



Wpływ procesu elektrochemicznego na stężenie azotu ogólnego i ortofosforanów w odpływie z reaktora z unieruchomioną błoną biologiczną

*Izabella Kłodowska, Joanna Rodziewicz,
Wojciech Janczukowicz, Urszula Filipkowska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Uregulowania prawne zmierzające do zrównoważonego rozwoju środowiska, wymuszają podejmowanie działań ograniczających proces eutrofizacji. Odprowadzane do naturalnych ekosystemów wodnych ścieki komunalne i przemysłowe, muszą zatem charakteryzować się znikomym ładunkiem związków biogennych. Powszechnie stosowane fizyko-chemiczne, chemiczne i biologiczne metody oczyszczania, nie zawsze okazują się skuteczne i ekonomicznie opłacalne.

Alternatywnym sposobem usuwania związków biogennych ze ścieków, może być połączenie biologicznych i chemicznych procesów oczyszczania w reaktorze z unieruchomioną błoną biologiczną, w warunkach przepływu prądu elektrycznego.

Elektrokoagulacja jako proces elektrochemiczny, charakteryzujący się wysoką skutecznością w usuwaniu rozpuszczonych związków fosforu ze ścieków, był obiektem licznych badań [4, 10, 15–17, 22, 24]. Pod wpływem prądu elektrycznego przebiega proces elektrolitycznego roztwarzania zamontowanych w układzie elektrod, wykonanych najczęściej z aluminium lub żelaza. Generowane jony metali łącząc się z jonami hydroksylowymi wydzielanymi w procesie elektrolizy na katodzie, tworzą wytrącające się wodorotlenki metali, które absorbują rozpuszczalne związki fosforu. Powstałe aglomeraty są oddzielane od ścieków oczyszczonych poprzez sedymentację, flotację lub filtrację [2, 5, 15].

W odróżnieniu od konwencjonalnej koagulacji, elektrokoagulacja nie wymaga dozowania koagulantów, gdyż jony metali są wprowadzane w wyniku rozpuszczania elektrod, a ich ilość regulowana jest natężeniem prądu elektrycznego [11]. Ponadto proces ten charakteryzuje się mniejszą ilością powstających osadów, o lepszych właściwościach sedymentacyjnych i odwadniających [19]. Małe zapotrzebowanie na energię umożliwia korzystanie z ekologicznych źródeł energii np.: w postaci ogniw paliwowych, ogniw słonecznych, wiatraków itp. [16].

Zastosowanie reaktora z unieruchomioną błoną biologiczną umożliwia jednoczesne usuwanie związków fosforu w procesie elektrokoagulacji oraz usuwanie związków azotu w wyniku hydrogenotroficznej denitryfikacji. W warunkach przepływającego prądu elektrycznego, wódór generowany na powierzchni katody w procesie elektrolizy wody, stanowi wewnętrzne źródło energii bakterii hydrogenotroficznych, wykorzystujących go do redukcji azotanów [3, 9]. W odróżnieniu od heterotroficznej denitryfikacji proces ten charakteryzuje się wysoką wydajnością oraz znikomą produkcją osadów ze względu na powolny przyrost biomasy [6]. Poza tym, wodorowy donor jest czysty, mało rozpuszczalny w wodzie (w 20°C – 1,6 mg·L⁻¹) i nie ma konieczności usuwania jego nadmiaru. Jest stosunkowo tanim źródłem elektronów [13, 18, 20].

Celem pracy, było określenie wpływu gęstości prądu elektrycznego na usuwanie związków biogenych ze ścieków, w procesie symultanicznej elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji i elektrokoagulacji, w reaktorze z unieruchomioną błoną biologiczną.

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka ścieków

Doświadczenie prowadzono na zmodyfikowanych ściekach syntetycznych wg Weinbergera (PN-87/C-04616/10). Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach dopływających przedstawiono w tabeli 1.

