



Zastosowanie tarczowych złóż biologicznych do oczyszczania ścieków z hodowli ryb

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

1. Wprowadzenie

Związki azotu negatywnie wpływają na odbiorniki, do których są odprowadzane. Zużywają tlen w procesach utleniania azotu amonowego, co toksycznie wpływa na ryby. Poza tym azot, podobnie jak fosfor, jest czynnikiem powodującym eutrofizację zbiorników wodnych, dlatego redukcja jego zawartości w ściekach jest konieczna.

Azot wprowadzany do odbiorników, pochodzi nie tylko ze ścieków komunalnych, ale również z takich gałęzi gospodarki jak przemysł czy rolnictwo. Duże zagrożenie dla wód powierzchniowych stanowi intensywny chów ryb, w szczególności prowadzony w naturalnych akwenach jezior. Z uwagi na ochronę środowiska intensywną hodowlę ryb w zbiornikach naturalnych zastępuje się hodowlą z zamkniętym obiegiem wody, co prowadzi między innymi do zmniejszenia wodochłonności produkcji [8].

Ładunek zanieczyszczeń wprowadzanych do wód z gospodarki rybackiej nie jest duży, jednak może stanowić groźne punktowe źródło związków biogenych [13]. Źródłem tego typu substancji w hodowli ryb

są między innymi produkty metabolizmu ryb oraz pasze jakimi są karmione [11].

Oczyszczanie wód poprodukcyjnych zapewnia dobrą jakość wody rybom hodowanym w obiegu zamkniętym, jak również redukcję stężeń związków azotu i fosforu odprowadzanych do odbiorników w systemach otwartych, a co za tym idzie zmniejszenie wpływu tych związków na naturalne ekosystemy wodne.

Opracowanie odpowiednich technologii intensywnej gospodarki rybackiej oraz oczyszczania wód poprodukcyjnych jest wynikiem coraz ostrzejszych wymagań dotyczących jakości odprowadzanych ścieków.

Zdarza się, że wybrana metoda oczyszczania konwencjonalnego nie wykazuje oczekiwanej sprawności. W takich przypadkach można zastosować zabiegi usprawniające usuwanie zawiesin i związków biogennych, jako dodatkowy, trzeci stopień oczyszczania [3]. Zastosowanie dodatkowego oczyszczania podnosi jednak koszty produkcyjne. Aby tego uniknąć wykorzystuje się systemy, dzięki którym zanieczyszczenia powstające w jednej gałęzi produkcji wykorzystywane są w innej [17]. Bogata w związki azotowe i fosforowe woda z intensywnej hodowli ryb może być wykorzystana przykładowo w celu nawodnień oraz produkcji roślinnej [9].

Barramundi (*Lates calcarifer*), ze względu na swoje walory smakowe, są rybami cenionymi w gastronomii na całym świecie, co potwierdza stały wzrost zapotrzebowania na ten gatunek. W warunkach naturalnych barramundi żyją w morskich przybrzeżnych wodach tropikalnych, gdzie temperatura wody nie spada poniżej 20°C. Dorosłe barramundi osiągają długość do 1,8 m i ważą do 60 kg. Najczęściej łowi się je, gdy mają od 1,0 do 1,2 m. Są to ryby mięsożerne i bardzo drapieżne. Odżywiają się mniejszymi rybami i owadami. Ponieważ jest to gatunek dwuśrodowiskowy ryby te potrafią przebywać w wodzie słodkiej i słonej. Dzięki swoim walorom gatunek ten nabiera znaczenia także w polskiej akwakulturze.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji w procesie oczyszczania wód poprodukcyjnych z intensywnej hodowli ryb barramundi.

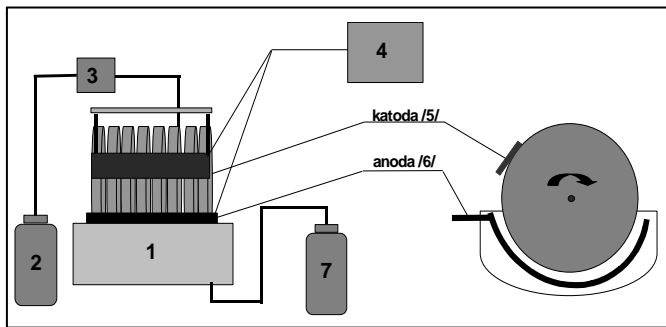
W założeniach technologicznych przyjęto, że podczas przepływu prądu elektrycznego zajdzie proces redukcji związków azotu. Na powierzchni katody, w procesie elektrolizy wody, powstanie gazowy wodór

wykorzystywany jako źródło elektronów przez autotroficzne mikroorganizmy w procesie denitryfikacji. Strefa anoksyiczna powstaje w głębszych warstwach błony biologicznej z powodu ograniczenia penetracji tlenu.

