. Van Puijenbroek, J.M. Mogollón, H.J.M. Van Grinsven, E. Stehfest, D.P. Van Vuuren, A.F. Bouwman, Exploring river nitrogen and phosphorus loading and export to global coastal waters in the Shared Socio-economic pathways, Global Environmental Change. 72 (2022) 102426.

[24] K. Chojnacka, D. Skrzypczak, D. Szopa, G. Izydorczyk, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak, Management of biological sewage sludge: Fertilizer nitrogen recovery as the solution to fertilizer crisis, J Environ Manage. 326 (2023) 116602.

[25] J. Rodziewicz, A. Mielcarek, W. Janczukowicz, J.M.R. Tavares, K. Jóźwiakowski, Characteristics of Sludge from the Treatment of Soilless Plant Cultivation Wastewater in a Rotating Electrobiological Disc Contactor (REBDC), Energies. 16 (2023) 1022.

[26] K.Ł. Bryszewski, J. Rodziewicz, A. Mielcarek, W. Janczukowicz, K. Jóźwiakowski, Investigation on the improved electrochemical and bio-electrochemical treatment processes of soilless cultivation drainage (SCD), Sci Total Environ. 783 (2021) 146846.

[27] F. Serio, R. Manuel, A. Machado, A. Fussy, J. Papenbrock, An overview of soil and soilless cultivation techniques—chances, challenges and the neglected question of sustainability, Plants. 11 (2022) 1153.

[28] P. Sambo, C. Nicoletto, A. Giro, Y. Pii, F. Valentinuzzi, T. Mimmo, P. Lugli, G. Orzes, F. Mazzetto, S. Astolfi, R. Terzano, S. Cesco, Hydroponic Solutions for Soilless Production Systems: Issues and Opportunities in a Smart Agriculture Perspective, Front Plant Sci. 10 (2019) 923.

[29] J. Dyśko, M. Szczech, S. Kaniszewski, W. Kowalczyk, Parameters of drainage waters collected during soilless tomato cultivation in mineral and organic substrates, Agronomy. 10 (2020) 2009.

[30] I. Szekely, M.H. Jijakli, Bioponics as a Promising Approach to Sustainable Agriculture: A Review of the Main Methods for Producing Organic Nutrient Solution for Hydroponics, Water. 14 (2022) 3975.

[31] D. Kalaivanan, G. Selvakumar, A.C. Rathinakumari, D. Kalaivanan, G. Selvakumar, A.C. Rathinakumari, Soilless Cultivation to Secure the Vegetable Demand of Urban and Peri-Urban Population, Recent Research and Advances in Soilless Culture. (2022).

[32] M.L. Gullino, G. Gilardi, A. Garibaldi, Ready-to-eat salad crops: A plant pathogen's heaven, Plant Dis. 103 (2021) 2153–2170.

[33] L. Incrocci, R.B. Thompson, M.D. Fernandez-Fernandez, S. De Pascale, A. Pardossi, C. Stanghellini, Y. Rouphael, M. Gallardo, Irrigation management of European greenhouse vegetable crops, Agric Water Manag. 242 (2020) 106393.

[34] P.A.Y. Ampim, E. Obeng, E. Olvera-Gonzalez, Indoor Vegetable Production: An Alternative Approach to Increasing Cultivation, Plants. 11 (2022) 2843.

[35] Y. Tüzel, A. Gül, I.H. Tüzel, G.B. Öztekin, Different soilless culture systems and their management, J Agric Environ Sci. 73 (2019) 7–12.

[36] L. Gong, L. Luo, J. Gao, Y. Xiong, C. Chen, H. Gan, H. Song, R.S. Velazquez-Gonzalez, A.L. Garcia-Garcia, E. Ventura-Zapata, J. Dolores Oscar Barceinas-Sanchez, J.C. Sosa-Savedra, A Review on Hydroponics and the Technologies Associated for Medium- and Small-Scale Operations, Agriculture. 12 (2022) 646.

[37] R.S. Rani, H.V.H. Kumar, A. Mani, B.S. Reddy, Ch.S. Rao, Soilless Cultivation Technique, Hydroponics- A Review, Curr Appl Sci Technol. 41 (2022) 22–30.

[38] H.Y. Mir, S. Mir, M.A. Ganie, A.M. Shah, U. Majeed, M.H. Chesti, M. Mansoor, I. Irshad, A. Javed, S. Sadiq, F.J. Wani, Soilless farming: An innovative sustainable approach in agriculture, The Pharma Innovation Journal. 11 (2022) 2663–2675.

[39] K. Maya Waiba, P. Sharma, A. Sharma, S. Chadha, M. Kaur, C. Author, Soil-less vegetable cultivation: A review, J Pharmacogn Phytochem. 9 (2020) 631–636.

[40] D. Savvas, N. Gruda, Application of soilless culture technologies in the modern greenhouse industry - A review, Eur J Hortic Sci. 83 (2018) 280–293.

[41] K. El-Kazzaz, A. El-Kazzaz, Soilless agriculture a new and advanced method for agriculture development: an introduction, Agric Res Technol. 3 (2017) 63–72.

[42] K. Pandey, K.G. Singh, A. Singh, Multi-Sensors based smart nutrient reuse management system for closed soilless culture under protected cultivation, Comput Electron Agric. 204 (2023) 107495.

[43] A. Hussain, K. Iqbal, S. Aziem, P. Mahato, A. Negi, A review on the science of growing crops without soil (soilless culture)-a novel alternative for growing crops, Int J Agric Sci. 7 (2014) 833.

[44] A. Richa, M. Fizir, S. Touil, Advanced monitoring of hydroponic solutions using ion-selective electrodes and the internet of things: a review, Environ Chem Lett. 19 (2021) 3445–3463.

[45] E.K. Tola, K.A. Al-Gaadi, R. Madugundu, V.C. Patil, N. Sygrimis, Impact of water salinity levels on the spectral behavior and yield of tomatoes in hydroponics, J King Saud Univ Sci. 35 (2023) 102515.

[46] J. Dyśko, S. Kaniszewski, W. Kowalczyk, J. Nowak, P. Wójcik, Zrównoważone nawożenie roślin ogrodniczych, Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice, 2014.

[47] J. Dyśko, Recyrkulacja pożywki w bezglebowej uprawie pomidora, Owoce, Warzywa, Kwiaty. 7 (2004) 8–9.

[48] J. Dyśko, S. Kaniszewski, W. Kowalczyk, Wpływ bezglebowych upraw szklarniowych na zanieczyszczenie płytkich wód gruntowych odciekami nawozowymi, Infrastrukt Ekol Teren Wiej. 2 (2013) 127–135.

[49] T.I. Ahn, J.S. Yang, S.H. Park, Y.H. Im, J.Y. Lee, Nutrient recirculating soilless culture system as a predictable and stable way of microbial risk management, J Clean Prod. 298 (2021) 126747.

[50] C. Van der Salm, W. Voogt, E. Beerling, J. Van Ruijven, E. Van Os, Minimising emissions to water bodies from NW European greenhouses; with focus on Dutch vegetable cultivation, Agric Water Manag. 242 (2020) 106398.

[51] M.G. Santos, G.S. Moreira, R. Pereira, S.M.P. Carvalho, Assessing the potential use of drainage from open soilless production systems: A case study from an agronomic and ecotoxicological perspective, Agric Water Manag. 273 (2022) 107906.