2.2. Założenia technologiczne

Eksperyment prowadzono przy niskim obciążeniu złoża biologicznego ładunkiem związków organicznych wynoszącym 2,03 [g·m⁻²·d⁻¹] oraz ładunkiem ortofosforanów równym 0,41 [g·m⁻²·d⁻¹]. Równocześnie zastosowano wysokie obciążenie ładunkiem azotu ogólnego na poziomie

4,07 [g·m⁻²·d⁻¹]. Obciążenie hydrauliczne powierzchni złoża wynosiło 50 [dm³·m⁻²·d⁻¹], przy natężeniu przepływu ścieków równym 5 [dm³·d⁻¹]. W badaniach zastosowano zmienne natężenie prądu elektrycznego tj.: 10 mA, 50 mA i 100 mA. Wartości te, odpowiadały gęstości prądu wynoszącej od 0,01 do 0,1 mA·cm⁻². Hydrauliczny czas zatrzymania dla każdego układu był równy 24 h. Niski stosunek C_{ChZT}/N_{NO₃} oraz C_{ChZT}/P_{PO₄} w ściekach doprowadzanych do złoża, nie zapewniał warunków do przebiegu denitryfikacji i defosfatacji.

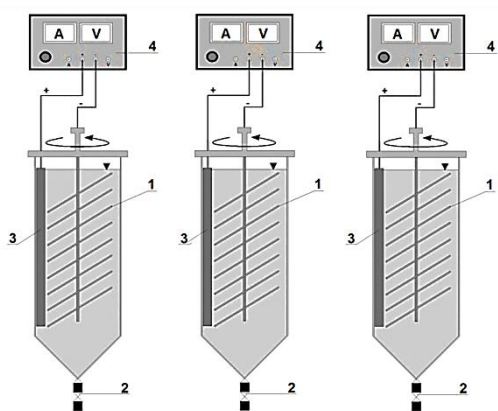
Tabela 1. Parametry zanieczyszczeń w ściekach syntetycznych

Table 1. Pollution parameters in synthetic wastewater

Parametr	Jednostka	Wartość
Azot ogólny	mg N _{og} ·dm ⁻³	81,36
Ortofosforany	mg PO ₄ ·dm ⁻³	8,1
ChZT	mg O ₂ ·dm ⁻³	40,52
Przewodnictwo elektrolityczne	mS·cm ⁻¹	1,3
Odczyn, pH	–	7,54
Temperatura	°C	25,8

2.3. Stanowisko badawcze

Badania prowadzono równolegle w 3 anaerobowych reaktorach z zanurzonymi złożami biologicznymi o obj. 5,0 dm³ każdy (rys. 1). W pojedynczym reaktorze zamontowano 8 tarcz ze stali nierdzewnej z unieruchomioną biomasą, stanowiących katodę o łącznej powierzchni 1000 cm² oraz anodę aluminiową o powierzchni całkowitej 900 cm². Tarcze zamocowane współosiowo na pionowym wale, obracały się z prędkością 10 obr./min.. Elektrody były podłączone przewodami izolowanymi do prostownika w celu zapewnienia wymaganego natężenia prądu elektrycznego.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: (1) katoda – tarcze z unieruchomioną błoną biologiczną, (2) spust, (3) anoda, (4) źródło prądu elektrycznego

Fig. 1. Scheme of the experimental stand: (1) cathode – disks with immobilized biomass, (2) cast, (3) anode, (4) power source

2.4. Metody analityczne i obliczeniowe

W ściekach wykonywano następujące analizy fizyko-chemiczne:

- ortofosforany metodą kolorymetryczną z kwasem askorbinowym [PN 88/C-04537/04],
- azot ogólny analizatorem TOC-L/TNM-L Shimadzu – Analytical & Measuring Instruments Division,
- ChZT metodą dwuchromianową [PN-ISO 6060:2006],
- odczyn i temperaturę miernikiem typu pH HI 123 Hanna Instruments,
- przewodnictwo elektrolityczne miernikiem Conductivity meter, OK-102/1.

Sprawność usuwania ortofosforanów i azotu ogólnego [%]:

$$\eta = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

C_o – stężenie ortofosforanów i azotu ogólnego w dopływie [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$],
 C_e – stężenie ortofosforanów i azotu ogólnego w odpływie [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Teoretyczną ilość uwalnianych jonów Al^{3+} w procesie elektrochemicznym [mol], obliczono korzystając ze wzoru [22]:

$$N = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (2)$$

gdzie:

I – natężenie prądu elektrycznego [A],

t – czas elektrolizy [s],

F – stała Faraday’a – 96 486 [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$],

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej [dla Al, $z = 3$].