2. Metodyka badań

2.1. Stanowisko badawcze

Badania prowadzone były w warunkach laboratoryjnych na elektro-biologicznym złożu tarczowym (rys. 1). Tarcze ze stali nierdzewnej, z unieruchomioną biomasą, stanowiły katodę, natomiast anodą była elektroda aluminiowa zanurzona w komorze przepływowej złoża. Całkowita powierzchnia czynna złoża wynosiła $0,6 \text{ m}^2$. Tarcze obracały się z prędkością 9 obr./min. Badania prowadzono w warunkach przepływu prądu elektrycznego o gęstości $4,75 \text{ mA/m}^2$.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1 – biologiczne złożo tarczowe, 2 – zbiornik ścieków surowych, 3 – pompa perystaltyczna, 4 – źródło prądu elektrycznego, 5 – katoda, 6 – anoda, 7 – zbiornik ścieków oczyszczonych

Fig. 1. The scheme of the experimental stand: 1 – rotating biological contactor, 2 – raw wastewater tank, 3 – peristaltic pump, 4 – a source of electric current, 5 – cathode, 6 – anode, 7 – treated wastewater tank

2.2. Założenia technologiczne prowadzonego doświadczenia

Badania nad możliwością wykorzystania procesu elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacją do oczyszczania wód poprodukcyjnych z hodowli ryb prowadzone były przez okres trzech miesięcy. Parametry pracy biologicznego złoża tarczowego zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Założenia technologiczne
Table 1. Technological assumptions

Parametr	Jednostka	Wartość
Czas zatrzymania w reaktorze	[h]	3
Natężenie przepływu	[dm ³ /d]	64
Obciążenie hydrauliczne	[dm ³ /m ² ·d]	107
Obciążenie złoża ładunkiem zanieczyszczeń ChZT	[g ChZT/m ² ·d]	11,8
Obciążenie złoża ładunkiem azotu ogólnego	[g N _{og} /m ² ·d]	8,6
Gęstość prądu elektrycznego	[mA/m ²]	4,75

2.3. Charakterystyka wód poprodukcyjnych

W badaniach wykorzystano wody poprodukcyjne z hodowli ryb barramundi. Skład wód poprodukcyjnych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 2. Wskaźniki zanieczyszczeń w wodach poprodukcyjnych
Table 2. Pollution indicators in fish breeding wastewater

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	110,82	12,17
BZT ₅	[mg O ₂ /dm ³]	68,71	10,32
Azot ogólny Kjeldahla	[mg N-N ₄ /dm ³]	2,10	0,87
Azot amonowy	[mg N-NH ₄ /dm ³]	1,43	0,15
Azot azotanowy III	[mg N-NO ₂ /dm ³]	0,33	0,20
Azot azotanowy V	[mg N-NO ₃ /dm ³]	78,22	10,93

W poprodukcyjnych wodach dopływających i oczyszczonych oznaczano następujące wskaźniki zanieczyszczeń:

- stężenie związków organicznych wyrażonych wartością ChZT metodą dwuchromianową [PN-74/C-04578/03],

- stężenie azotu ogólnego Kjeldahla [PN-73/C-04576/12],
- stężenie azotu amonowego metodą kolorymetryczną [PN-73/C-04576/01],
- stężenie azotu azotanowego III metodą kolorymetryczną [PN-73/C-04576/06],
- stężenie azotu azotanowego V metodą kolorymetryczną [PN-73/C-04576/08].

2.3. Metody obliczeniowe

Stężenie azotu usuniętego w denitryfikacji [mg N/dm^3]

$$C_{Nred} = C_{N_{utl}} - C_{e,N-NO_2} - C_{e,N-NO_3} \quad (1)$$

gdzie:

$C_{N_{utl}}$ – stężenie utlenionych form azotu (azotu azotanowego III i azotanowego V) w wodach dopływających [mg N/dm^3],

$C_{e,N-NO_2}$ – stężenie azotu azotanowego III w wodach oczyszczonych [$\text{mg N-NO}_2/\text{dm}^3$],

$C_{e,N-NO_3}$ – stężenie azotu azotanowego V w wodach oczyszczonych [$\text{mg N-NO}_3/\text{dm}^3$].