[52] D. Massa, L. Incrocci, R. Maggini, G. Carmassi, C.A. Campiotti, A. Pardossi, Strategies to decrease water drainage and nitrate emission from soilless cultures of greenhouse tomato, Agric Water Manag. 97 (2010) 971–980.

[53] D. Massa, L. Incrocci, R. Maggini, C. Bibbiani, G. Carmassi, F. Malorgio, A. Pardossi, Simulation of crop water and mineral relations in greenhouse soilless culture, Environ Model Softw. 26 (2011) 711–722.

[54] M. Gallardo, A. Elia, R.B. Thompson, Decision support systems and models for aiding irrigation and nutrient management of vegetable crops, Agric Water Manag. 240 (2020) 106209.

[55] R.B. Thompson, L. Incrocci, J. van Ruijven, D. Massa, Reducing contamination of water bodies from European vegetable production systems, Agric Water Manag. 240 (2020) 106258.

[56] T. Ren, P. Christie, J. Wang, Q. Chen, F. Zhang, Root zone soil nitrogen management to maintain high tomato yields and minimum nitrogen losses to the environment, Sci Hortic. 125 (2010) 25–33.

[57] J. Dyśko, S. Kaniszewski, Contamination of Shallow Groundwater by the Soilless Tomato Culture, J Agric Sci Technol. 20 (2018) 121–128.

[58] W. Breś, T. Trelka, Effect of fertigation on soil pollution during greenhouse plant cultivation, Arch Environ Prot. 41 (2015) 75–81.

[59] A. Pardossi, L. Incrocci, M.C. Salas, G. Gianquinto, Managing mineral nutrition in soilless culture, Rooftop Urban Agriculture. (2017) 147–166.

[60] F. Malorgio, M. Scacco, F. Tognoni, A. Pardossi, Effect of nutrient concentration and water regime on cut rose production grown in hydroponic system, Acta Hortic. 559 (2001) 313–317.

[61] F. Parada, X. Gabarrell, M. Rufí-Salís, V. Arcas-Pilz, P. Muñoz, G. Villalba, Optimizing irrigation in urban agriculture for tomato crops in rooftop greenhouses, Sci Total Environ. 794 (2021) 148689.

[62] K.Ł. Bryszewski, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, Effect of bio-electrochemical treatment of hydroponic effluent on the nutrient content, Appl Sci. 12 (2022) 9540.

[63] F.E. Putri, T.C. Hung, Comparison of nutrient removal and biomass production between macrophytes and microalgae for treating artificial citrus nursery wastewater, J Environ Manage. 264 (2020) 110303.

[64] A. Mielcarek, K.Ł. Bryszewski, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, Single-stage or two-stages bio-electrochemical treatment process of drainage from soilless tomato cultivation with alternating current, Sep Purif Technol. 299 (2022) 121762.

[65] S. Hosseinzadeh, Y. Verheust, G. Bonarrigo, S. Van Hulle, Closed hydroponic systems: operational parameters, root exudates occurrence and related water treatment, Rev Environ Sci Biotechnol. 16 (2017) 59–79.

[66] E.A. Van Os, Disease management in soilless culture systems, Acta Hortic. 883 (2010) 385–394.

[67] B. Martin-Gorriz, J.F. Maestre-Valero, B. Gallego-Elvira, P. Marín-Membrive, P. Terrero, V. Martínez-Alvarez, Recycling drainage effluents using reverse osmosis powered by photovoltaic solar energy in hydroponic tomato production: Environmental footprint analysis, J Environ Manage. 297 (2021) 113326.

[68] V. Gagnon, G. Maltais-Landry, J. Puigagut, F. Chazarenc, J. Brisson, Treatment of hydroponics wastewater using constructed wetlands in winter conditions, Water Air Soil Pollut. 212 (2010) 483–490.

[69] J.H. Park, S.H. Kim, R.D. Delaune, J.S. Cho, J.S. Heo, Y.S. Ok, D.C. Seo, Enhancement of nitrate removal in constructed wetlands utilizing a combined autotrophic and heterotrophic denitrification technology for treating hydroponic wastewater containing high nitrate and low organic carbon concentrations, Agric Water Manag. 162 (2015) 1–14.

[70] J.B.K. Park, R.J. Craggs, J.P.S. Sukias, Removal of nitrate and phosphorus from hydroponic wastewater using a hybrid denitrification filter (HDF), Bioresour Technol. 100 (2009) 3175–3179.

[71] S. Huo, J. Liu, M. Addy, P. Chen, D. Necas, P. Cheng, K. Li, H. Chai, Y. Liu, R. Ruan, The influence of microalgae on vegetable production and nutrient removal in greenhouse hydroponics, J Clean Prod. 243 (2020) 118563.

[72] T. Jóźwiak, A. Mielcarek, W. Janczukowicz, J. Rodziewicz, J. Majkowska-Gadomska, M. Chojnowska, Hydrogel chitosan sorbent application for nutrient removal from soilless plant cultivation wastewater, Environ Sci Pollut Res. 25 (2018) 18484–18497.

[73] C.S. Dunets, Y. Zheng, Removal of phosphate from greenhouse wastewater using hydrated lime, Environ Technol. 35 (2014) 2852–2862.

[74] S. Rahimi, O. Modin, I. Mijakovic, Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater, Biotechnol Adv. 43 (2020) 107570.

[75] I. Kłodowska, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, A. Cydzik-Kwiatkowska, K. Parszuto, Effect of citric acid on the efficiency of the removal of nitrogen and phosphorus compounds during simultaneous heterotrophic-autotrophic denitrification (HAD) and electrocoagulation, Ecol Eng. 95 (2016) 30–35.

[76] I. Kłodowska, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, A. Cydzik-Kwiatkowska, P. Rusanowska, Influence of Carbon Source on the Efficiency of Nitrogen Removal and Denitrifying Bacteria in Biofilm from Bioelectrochemical SBBRs, Water. 10 (2018) 393.

[77] S. Duan, Y. Zhang, S. Zheng, Heterotrophic nitrifying bacteria in wastewater biological nitrogen removal systems: A review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 52 (2022) 2302–2338.

[78] L. Wu, W. Wei, J. Xu, X. Chen, Y. Liu, L. Peng, D. Wang, B.J. Ni, Denitrifying biofilm processes for wastewater treatment: developments and perspectives, Environ Sci (Camb). 7 (2021) 40–67.

[79] H. Wang, N. Chen, C. Feng, Y. Deng, Insights into heterotrophic denitrification diversity in wastewater treatment systems: Progress and future prospects based on different carbon sources, Sci Total Environ. 780 (2021) 146521.

[80] X. Fu, R. Hou, P. Yang, S. Qian, Z. Feng, Z. Chen, F. Wang, R. Yuan, H. Chen, B. Zhou, Application of external carbon source in heterotrophic denitrification of domestic sewage: A review, Sci Total Environ. 817 (2022) 153061.

[81] A. Mielcarek, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, J. Struk-Sokołowska, The impact of biodegradable carbon sources on nutrients removal in post-denitrification biofilm reactors, Sci Total Environ. 720 (2020) 137377.

[82] J. Wang, L. Chu, Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process, Biotechnol Adv. 34 (2016) 1103–1112.

[83] J.J. Her, J.S. Huang, Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough, Bioresour Technol. 54 (1995) 45–51.

[84] A. Mielcarek, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, A.J. Thornton, T. Jóźwiak, P. Szymczyk, Effect of the C:N:P ratio on the denitrifying dephosphatation in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR), Journal of Environmental Sciences. 38 (2015) 119–125.