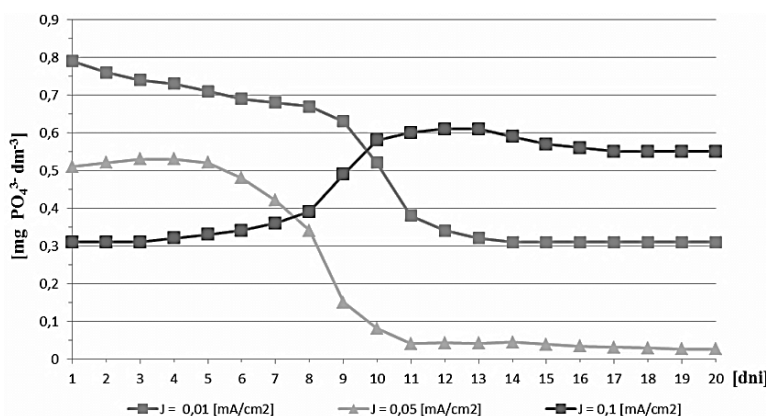
3. Wyniki badań i dyskusja

Stosowanie niskich natężeń prądu elektrycznego, może skutecznie zmniejszyć koncentrację azotu i fosforu w ściekach [14, 21]. Osiąga się tym samym, mniejsze zużycie energii i elektrod, a także ograniczenie ilości powstających osadów [23].

W niniejszych badaniach kształtowanie się koncentracji mineralnych form fosforu w ściekach oczyszczonych w zależności od gęstości przepływającego prądu elektrycznego przedstawiono na rys. 2 i 3. W ściekach dopływających do bioreaktorów stężenie ortofosforanów wynosiło $8,1 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$. W procesie elektrokoagulacji koncentracja ta, bez względu na gęstość prądu, obniżyła się do poziomu poniżej $1 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$. Stwierdzono, iż zwiększanie gęstości prądu powodowało wzrost odczynu ścieków, co bezpośrednio wpłynęło na proces elektrokoagulacji. Najintensywniej przebiegał on przy gęstości prądu równej $0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, kiedy stężenie odpływu wyniosło $0,22 \pm 0,22 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ przy średnim pH równym 8,07. Najwyższą koncentrację zaobserwowano dla najniższej gęstości $0,01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ – $0,51 \pm 0,20 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ przy pH 7,61, co mogło być spowodowane mniejszą ilością wydzielanego Al^{3+} z elektrody. Niewiele niższe stężenie ortofosforanów zanotowano dla najwyższej gęstości prądu elektrycznego $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ na poziomie $0,47 \pm 0,12 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ przy odczynie 9,46.

Obserwowane od połowy eksperymentu wyższe stężenia ortofosforanów w odpływie przy gęstości prądu $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, w porównaniu ze

stężeniami notowanymi dla gęstości $0,01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pokazują, iż zwiększanie gęstości prądu powodowało wzrost odczynu ścieków promując rozpuszczanie wodorotlenku aluminium oraz przyrost warstwy tlenku glinu na powierzchni anody, co zmniejszało ilości uwalnianego Al^{3+} z elektrody (rys. 2 i 3). Nadmierna ilości powstających anionów hydroksylowych, wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego, mogła wpływać na podwyższenie odczynu, a tym samym na obniżenie elektrokoagulacji [12]. Potwierdzają to inni autorzy, którzy obserwowali przy silnie kwaśnym, jak i zasadowym odczynie, spadek efektywności procesu [24, 25]. Wynika to z amfoterycznego charakteru wodorotlenku aluminium, który przy kwaśnym odczynie ($\text{pH}<6$) przechodzi w formę rozpuszczalnych kationowych monomerów Al^{3+} , a przy alkalicznym ($\text{pH}>9$) w rozpuszczalne monomeryczne aniony $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [7, 24].