[85] T. V. Krishna Mohan, Y. V. Nancharaiah, V.P. Venugopalan, P.M. Satya Sai, Effect of C/N ratio on denitrification of high-strength nitrate wastewater in anoxic granular sludge sequencing batch reactors, Ecol Eng. 91 (2016) 441–448.

[86] B.G. Plósz, A. Jobbágy, C.P.L. Grady, Factors influencing deterioration of denitrification by oxygen entering an anoxic reactor through the surface, Water Res. 37 (2003) 853–863.

[87] M.T. Gutierrez-Wing, R.F. Malone, K.A. Rusch, Evaluation of polyhydroxybutyrate as a carbon source for recirculating aquaculture water denitrification, Aquac Eng. 51 (2012) 36–43.

[88] Y. Cao, C. Zhang, H. Rong, G. Zheng, L. Zhao, The effect of dissolved oxygen concentration (DO) on oxygen diffusion and bacterial community structure in moving bed sequencing batch reactor (MBSBR), Water Res. 108 (2017) 86–94.

[89] W. Ma, Y. Han, W. Ma, H. Han, H. Zhu, C. Xu, K. Li, D. Wang, Enhanced nitrogen removal from coal gasification wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) in an oxygen-limited aeration sequencing batch biofilm reactor, Bioresour Technol. 244 (2017) 84–91.

[90] P. Albina, N. Durban, A. Bertron, A. Albrecht, J.C. Robinet, B. Erable, Influence of hydrogen electron donor, alkaline pH, and high nitrate concentrations on microbial denitrification: a review, Int. J Mol Sci. 20 (2019) 5163.

[91] Y.Y. Lee, H. Choi, K.S. Cho, Effects of carbon source, C/N ratio, nitrate, temperature, and pH on N_2O emission and functional denitrifying genes during heterotrophic denitrification, Journal of Environmental Science and Health. 54 (2018) 16–29.

[92] R. Liao, Y. Miao, J. Li, Y. Li, Z. Wang, J. Du, Y. Li, A. Li, H. Shen, Temperature dependence of denitrification microbial communities and functional genes in an expanded granular sludge bed reactor treating nitrate-rich wastewater, RSC Adv. 8 (2018) 42087–42094.

[93] Z. Xu, X. Dai, X. Chai, Effect of temperature on tertiary nitrogen removal from municipal wastewater in a PHBV/PLA-supported denitrification system, Environmental Science and Pollution Research. 26 (2019) 26893–26899.

[94] V. Grießmeier, K. Leberecht, J. Gescher, NO3− removal efficiency in field denitrification beds: key controlling factors and main implications, Environ Microbiol Rep. 11 (2019) 316–329.

[95] L. Pelaz, A. Gómez, A. Letona, G. Garralón, M. Fdz-Polanco, Nitrogen removal in domestic wastewater. Effect of nitrate recycling and COD/N ratio, Chemosphere. 212 (2018) 8–14.

[96] O. Gibert, S. Pomierny, I. Rowe, R.M. Kalin, Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB), Bioresour Technol. 99 (2008) 7587–7596.

[97] Y. Guo, L. Guo, M. Sun, Y. Zhao, M. Gao, Z. She, Effects of hydraulic retention time (HRT) on denitrification using waste activated sludge thermal hydrolysis liquid and acidogenic liquid as carbon sources, Bioresour Technol. 224 (2017) 147–156.

[98] J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, A. Mielcarek, U. Filipkowska, I. Kłodowska, K. Ostrowska, S. Duchniewicz, Anaerobic rotating disc batch reactor nutrient removal process enhanced by volatile fatty acid addition, Environ Technol. 36 (2014) 953–958.

[99] F. Di Capua, F. Pirozzi, P.N.L. Lens, G. Esposito, Electron donors for autotrophic denitrification, Chem Eng J. 362 (2019) 922–937.

[100] F. Di Capua, S. Papirio, P.N.L. Lens, G. Esposito, Chemolithotrophic denitrification in biofilm reactors, Chem Eng J. 280 (2015) 643–657.

[101] S. Ghafari, M. Hasan, M.K. Aroua, Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review, Bioresour Technol. 99 (2008) 3965–3974.

[102] Q. Yang, N. Zhao, H. Wang, B. Huang, Q. Yan, Electrochemical and biochemical profiling of the enhanced hydrogenotrophic denitrification through cathode strengthening using bioelectrochemical system (BES), Chem Eng J. 381 (2020) 122686.

[103] K.A. Karanasios, I.A. Vasiliadou, S. Pavlou, D. V. Vayenas, Hydrogenotrophic denitrification of potable water: A review, J Hazard Mater. 180 (2010) 20–37.

[104] Y. Liang, H. Feng, Removal and recovery of nitrogen pollutants in bioelectrochemical system, Bioelectrochemistry Stimulated Environmental Remediation: From Bioelectrorespiration to Bioelectrodegradation. (2018) 157–203.

[105] P. Li, Y. Wang, J. Zuo, R. Wang, J. Zhao, Y. Du, Nitrogen removal and N_2O accumulation during hydrogenotrophic denitrification: Influence of environmental factors and microbial community characteristics, Environ Sci Technol. 51 (2017) 870–879.

[106] B. Rezania, N. Cicek, J.A. Oleszkiewicz, Kinetics of hydrogen-dependent denitrification under varying pH and temperature conditions, Biotechnol Bioeng. 92 (2005) 900–906.

[107] S. Ghafari, M. Hasan, M.K. Aroua, Biological denitrification process with hydrogen-oxidizing bacteria for drinking water treatment, Water Supply. 6 (1988) 193–198.

[108] P. Li, W. Xing, J. Zuo, L. Tang, Y. Wang, J. Lin, Hydrogenotrophic denitrification for tertiary nitrogen removal from municipal wastewater using membrane diffusion packed-bed bioreactor, Bioresour Technol. 144 (2013) 452–459.

[109] T. Peng, C. Feng, W. Hu, N. Chen, Q. He, S. Dong, Y. Xu, Y. Gao, M. Li, Treatment of nitrate-contaminated groundwater by heterotrophic denitrification coupled with electro-autotrophic denitrifying packed bed reactor, Biochem Eng J. 134 (2018) 12–21.

[110] Y. Zhao, C. Feng, Q. Wang, Y. Yang, Z. Zhang, N. Sugiura, Nitrate removal from groundwater by cooperating heterotrophic with autotrophic denitrification in a biofilm–electrode reactor, J Hazard Mater. 192 (2011) 1033–1039.

[111] M. Safari, A. Rezaee, B. Ayati, A.J. Jafari, Autohydrogenotrophic denitrification by a bioelectrochemical process: A viability study, Iran J Health Saf Environ. 1 (2014) 53–58.

[112] H. Il Park, D.K. Kim, Y.J. Choi, D. Pak, Nitrate reduction using an electrode as direct electron donor in a biofilm-electrode reactor, Process Biochem. 40 (2005) 3383–3388.

[113] S. Tong, H. Liu, C. Feng, N. Chen, Y. Zhao, B. Xu, J. Zhao, M. Zhu, Stimulation impact of electric currents on heterotrophic denitrifying microbial viability and denitrification performance in high concentration nitrate-contaminated wastewater, J Environ Sci. 77 (2019) 363–371.

[114] Y. Xia, H. Chen, J. Zhao, W. Li, Shifts of Biomass and Microbial Community Structure in Response to Current Densities in a Biofilm Electrode Reactor for NO_x Removal, Energy & Fuels. 33 (2019) 5415–5421.

[115] V. Wei, M. Elektorowicz, J.A. Oleszkiewicz, Influence of electric current on bacterial viability in wastewater treatment, Water Res. 45 (2011) 5058–5062.

[116] K.A. Karanasios, M.K. Michailides, I.A. Vasiliadou, S. Pavlou, D. V. Vayenas, Potable water hydrogenotrophic denitrification in packed-bed bioreactors coupled with a solar-electrolysis hydrogen production system, New Pub: Balaban. 33 (2012) 86–96.

[117] R. Eamrat, Y. Tsutsumi, T. Kamei, W. Khanichaidecha, Y. Tanaka, F. Kazama, Optimization of hydrogenotrophic denitrification behavior using continuous and intermittent hydrogen gas supply, J Water Environ Technol. 15 (2017) 65–75.

[118] W. Xing, Y. Wang, T. Hao, Z. He, F. Jia, H. Yao, pH control and microbial community analysis with HCl or CO_2 addition in H_2-based autotrophic denitrification, Water Res. 168 (2020) 115200.

[119] K. Kirujika, S. Kreshaanth, C. Gunathilake, T. Udagedara, A. Manipura, Investigation of electrochemical denitrification of prawn-farm wastewater, Sep Sci Technol. 57 (2020) 2862–2869.

[120] S. Yuan, Y. Fan, Y. Zhang, M. Tong, P. Liao, Pd-Catalytic in Situ Generation of H_2O_2 from H_2 and O_2 Produced by Water Electrolysis for the Efficient Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B, Environ Sci Technol. 45 (2011) 8514–8520.

[121] M. Majlesi, S.M. Mohseny, M. Sardar, S. Golmohammadi, A. Sheikhmohammadi, Improvement of aqueous nitrate removal by using continuous electrocoagulation/electroflotation unit with vertical monopolar electrodes, Sustainable Environment Research. 26 (2016) 287–290.

[122] W.T. Mook, M.H. Chakrabarti, M.K. Aroua, G.M.A. Khan, B.S. Ali, M.S. Islam, M.A. Abu Hassan, Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review, Desalination. 285 (2012) 1–13.

[123] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, S. Yang, N. Sugiura, Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method, Bioresour Technol. 101 (2010) 6553–6557.

[124] S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, P. Westerhoff, Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications, Appl Catal B. 236 (2018) 546–568.

[125] A.K. Benekos, F.E. Tziora, A.G. Tekerlekopoulou, S. Pavlou, Y. Qun, A. Katsaounis, D. V. Vayenas, Nitrate removal from groundwater using a batch and continuous flow hybrid Fe-electrocoagulation and electrooxidation system, J Environ Manage. 297 (2021) 113387.

[126] A.N. Ghanim, S.K. Ajjam, Kinetic Modelling of Nitrate Removal from Aqueous Solution during Electrocoagulation, Civ Environ Res. 3 (2013).

[127] A. Mohammadi, A. Khadir, R.M.A. Tehrani, Optimization of nitrogen removal from an anaerobic digester effluent by electrocoagulation process, J Environ Chem Eng. 7 (2019) 103195.

[128] M. Ghazouani, L. Bousselmi, H. Akrout, Combined electrocoagulation and electrochemical treatment on BDD electrodes for simultaneous removal of nitrates and phosphates, J Environ Chem Eng. 8 (2020) 104509.

[129] A. Attour, M. Touati, M. Tlili, M. Ben Amor, F. Lapicque, J.P. Leclerc, Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes, Sep Purif Technol. 123 (2014) 124–129.

[130] Rakhmania, H. Kamyab, M.A. Yuzir, N. Abdullah, L.M. Quan, F.A. Riyadi, R. Marzouki, Recent Applications of the Electrocoagulation Process on Agro-Based Industrial Wastewater: A Review, Sustainability. 14 (2022) 1985.

[131] P.I. Omwene, M. Kobya, O.T. Can, Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes, Ecol Eng. 123 (2018) 65–73.

[132] A. Reza, L. Chen, Electrochemical treatment of livestock waste streams. A review, Environ Chem Lett. 20 (2022) 1863–1895.

[133] O. Sahu, B. Mazumdar, P.K. Chaudhari, Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review, Enviro Sci & Pollution Res. 21 (2014) 2397–2413.

[134] A. Tahreen, M.S. Jami, F. Ali, Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review, J Water Process Eng. 37 (2020) 101440.

[135] Ş. Irdemez, N. Demircioğlu, Y.Ş. Yildiz, Z. Bingül, The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes, Sep Purif Technol. 52 (2006) 218–223.

[136] P. Gautam, S. Kumar, S. Lokhandwala, Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review, J Clean Prod. 237 (2019) 117639.

[137] A. Ziouvelou, A.G. Tekerlekopoulou, D. V. Vayenas, A hybrid system for groundwater denitrification using electrocoagulation and adsorption, J Environ Manage. 249 (2019) 109355.

[138] S. Vasudevan, J. Lakshmi, J. Jayaraj, G. Sozhan, Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes, J Hazard Mater. 164 (2009) 1480–1486.

[139] D. Tibebe, Y. Kassa, A.N. Bhaskarwar, Treatment and characterization of phosphorus from synthetic wastewater using aluminum plate electrodes in the electrocoagulation process, BMC Chem. 13 (2019) 1–14.

[140] M. Damaraju, R. Muraki, D. Bhattacharyya, T.K. Panda, K.K. Kurilla, Treatment of a distillery wastewater in a bipolar-mode electrocoagulation system: performance evaluation and kinetic analysis, Int J Civ Eng. 17 (2019) 1643–1652.

[141] D. Lakshmanan, D.A. Clifford, G. Samanta, Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation, Environ Sci Technol. 43 (2009) 3853–3859.

[142] M. Ingelsson, N. Yasri, E.P.L. Roberts, Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review, Water Res. 187 (2020) 116433.

[143] C.A. Igwegbe, O.D. Onukwuli, J.O. Ighalo, C.J. Umembamalu, Electrocoagulation-flocculation of aquaculture effluent using hybrid iron and aluminium electrodes: A comparative study, Chemical Engineering Journal Advances. 6 (2021) 100107.

[144] J.B. Parsa, H.R. Vahidian, A.R. Soleymani, M. Abbasi, Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption, Desalination. 278 (2011) 295–302.

[145] A. Grobelak, A. Grosser, M. Kacprzak, T. Kamizela, Sewage sludge processing and management in small and medium-sized municipal wastewater treatment plant-new technical solution, J Environ Manage. 234 (2019) 90–96.

[146] A. Grobelak, A. Placek, A. Grosser, B.R. Singh, Å.R. Almås, A. Napora, M. Kacprzak, Effects of single sewage sludge application on soil phytoremediation, J Clean Prod. 155 (2017) 189–197.

[147] O.S. Djandja, L.X. Yin, Z.C. Wang, P.G. Duan, From wastewater treatment to resources recovery through hydrothermal treatments of municipal sewage sludge: A critical review, Process Saf Environ Prot. 151 (2021) 101–127.

[148] L. Spinosa, A. Ayol, J.C. Baudez, R. Canziani, P. Jenicek, A. Leonard, W. Rulkens, G. Xu, L. van Dijk, Sustainable and Innovative Solutions for Sewage Sludge Management, Water. 3 (2011) 702–717.