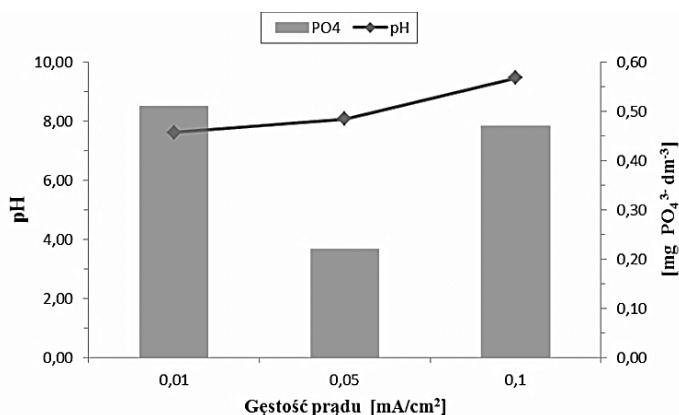


Rys. 2. Wpływ gęstości prądu elektrycznego na stężenie ortofosforanów w odpływie

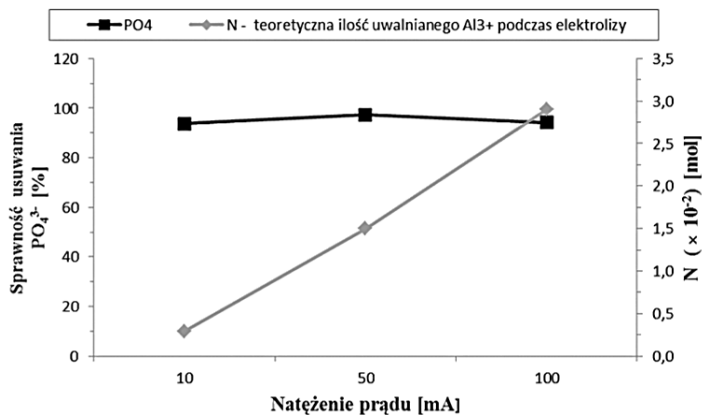
Fig. 2. Effect of electric current density on the concentration of orthophosphates in the effluent

Zaletą omawianego procesu elektrochemicznego z wykorzystaniem anody aluminiowej, w porównaniu z koagulantem chemicznym w postaci soli glinu, jest znaczne zmniejszenie ilości dozowanego koagulantu do układu oraz brak rozpuszczania w szerokim zakresie pH wodorotlenku glinu, mieszczącego się w przedziale od 6,0 do 8,5 [7, 17, 22]. Wskazuje to, na większą wydajność alternatywnej techniki w usuwaniu fosforu ze ścieków. Przeprowadzone badania pokazały, iż zastosowanie

niższej gęstości prądu elektrycznego wynoszącej $0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ w porównaniu z wyższą gęstością $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ powodowało niższe końcowe pH ścieków – 8,07 (rys. 3). Miało to istotny wpływ na efektywniejsze wytrącanie się AlPO_4 . Odnotowano, obniżenie stężenia ortofosforanów w ściekach oczyszczonych o $97,27 \pm 2,45\%$ (rys. 4).



Rys. 3. Wpływ gęstości prądu na odczyn i stężenie ortofosforanów
Fig. 3. Effect of current density on the pH and the concentration of orthophosphates



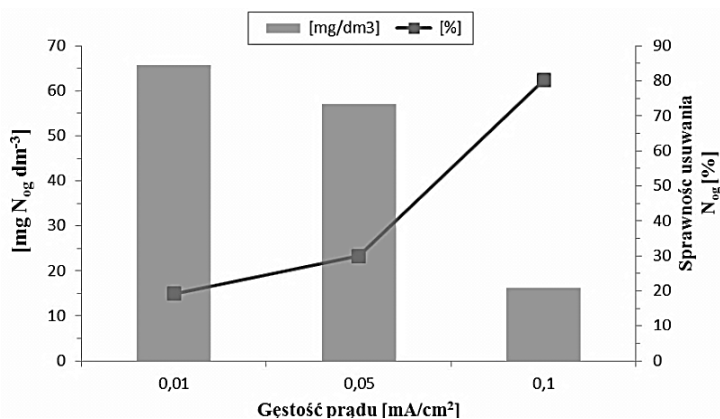
Rys. 4. Ilość uwalnianych jonów aluminium i efektywność usuwania fosforanów w zależności od natężenia prądu
Fig.4. Amount of aluminum ions released and phosphates removal efficiency depending on the current intensity