[149] R. Boavida-Dias, J.R. Silva, A.D. Santos, R.C. Martins, L.M. Castro, R.M. Quinta-Ferreira, A Comparison of Biosolids Production and System Efficiency between Activated Sludge, Moving Bed Biofilm Reactor, and Sequencing Batch Moving Bed Biofilm Reactor in the Dairy Wastewater Treatment, Sustainability. 14 (2022) 2702.

[150] K. Rajaniemi, S. Tuomikoski, U. Lassi, Electrocoagulation Sludge Valorization—A Review, Resources. 10 (2021) 127.

[151] O. Larue, E. Vorobiev, Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, Int J Miner Process. 71 (2003) 1–15.

[152] H. Huang, P. Zhang, Z. Zhang, J. Liu, J. Xiao, F. Gao, Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology, J Clean Prod. 127 (2016) 302–310.

[153] G. V. Talekar, S. Mutnuri, Electrochemical removal and recovery of ammonia and phosphates from blackwater and wetland passed blackwater, Sustainable Energy Technologies and Assessments. 47 (2021) 101374.

[154] G.P. Bhoi, K.S. Singh, D.A. Connor, Optimization of phosphorus recovery using electrochemical struvite precipitation and comparison with iron electrocoagulation system, Water Environ Res. (2023) e10847.

[155] W. Janczukowicz, J. Rodziewicz, K. Czaplicka, I. Kłodowska, A. Mielcarek, The effect of volatile fatty acids (VFAs) on nutrient removal in SBR with biomass adapted to dairy wastewater, J Environ Sci Heal A. 48 (2013) 809–816.

[156] M. Dannemand, J.M. Schultz, J.B. Johansen, S. Furbo, Long term thermal energy storage with stable supercooled sodium acetate trihydrate, Appl Therm Eng. 91 (2015) 671–678.

[157] A. Mielcarek, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, K. Bryszewski, Effect of acetic acid on denitrification and dephosphatation process efficiencies in sequencing batch biofilm reactor, J Environ Sci. 19 (2018) 176–180.

[158] S. Tong, N. Chen, H. Wang, H. Liu, C. Tao, C. Feng, B. Zhang, C. Hao, J. Pu, J. Zhao, Optimization of C/N and current density in a heterotrophic/biofilm-electrode autotrophic denitrification reactor (HAD-BER), Bioresour Technol. 171 (2014) 389–395.

[159] I. Kłodowska, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, 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 (2018) 143–152.

[160] S. Ragaveena, A. Shirly Edward, U. Surendran, Smart controlled environment agriculture methods: a holistic review, Rev Environ Sci Biotechnol. 20 (2021) 887–913.

[161] D. Galí, D. Anguera, REWAGEN: Electrochemical water treatment system in the dairy industry with hydrogen recovery and electricity production, Acondicionamiento Tarrasense - LEITAT. (2014).

[162] R. Pöykiö, G. Watkins, O. Dahl, Characterisation of municipal sewage sludge as a soil improver and a fertilizer product, Ecological Chemistry and Engineering S. 26 (2019) 547–557.

[163] S. Cortez, P. Teixeira, R. Oliveira, M. Mota, Effect of operating parameters on denitrification in an anoxic rotating biological contactor, Environ Technol. 30 (2009) 1381–1389.

[164] A. Mohseni-Bandpi, D.J. Elliott, M.A. Zazouli, Biological nitrate removal processes from drinking water supply - A review, J Environ Health Sci Eng. 11 (2013) 1–11.

[165] S. Cortez, P. Teixeira, R. Oliveira, M. Mota, Denitrification of a landfill leachate with high nitrate concentration in an anoxic rotating biological contactor, Biodegradation. 22 (2011) 661–671.

[166] F. Ilhan, U. Kurt, O. Apaydin, M.T. Gonullu, Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, J Hazard Mater. 154 (2008) 381–389.

[167] D.L. Fortela, R. Hernandez, W.T. French, M. Zappi, E. Revellame, W. Holmes, A. Mondala, Extent of inhibition and utilization of volatile fatty acids as carbon sources for activated sludge microbial consortia dedicated for biodiesel production, Renew Energy. 96 (2016) 11–19.

[168] P.B. Dhamole, S.F. D'Souza, S.S. Lele, A review on alternative carbon sources for biological treatment of nitrate waste, Journal of The Institution of Engineers (India): Series E. 96 (2015) 63–73.

[169] H. Sun, Q. Yang, Y. Peng, X. Shi, S. Wang, S. Zhang, Nitrite accumulation during the denitrification process in SBR for the treatment of pre-treated landfill leachate, Chin J Chem Eng. 17 (2009) 1027–1031.

[170] S. Ge, Y. Peng, S. Wang, C. Lu, X. Cao, Y. Zhu, Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO3-N, Bioresour Technol. 114 (2012) 137–143.

[171] W. Qian, B. Ma, X. Li, Q. Zhang, Y. Peng, Long-term effect of pH on denitrification: High pH benefits achieving partial-denitrification, Bioresour Technol. 278 (2019) 444–449.

[172] T.V. Krishna Mohan, K. Renu, Y.V. Nancharaiah, P.M. Satya Sai, V.P. Venugopalan, Nitrate removal from high strength nitrate-bearing wastes in granular sludge sequencing batch reactors, J Biosci Bioeng. 121 (2016) 191–195.

[173] J. Oh, J. Silverstein, Acetate limitation and nitrite accumulation during denitrification, Journal of Environmental Engineering. 125 (1999) 234–242.

[174] A. Mielcarek, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, D. Dabrowska, S. Ciesielski, A. Thornton, J. Struk-Sokołowska, Citric acid application for denitrification process support in biofilm reactor, Chemosphere. 171 (2017) 512–519.

[175] A. Shalaby, E. Nassef, A. Mubark, M. Hussein, Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium electrodes, Am J Environ Sci. 1 (2014) 90–98.

[176] I. Kłodowska, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, 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, Journal of Ecological Engineering. 19 (2018) 172–179.

[177] E. Nariyan, C. Wolkersdorfer, M. Sillanpää, Sulfate removal from acid mine water from the deepest active European mine by precipitation and various electrocoagulation configurations, J Environ Manage. 227 (2018) 162–171.

[178] T. Foudhaili, O. Lefebvre, L. Coudert, C.M. Neculita, Sulfate removal from mine drainage by electrocoagulation as a stand-alone treatment or polishing step, Miner Eng. 152 (2020) 106337.

[179] Y. Lei, I. Hidayat, M. Saakes, R. van der Weijden, C.J.N. Buisman, Fate of calcium, magnesium and inorganic carbon in electrochemical phosphorus recovery from domestic wastewater, Chem Eng J. 362 (2019) 453–459.

[180] M. Behbahani, M.R.A. Moghaddam, M. Arami, A comparison between aluminum and iron electrodes on removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation process., Int J Environ Res. 5 (2011) 403–412.

[181] H. Chai, S. Deng, X. Zhou, C. Su, Y. Xiang, Y. Yang, Z. Shao, L. Gu, X. Xu, F. Ji, Q. He, Nitrous oxide emission mitigation during low–carbon source wastewater treatment: effect of external carbon source supply strategy, Enviro Sci & Pollution Res. 26 (2019) 23095–23107.

[182] H. Jiang, P. Yang, Z. Wang, S. Ren, J. Qiu, H. Liang, Y. Peng, X. Li, Q. Zhang, Efficient and advanced nitrogen removal from mature landfill leachate via combining nitritation and denitritation with Anammox in a single sequencing batch biofilm reactor, Bioresour Technol. 333 (2021) 125138.

[183] Y. Wang, P. Kuntke, M. Saakes, R.D. van der Weijden, C.J.N. Buisman, Y. Lei, Electrochemically mediated precipitation of phosphate minerals for phosphorus removal and recovery: Progress and perspective, Water Res. 209 (2022) 117891.

[184] Q. Wang, Z. Liao, D. Yao, Z. Yang, Y. Wu, C. Tang, Phosphorus immobilization in water and sediment using iron-based materials: A review, Science of The Total Environment. 767 (2021) 144246.

[185] J.Y. Lee, A. Rahman, J. Behrens, C. Brennan, B. Ham, H.S. Kim, C.W. Nho, S.T. Yun, H. Azam, M.J. Kwon, Nutrient removal from hydroponic wastewater by a microbial consortium and a culture of Paracercomonas saepenatans, N Biotechnol. 41 (2018) 15–24.

[186] Y. He, Y. Wang, X. Song, High-effective denitrification of low C/N wastewater by combined constructed wetland and biofilm-electrode reactor (CW–BER), Bioresour Technol. 203 (2016) 245–251.

[187] H.A. Moreno-Casillas, D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson, Electrocoagulation mechanism for COD removal, Sep Purif Technol. 56 (2007) 204–211.

[188] A. Benhadji, M. Taleb Ahmed, R. Maachi, Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba, Desalination. 277 (2011) 128–134.

[189] M. Eyvaz, Treatment of brewery wastewater with electrocoagulation: improving the process performance by using alternating pulse current, Int J Electrochem Sci. 11 (2016) 4988–5008.

[190] R. Hao, S. Li, J. Li, C. Meng, Denitrification of simulated municipal wastewater treatment plant effluent using a three-dimensional biofilm-electrode reactor: Operating performance and bacterial community, Bioresour Technol. 143 (2013) 178–186.

[191] Q. Wang, J. Xu, Y. Ge, Y. Zhang, H. Feng, Y. Cong, Efficient nitrogen removal by simultaneous photoelectrocatalytic oxidation and electrochemically active biofilm denitrification, Electrochim Acta. 198 (2016) 165–173.

[192] X. Lin, H. Yin, L. Wang, Y. Chen, F. Zhao, Y. Pu, X. Tang, Study of a three-dimensional biofilm-electrode reactor (3D-BER) that combined heterotrophic and autotrophic denitrification (HAD) to remove nitrate from water, RSC Adv. 13 (2023) 14675–14684.

[193] M. Zhu, J. Fan, M. Zhang, Z. Li, J. Yang, X. Liu, X. Wang, Current intensities altered the performance and microbial community structure of a bio-electrochemical system, Chemosphere. 265 (2021) 129069.

[194] R. Du, Y. Peng, S. Cao, B. Li, S. Wang, M. Niu, Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation, Appl Microbiol Biotechnol. 100 (2016) 2011–2021.

[195] C.C. Chang, K.T. Szu, K.H. Hsien, Hydrogenotrophic denitrification with immobilized Alcaligenes eutrophus for drinking water treatment, Bioresour Technol. 69 (1999) 53–58.

[196] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö, U. Lassi, J. Roininen, Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies, J Water Process Eng. 8 (2015) e50–e57.

[197] J.Y. Lee, A. Rahman, H. Azam, H.S. Kim, M.J. Kwon, Characterizing nutrient uptake kinetics for efficient crop production during Solanum lycopersicum var. cerasiforme Alef. growth in a closed indoor hydroponic system, PLoS One. 12 (2017) e0177041.

[198] J. Tejera, D. Hermosilla, A. Gascó, R. Miranda, V. Alonso, C. Negro, Á. Blanco, Treatment of mature landfill leachate by electrocoagulation followed by Fenton or UVA-LED photo-Fenton processes, J Taiwan Inst Chem Eng. 119 (2021) 33–44.

[199] P. Krystynik, P. Masin, Z. Krusinova, P. Kluson, Ecologically Non-Invasive Decontamination of Natura 2000 Locality from Old Deposits of Hexavalent Chromium and Bivalent Nickel by Modular Electrocoagulation Combined with $Ca(OH)_2$ Addition, Water. 12 (2020) 2894.

[200] S. Zhai, M. Ji, Y. Zhao, S.G. Pavlostathis, Q. Zhao, Effects of salinity and COD/N on denitrification and bacterial community in dicyclic-type electrode based biofilm reactor, Chemosphere. 192 (2018) 328–336.

[201] J.N. Hakizimana, B. Gourich, M. Chafi, Y. Stiriba, C. Vial, P. Drogui, J. Naja, Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches, Desalination. 404 (2017) 1–21.

[202] C.P.L. Grady, G.T. Daigger, N.G. Love, C.D.M. Filipe, Biological wastewater treatment., 3rd ed, Taylor and Francis Group: Boca Raton, Boca Raton, USA, 2011.

[203] J. Podedworna, K. Umiejewska, Technologia osadów ściekowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2008.

[204] J. Milik, R. Pasela, M. Szymczak, M. Chalamoński, Ocena składu fizyczno-chemicznego osadów ściekowych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków, Rocznik Ochrona Środowiska. (2016) 579--590.

[205] B.-S. Choi, S.-S. Lee, Y.M. Awad, Y.-S. Ok, Feasibility of Reclaimed Wastewater and Waste Nutrient Solution for Crop Production in Korea, Korean J Environ Agric. 30 (2011) 118–124.

[206] E.A.M. Beerling, C. Blok, A.A. Van Der Maas, E.A. Van Os, Closing the water and nutrient cycles in soilless cultivation systems, Acta Hortic. 1034 (2014) 49–55.

Spis tabel

Tabela 1 Zawartość makroelementów, EC i pH pożywki stosowanej dla wybranych warzyw uprawianych na podłożach mineralnych [46].....13

Tabela 2 Zmiany składu pożywki wykorzystywanej w uprawie pomidorów na wełnie mineralnej [47] 14

Tabela 3 Miesięczne straty składników odżywczych w uprawach bezglebowych prowadzonych w systemie otwartym [12] 15

Tabela 4 Stężenie zanieczyszczeń w ściekach szklarniowych odprowadzanych z upraw bezglebowych 17

Tabela 5 Parametry technologiczne reaktora SBBR 34

Tabela 6 Wskaźniki fizykochemiczne ścieków doprowadzanych do reaktorów 39

Tabela 7 Wartość odczynu, przewodności elektrolitycznej oraz ogólnego węgla organicznego po dodaniu substratów organicznych w etapie I i IIa 40

Tabela 8 Wartość odczynu, przewodności elektrolitycznej oraz ogólnego węgla organicznego po dodaniu substratów organicznych w etapie IIb, IIIa oraz IIIb.....40

Tabela 9 Parametry kinetyczne wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie I-(k-stała szybkości -[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania-[$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$]-, R^2-współczynnik determinacji 45

Tabela 10 Parametry kinetyczn1e wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie II-(k-stała szybkości -[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania- [$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$]-, R^2-współczynnik determinacji.....59

Tabela 11 Parametry kinetyczne wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie IIb-(k-stała szybkości-[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania-[$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$], R^2-współczynnik determinacji 68

Tabela 12 Parametry kinetyczne wykorzystania związków organicznych (A) oraz usuwania azotu ogólnego (B) i fosforu ogólnego (C) w etapie III-(k-stała szybkości-[$1 \cdot h^{-1}$], r-szybkość usuwania-[$mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$]-, R^2-współczynnik determinacji.....80