Stosując elektrodę aluminiową jako anodę, można spodziewać się, iż ilość produkowanego aluminium podczas elektro-utleniania, wraz z czasem elektrolizy i wzrostem natężenia prądu będzie wyższa, niż wynika to z prawa Faradaya [4, 8]. Zjawisko to jest powodowane rozpadem chemicznym elektrody [4, 12]. W niniejszych badaniach, teoretyczna wartość wydzielanego z powierzchni anody Al^{3+} wraz ze wzrostem natężenia prądu wyniosła odpowiednio – $0,29 \cdot 10^{-2}$ mol, $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol oraz $2,9 \cdot 10^{-2}$ mol. Jak można zauważyć, była niższa niż eksperymentalna, co potwierdza chociażby wysoka sprawność usuwania ortofosforanów przy najniższym natężeniu prądu – 10 mA, wynosząca $93,75 \pm 2,45\%$ (rys. 4). Porównywalna wydajność uzyskana przy najwyższym natężeniu prądu elektrycznego – 100 mA, stanowiąca $94,15 \pm 1,50\%$ dowodzi, iż nie cały wytrącony $\text{Al}(\text{OH})_3$ mógł zostać wykorzystany w adsorpcji jonów fosforu, ze względu na zbyt wysoką alkaliczność ścieków w reaktorze – 9,46 pH. Ponadto, mogło być to spowodowane tworzeniem się warstwy pasywnej na anodzie, hamującej proces uwalniania Al^{3+} .

Skuteczność procesu elektrokoagulacji w usuwaniu jonów fosforanowych z zanieczyszczonej wody została potwierdzona przez Bani-Melhema i Smitha [1]. Autorzy stwierdzili to, porównując wydajności dwóch zanurzonych bioreaktorów membranowych SMBR. W jednym z nich nie prowadzono procesu elektrokoagulacji (reaktor kontrolny), zaś w drugim reaktorze zamontowano elektrody aluminiowe, jako anodę i katodę. W wyniku generowania jonów aluminiowych z powierzchni anody, obserwowano obniżanie się stężenia fosforanów w ściekach z poziomu $0,53 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ do $0,03 \pm 0,02 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$. Uzyskana sprawność wynosząca $94,3\%$, była wyraźnie wyższa od tej zanotowanej w reaktorze kontrolnym – $65,0\%$, co odpowiadało koncentracji fosforanów w odpływie z reaktora w granicach $0,18 \pm 0,08 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$.

Równocześnie z procesem elektrokoagulacji, zbadano wpływ prądu elektrycznego na stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Odnotowano wyraźną tendencję obniżania się stężenia azotu w ściekach oczyszczonych (rys. 5). W dopływie do reaktorów, koncentracja azotu ogólnego wynosiła $81,36 \text{ mg N}_{\text{og}} \cdot \text{dm}^{-3}$ (tab. 1). Jak można zauważyć, efektywność produkcji i wykorzystywania wewnętrznego źródła energii przez bakterie hydrogenotroficzne rosła, wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego. Co miało bezpośredni wpływ na sprawność procesu. Najniższe stężenie azotu na odpływie równe $16,15 \pm 2,33 \text{ mg}$

$\text{N}\cdot\text{dm}^{-3}$, uzyskano przy najwyższej gęstości prądu wynoszącej $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Odnotowana wówczas wydajność na poziomie $80,15\pm 2,73\%$ była znacznie wyższa od tych, które zanotowano przy niższych gęstościach prądu, najprawdopodobniej ze względu na mniejszą intensywność produkcji H_2 . Przy wspomnianych gęstościach ($0,01$ i $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) koncentracja azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych była w zakresie od $55\text{--}65 \text{ mg N}\cdot\text{dm}^{-3}$, co odpowiadało efektywności $20\text{--}30\%$.



Rys. 5. Wpływ gęstości prądu na stężenie azotu ogólnego w odpływie
Fig. 5. Effect of current density on the concentration of total nitrogen in the effluent

Skuteczność procesu elektrochemicznego w usuwaniu azotu ogólnego znajduje potwierdzenie w badaniach prowadzonych przez Li i in., [14]. Badacze obserwowali wzrost efektywności usuwania azotu wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego z poziomu $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ w reaktorze o poj. 200 ml , stosując jako anodę $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{--Pt}$ oraz katodę Fe . Zanotowali najwyższą sprawność usuwania dla gęstości równej $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, przy której stężenie azotu na odpływie wynosiło $12,9 \text{ mg N}\cdot\text{dm}^{-3}$, dla początkowej koncentracji $100 \text{ mg N}\cdot\text{dm}^{-3}$. Mousavi i in., [18] uważają, iż skuteczność procesu elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji zachodzącej w bio-elektrochemicznym reaktorze, może zależeć od wielu parametrów technologicznych i środowiskowych, a także od konfiguracji zastosowanego reaktora. Dlatego też, osiągnięcie wysokich wydajności układu, wymaga optymalizacji tych parametrów.

4. Wnioski

W niniejszym doświadczeniu, badano wpływ gęstości prądu elektrycznego na wydajność procesu elektrokoagulacji i hydrogenotroficznej denitryfikacji, odpowiednio w usuwaniu azotu i fosforu ze ścieków syntetycznych, z wykorzystaniem reaktora z unieruchomioną błoną biologiczną.

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- Proces usuwania ortofosforanów, najwydatniej przebiegał przy gęstości równej $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dla pH 8,07. Sprawność procesu wyniosła $97,27\pm 2,45\%$.
- Obniżenie procesu elektrokoagulacji ze wzrostem gęstości do $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, było spowodowane większą rozpuszczalnością wodorotlenku aluminium w miarę wzrostu alkaliczności ścieków oraz zmniejszającą się ilością wydzielanego Al^{3+} , z powodu tworzenia się warstwy pasywnej na powierzchni anody.
- Wzrost efektywności procesu elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji, wraz ze zwiększaniem gęstości prądu elektrycznego, świadczy o wzroście produkcji wodorowego donora na powierzchni katody i jego wykorzystywania przez bakterie hydrogenotroficzne.
- Najwyższą wydajność, zanotowano dla gęstości prądu równej $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sprawność procesu wyniosła $80,15\pm 2,73\%$.
- Mniejsze wydajności procesu elektro-denitryfikacji, obserwowane dla niższych gęstości przepływającego prądu elektrycznego, wynikają ze zmniejszonej produkcji H_2 na powierzchni katody w procesie elektrolizy wody.

Literatura

1. **Bani-Melhem K., Smith E.:** *Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system.* Chemical Engineering Journal 198–199, 201–210 (2012).
2. **Bayat O., Kilic O., Bayat B., Anil M., Akarsu H., Poole C.:** *Electrokinetic dewatering of Turkish glass sand plant tailings.* Water Research 40, 61–66 (2006).
3. **Chang C.C., Tseng S.K., Huang H.K.:** *Hydrogenotrophic denitrification with immobilized *Alcaligenes eutrophus* for drinking water treatment.* Bioresource Technology 69, 53–58 (1999).

4. **Chen X., Chen G., Yue P. L.:** *Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.* Separation and Purification Technology 19, 65–76 (2000).
5. **Chen G.:** *Electrochemical technologies in wastewater treatment.* Separation Purification Technology 38, 11–41 (2004).
6. **Dash B. P., Chaudhari S.:** *Electrochemical denitrification of simulated ground water.* Water Research 39, 4065–4072 (2005).
7. **Emamjomeh M. M., Sivakumar M.:** *Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes.* Journal of Environmental Management 90 (5), 1663–1679 (2009).
8. **Gamagea N. P., Chellama S.:** *Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration.* Journal of Membrane Science 379 (1–2), 97–105 (2011).
9. **Ghafari S., Hasan M., Aroua M.K.:** *Nitrate remediation in a novel up-flow bio-electrochemical reactor (UBER) using palm shell activated carbon as cathode material.* Electrochimica Acta 54, 4164–4171 (2009).
10. **İrdemez S., Demircioğlu N., Yildiz Y. S.:** *The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes.* Journal of Hazardous Materials 137 (2), 1231–1235 (2006).
11. **Koparal A.S., Ögütveren Ü.B.:** *Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation.* Journal of Hazardous Materials B 89, 83–94 (2002).
12. **Lacasa E., Cañizares P., Sáez C., Fernández F.J., Rodrigo M.A.:** *Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes.* Chemical Engineering Journal 172 (1), 137–143 (2011).
13. **Lee K.C., Rittmann B.E.:** *Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water.* Water Research 36, 2040–2052 (2002).
14. **Li M., Feng Ch., Zhang Z., Yang S., Sugiura N.:** *Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method.* Bioresource Technology 101 (16), 6553–6557 (2010).
15. **Meas Y., Ramirez J. A., Villalon M. A., Chapman T. W.:** *Industrial wastewaters treated by electrocoagulation.* Electrochimica Acta 55 (27), 8165–8171 (2010).
16. **Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L.:** *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.* Journal of Hazardous Materials 114, 199–210 (2004).
17. **Mouedhen G., Feki M., De Petris Wery M., Ayedi H.F.:** *Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process.* Journal of Hazardous Materials 150 (1), 124–135 (2008).