Tabela 13 Zawartość procentowa azotu, fosforu, potasu, węgla oraz żelaza w powstających osadach 98

Spis rysunków

Rysunek 1 Zalety upraw bezglebowych [33–35] 10

Rysunek 2 System upraw bezglebowych: aeroponika (a), system kropelkowy (b), system głębokiego przepływu (c) oraz o przepływie cienkowarstwowym (d) [36] 11

Rysunek 3 Stanowisko badawcze oraz schemat reaktora SBBR 35

Rysunek 4 Schemat przeprowadzenia badań w etapie I 36

Rysunek 5 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIa 37

Rysunek 6 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIb 37

Rysunek 7 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIIa 38

Rysunek 8 Schemat przeprowadzenia badań w etapie IIIb 38

Rysunek 9 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie I 43

Rysunek 10 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie I 47

Rysunek 11 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w ściekach oczyszczonych (R1-R9) w etapie I (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora) 48

Rysunek 12 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie I 51

Rysunek 13 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych . 54

Rysunek 14 Stężenie żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie I 56

Rysunek 15 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIa 58

Rysunek 16 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w oczyszczonych (R1-R6) w etapie IIa (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora) 60

Rysunek 17 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIa 61

Rysunek 18 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIa 63

Rysunek 19 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIa 65

Rysunek 20 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIb 68

Rysunek 21 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIb 70

Rysunek 22 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w oczyszczonych (R1-R6) w etapie IIb (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora) 70

Rysunek 23 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIb 73

Rysunek 24 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIb 76

Rysunek 25 Stężenie żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie IIb 77

Rysunek 26 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIIa 78

Rysunek 27 Sprawność wykorzystania związków organicznych w etapie IIIb 79

Rysunek 28 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIIa 81

Rysunek 29 Sprawność usuwania azotu ogólnego w etapie IIIb 82

Rysunek 30 Procentowy udział form azotu w ściekach dopływających i w oczyszczonych (R1-R2´) w etapie IIIa (S.SZ-ścieki dopływające do reaktora) 83

Rysunek 31 Procentowy udział form azotu w ściekach w oczyszczonych(R1-R2´) w etapie IIIb 83

Rysunek 32 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIIa 86

Rysunek 33 Sprawność usuwania fosforu ogólnego w etapie IIIb 86

Rysunek 34 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIIa 88

Rysunek 35 Odczyn (A) oraz przewodność elektrolityczna (B) w ściekach oczyszczonych w etapie IIIb 89

Rysunek 36 Stężenie żelaza ogólnego w ściekach oczyszczonych w etapie IIIa-(A) i IIIb-(B) 90

Rysunek 37 Ilość osadów (SM) odprowadzanych z reaktorów wraz ze ściekami oczyszczonymi w etapie I 91

Rysunek 38 Procentowy udział suchej masy mineralnej (s.m.m) i organicznej (s.m.o) w osadach w etapie I 92

Rysunek 39 Ilość osadów (SM) odprowadzanych z reaktorów wraz z oczyszczonymi ściekami w etapie IIa i IIb 93

Rysunek 40 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIa 93

Rysunek 41 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIb 94

Rysunek 42 Ilość osadów (SM) odprowadzanych z reaktorów wraz z oczyszczonymi ściekami w etapie IIIa i IIIb 95

Rysunek 43 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIIa 95

Rysunek 44 Procentowy udział suchej masy mineralnej i organicznej w osadach w etapie IIIb 95

Rysunek 45 Schemat układu technologicznego do oczyszczania ścieków szklarniowych ... 101

EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z UPRAWY BEZGLEBOWEJ W SEKWENCYJNYM REAKTORZE PORCJOWYM Z BŁONĄ BIOLOGICZNĄ (SBBR) Z ZASTOSOWANIEM STAŁEGO PRĄDU ELEKTRYCZNEGO

mgr inż. Kamil Łukasz Bryszewski

Słowa klucze: oczyszczanie ścieków szklarniowych, reaktor sekwencyjny z błoną biologiczną, związki azotu i fosforu, zewnętrzne źródła węgla, sposób dozowania substratu, sposób zasilania prądem elektrycznym reaktorów.

Streszczenie

Ścieki szklarniowe powstają w trakcie prowadzenia upraw bezglebowych w systemie otwartym oraz w przypadku konieczności wymiany pożywki w systemie zamkniętym. W systemie tym nadmiar pożywki, zwany przelewem lub wodami drenarskimi, odprowadzany jest w formie nieoczyszczonej do środowiska. Ścieki ogrodnicze odpływające z upraw bezglebowych charakteryzują się wysokim stężeniem azotu i fosforu. Stężenie azotu ogólnego może wynosić od 150 do 600 mg $N \cdot L^{-1}$, natomiast fosforu ogólnego wynosi 30-400 mg $P \cdot L^{-1}$. Odprowadzanie nieoczyszczonego drenażu do środowiska powoduje zanieczyszczenie wód gruntowych i powierzchniowych oraz samego gruntu przylegającego do szklarni. Nierozwiązany problem z oczyszczaniem ścieków szklarniowych występuje na całym świecie i stanowi przesłankę do poszukiwania rozwiązań umożliwiających sprawne usuwanie z nich związków azotu i fosforu.

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju, dawki i sposobu dozowania zewnętrznego źródła węgla organicznego oraz stałego prądu elektrycznego na efektywność procesów biologicznych i elektrochemicznych zachodzących podczas oczyszczania ścieków z bezglebowej uprawy pomidorów w sekwencyjnym reaktorze porcjowym z błoną biologiczną (SBBR). W badaniach wykorzystano rzeczywiste ścieki ogrodnicze pochodzące ze szklarni o powierzchni około 200 000 m^2, w której uprawiane są pomidory na podłożu z wełny mineralnej. Wewnątrz reaktora typu SBBR zainstalowano anodę wykonaną z żelaza, natomiast katodę stanowiły tarcze ze stali nierdzewnej zamontowane na obracającym się pionowym wale. Konstrukcja reaktora pozwalała na symultaniczne przeprowadzenie procesów denitryfikacji hydrogenotroficznej i heterotroficznej, elektrochemicznej redukcji azotanów(V) i elektrokoagulacji związków fosforu. Elektrody były podłączone do zasilacza prądu stałego. Badania były podzielone na trzy etapy: etap I pozwolił na określenie wpływu rodzaju i dawki zewnętrznego źródła węgla organicznego oraz stałego prądu elektrycznego na wskaźniki jakościowe ścieków; etap IIa pozwolił na określenie wpływu sposobu dozowania substratu organicznego na jakość

ścieków oczyszczonych; etap IIb określał wpływ oddziaływania stałego prądu elektrycznego na efektywność oczyszczania ścieków szklarniowych; etap III miał za zadanie określenie wpływu kolejności zastosowanych procesów biologicznych i elektrochemicznych na sprawność usuwania związków azotu i fosforu, a także wykorzystanie substratu organicznego.