18. **Mousavi S., Ibrahim S., Aroua M.K., Ghafari S.:** *Development of nitrate elimination by autohydrogenotrophic bacteria in bio-electrochemical reactors – A review.* Biochemical Engineering Journal 67, 251–264 (2012).
19. **Rajeshwar K., Ibanez J.K.:** *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement.* Academic Press, San Diego, 234 (1997).
20. **Rittmann B.E., Nerenberg R., Lee K.C., Najm I., Gillogly T.E., Lehman G.E., Adham S.S.:** *The hydrogen-based hollow-fiber membrane bio-film reactor (HFMBfR) for reducing oxidized contaminants.* Water Science Technology.: Water Supply 4, 127–133 (2004).
21. **Rodrigo M.A., Cañizares P., Buitrón C., Sáez C.:** *Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters.* Electrochimica Acta 55 (27), 8160–8164 (2010).
22. **Tchamango S., Nansu-Njiki Ch.P., Ngameni E., Hadjiev D., Darchen A.:** *Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes.* Science of The Total Environment 408 (4), 947–952 (2010).
23. **Tran N., Drogui P., Blais J.F., Mercier G.:** *Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment.* Separation and Purification Technology 95, 16–25 (2012).
24. **Vasudevan S., Lakshmi J., Jayaraj J., Sozhan G.:** *Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes.* Journal of Hazardous Materials 164 (2–3), 1480–1486 (2009).
25. **Yan M., Wang D., Qu J., He W., Chow C.W.K.:** *Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Ala, Alb, and Alc) during coagulation with polyaluminum chloride: a case study with the typical micro-polluted source waters.* Journal Colloid Interface Science 316, 482–489 (2007).

Effect of Electrochemical Process on the Concentration of Total Nitrogen and Orthophosphates in the Outflow from the Reactor with Immobilized Biofilm

Abstract

Municipal and industrial wastewaters discharged to water reservoirs should be characterized by a low load of nutrients. Nitrogen and phosphorus are responsible for eutrophication, is therefore necessary to find the effective solutions for their removal.

The experiment has been carried in order to determine the impact of the electric current density on the course of simultaneous electrocoagulation and hydrogenotrophic denitrification in the rotating electro-biological contactor (REBC). The study was conducted in the laboratory scale, parallelly in three anaerobic reactors, in conditions of the flow electric current. In the REBC unit, rotating disks made of stainless steel with immobilized biofilm were the cathode. Hydrogen donor produced on the surface of cathode, in water electrolysis process, was used by denitrifying bacteria for nitrates reduction. As the anode an aluminum electrode mounted in the reactors was used. As a result of the anode electrolytic dissolution releasing Al^{3+} ions combined with the hydroxyl ions emitted on the cathode, formed metal hydroxides, which functioned as a coagulant in the binding of phosphate ions. In crude wastewaters inflowing to the bioreactors the concentration of orthophosphates was $8.1 \text{ mgPO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ and total nitrogen $81.36 \text{ mg N}_{\text{og}} \cdot \text{dm}^{-3}$ and the concentration of organic compounds was equal $40.52 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$.

The study showed that regardless the operating parameter of the electrolysis process, effluent concentration of orthophosphate below $1 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ was obtained. However, the lowest concentration were observed at a density $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The efficiency of 97.27% corresponded to the phosphate concentration equal $0.22 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$. The increase of electric current density resulted in a higher concentration of orthophosphate in the effluent from the reactors, because of more intensive dissolution of aluminum hydroxide with the increase of wastewater alkalinity and a limited amount of secreted Al^{3+} ions, as a result of aluminum oxide accumulation on the anode surface. In the same time, electrolytically-aided denitrification process affected the reducing concentration of total nitrogen in the wastewaters with the increase of electric current density, as a result of intensive use a hydrogen donor by denitrifying bacteria. The lowest concentration of total nitrogen in the treated wastewaters was achieved at the highest current density $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ – $16.15 \text{ mgN}_{\text{og}} \cdot \text{dm}^{-3}$, which corresponded to 80.15% effectiveness. The research has shown that bio-electrochemical reactor may be an alternative solution for reactors with suspended biomass designed for nutrients removal.