Na podstawie uzyskanych wyników przedstawiono koncepcję zastosowania reaktora porcjowego z błoną biologiczną do oczyszczania ścieków szklarniowych. Uzyskane wyniki badań pozwoliły przedstawić szereg wniosków, wśród których można wyróżnić:

- Ilość związków organicznych, zarówno kwasu octowego jak i octanu sodu, wyrażona stosunkiem C/N 1,5 była odpowiednia do uzyskania wysokiej sprawności usuwania azotu ogólnego, jednocześnie nie powodowała znacznej ilości związków organicznych w ściekach oczyszczonych. Zastosowanie stosunku C/N 1 powoduje spadek efektywności usuwania azotu ogólnego, natomiast zastosowanie C/N 2 powoduje istotny wzrost niewykorzystanych związków organicznych.
- Równomierne dozowanie substratu organicznego oraz doprowadzenie go w dwóch dawkach (50% na początku cyklu i 50% po 12 h pracy reaktora) powodowało spadek szybkości usuwania azotu ogólnego w reaktorze biologicznym. Azot ogólny był wtedy usuwany zgodnie z równaniem zerowego rzędu. Usuwanie azotu ogólnego w reaktorze biologicznym z doprowadzaniem całej dawki substratu na początku cyklu przebiegało zgodnie z równaniem pseudopierwszego rzędu, a zanotowana szybkość reakcji była najwyższa.
- Niezależnie od zastosowanego układu oczyszczania w dwóch reaktorach (elektrochemicznego i biologicznego) zastosowanie kwasu octowego zapewniało wyższą sprawność wykorzystania substratu organicznego niż w reaktorach bio-elektrochemicznych w każdym wariancie zasilania stałym prądem elektrycznym
- Przy zastosowaniu octanu sodu w układzie dwóch reaktorów, w którym najpierw prowadzono procesy biologiczne a następnie elektrochemiczne efektywność usuwania azotu była wyższa tylko od uzyskanej w reaktorze bio-elektrochemicznym, w którym dostarczano stały prąd elektryczny przez 24h.
- Podwyższenie gęstości prądu elektrycznego powyżej 1,2 $A \cdot m^{-2}$ nie powodowało znacznego wzrostu sprawności usuwania fosforu ogólnego w reaktorze elektrochemicznym.
- W reaktorach z zastosowaniem kwasu octowego, niezależnie od rodzaju reaktora, zanotowano pełniejsze wykorzystanie substratu organicznego w porównaniu z octanem sodu.

- Sprawność usuwania azotu ogólnego w układzie rektora elektrochemicznego, a następnie biologicznego była wyższa niż w reaktorach bio-elektrochemicznych niezależnie od zastosowanego sposobu zasilania prądem elektrycznym.
- Rodzaj zastosowanego źródła węgla w reaktorze biologicznym ma istotny wpływ na ilość usuniętego azotu ogólnego w przeliczeniu na miligram doprowadzanego źródła węgla organicznego.
- Koncentracja związków fosforu w ściekach oczyszczonych w układach reaktorów biologicznego i elektrochemicznego (niezależnie od konfiguracji), zarówno z zastosowaniem octanu sodu jak i kwasu octowego była niższa niż w odpływie z reaktorów biologicznych, elektrochemicznych i bio-elektrochemicznych.
- Udział procentowy azotu i fosforu w osadach był najwyższy w reaktorach, gdzie zastosowano wyłącznie prąd elektryczny.

EFFECTIVENESS OF TREATMENT OF DRAINAGE FROM SOILLESS CULTIVATION IN A SEQUENCING BATCH BIOFILM REACTOR (SBBR) WITH DIRECT ELECTRIC CURRENT

M.Sc. Eng Kamil Łukasz Bryszewski

Keywords: soilless plant cultivation wastewater treatment, sequential reactor with biofilm, nitrogen and phosphorus compounds, external carbon source, method of substrate dosing, method of supplying reactors with direct electric current

Summary

Greenhouse wastewater is generated during soilless plant cultivation in an open system or when there is a need for exchanging nutrient medium in a closed system. Herein, nutrient excess – referred to as overflow or drainage – is discharged untreated to the natural environment. Horticultural wastewater outflowing from soilless cultivation systems have high concentrations of nitrogen and phosphorus, with total nitrogen concentration ranging from 150 to 600 mg N·L-1, and that of total phosphorus from 30 to 400 mg P·L-1. Discharge of untreated drainage to the natural environment causes the contamination of groundwaters, surface waters as well as the ground adjacent to the greenhouse. The unsolved problem of greenhouse drainage treatment, posing severe threat worldwide, has urged the search for novel solutions enabling effective removal of nitrogen and phosphorus compounds.

The present study aimed to determine, the type, dose, and feeding method of an external source of organic carbon and direct electric current on the effectiveness of biological and electrochemical processes ongoing during the treatment of wastewater from soilless tomato cultivation in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR). Experiments were conducted with real horticultural drainage from a greenhouse (surface area of approximately 200,000 m2), wherein tomatoes are grown on the substratum from mineral wool. The SBBR had an anode made of iron and a cathode made of stainless-steel disks mounted on a rotating vertical shaft. The reactor's construction enabled running simultaneous processes of hydrogenotrophic and heterotrophic denitrification, electrochemical nitrate(V) reduction, and electrocoagulation of phosphorus compounds. The electrodes were connected to a direct current power supply. The study was divided into three stages: stage I enabled determining the effect of type and dose of an external organic carbon source and direct electric current on the quality parameters of drainage; stage IIa allowed determining the effect of organic substrate feeding method on effluent quality;

stage IIb aimed to determine the effect of direct electric current on greenhouse drainage treatment effectiveness; whereas stage III was expected to determine the effect of the order biological and electrochemical processes applied on the effectiveness of nitrogen and phosphorus removal and also organic substrate consumption.

The results obtained allowed presenting the concept of using a batch reactor with a biofilm to treat greenhouse wastewater and formulating several conclusions, the most important of which include:

- The concentration of organic compounds, both acetic acid and sodium acetate, expressed as the C/N=1.5, was adequate to achieve high efficiency of total nitrogen removal, while at the same time it did not result in a significant amount of organic compounds in the treated wastewater. At C/N=1, the in total nitrogen removal efficiency decreased, while C/N=2 resulted in a significant increase in the concentration of unused organic compounds.
- Even dosing of organic substrate and feeding it in two doses (50% at the beginning of the cycle and 50% after 12 h of reactor operation) caused a decrease in the removal rate of total nitrogen in the bioreactor. Total nitrogen was then removed according to the zero-order equation. Removal of total nitrogen in the bioreactor fed with the entire dose of the substrate at the beginning of the cycle followed the pseudo-first-order equation, and the recorded reaction rate was the highest.
- Regardless of the treatment system used in the two reactors (electrochemical and biological), the use of acetic acid ensured a higher organic substrate consumption efficiency than in the bio-electrochemical reactors -under any DC power option.
- Using sodium acetate in a two-reactor system, in which first biological and then electrochemical processes were carried out, the efficiency of nitrogen removal was higher only compared to that obtained in the bio-electrochemical reactor, in which a constant electric current was supplied for 24 hours.
- Increasing the electric current density above 1.2 $A \cdot m^{-2}$ did not significantly increase the efficiency of total phosphorus removal in the electrochemical reactor.
- In reactors using acetic acid, regardless of their type, higher consumption of the organic substrate was recorded compared to sodium acetate.
- The efficiency of total nitrogen removal in the electrochemical and then biological reactor system was higher than in the bio-electrochemical reactors regardless of the method of electric power supply.

- The type of carbon source used in the bioreactor had a significant impact on the amount of total nitrogen removed per milligram of organic carbon source supplied.
- The concentration of phosphorus compounds in wastewater treated in biological and electrochemical reactor systems (regardless of configuration), both using sodium acetate and acetic acid, was lower than in the effluent from biological, electrochemical and bio- electrochemical reactors.
- The percentage of nitrogen and phosphorus in the sludge was the highest in the reactors supplied with electric current only.