Sprawność usunięcia azotu w wyniku denitryfikacji [%]

$$\eta_{N_{us}} = \frac{C_{N_{us}}}{C_{O,Nog}} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:

$C_{O,Nog}$ – stężenie azotu ogólnego Kjeldahla w wodach dopływających [mg Nog/dm^3],

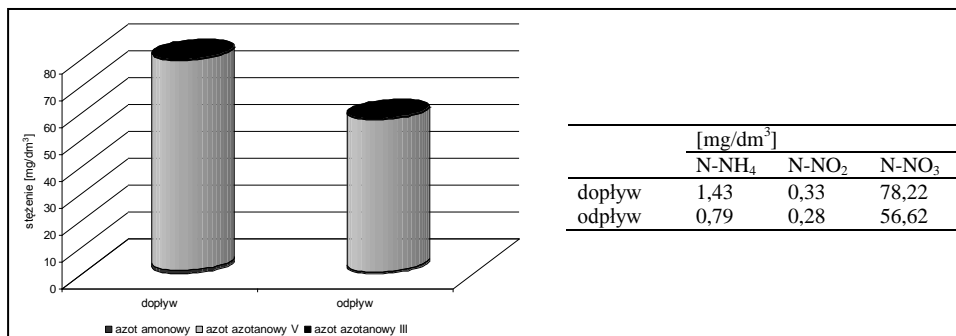
$C_{N_{us}}$ – stężenie azotu usuniętego [mg N/dm^3].

3 Wyniki badań i dyskusja

W pracy badano możliwość wykorzystania procesu elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji do oczyszczania wód poprodukcyjnych z intensywnej hodowli ryb. Wody poprodukcyjne charakteryzowały się wysokim stężeniem związków azotu – $79,98 \text{ mg N/dm}^3$ i stosunkowo niewielkim stężeniem związków organicznych wyrażonych ChZT – $110,82 \text{ mg/dm}^3$. Zgodnie z danymi literaturowymi zapotrzebowanie na

węgiel organiczny w procesie biologicznej denitryfikacji wynosi od 5 do 10 g ChZT/g N_{NO_3} [6]. W prowadzonym doświadczeniu stosunek ChZT do N_{NO_3} wynosił zaledwie 1,4.

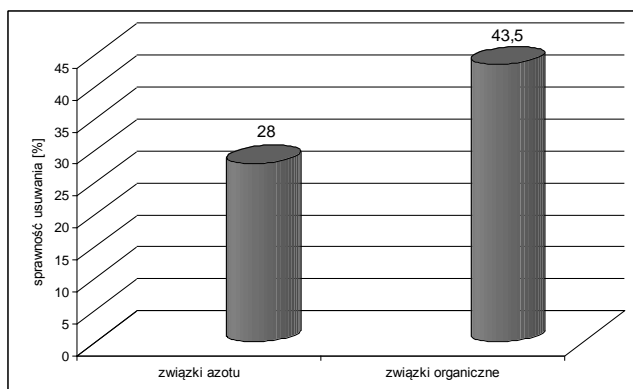
W wodach poprodukcyjnych dopływających do układu oczyszczania azot występował przede wszystkim w formie azotu azotanowego V – 78,22 mg N- NO_3/dm^3 (rys. 2), stężenie azotu amonowego i azotanowego III wynosiło odpowiednio 1,43 mg N- NH_4/dm^3 i 0,33 mg N- NO_2/dm^3 . Prowadzenie procesu oczyszczania w warunkach przepływu prądu elektrycznego o gęstości 4,75 A/ m^2 prowadziło do redukcji związków azotu. W poprodukcyjnych wodach oczyszczonych uzyskano zmniejszenie stężenia azotu azotanowego V do $56,62 \pm 12,19$ mg N- NO_3/dm^3 , a zawartość azotu amonowego i azotanowego III wynosiła odpowiednio $0,79 \pm 0,13$ mg N- NH_4/dm^3 i $0,28 \pm 0,09$ mg N- NO_2/dm^3 .



Rys. 2. Stężenie związków azotu w poprodukcyjnych wodach dopływających i oczyszczonych

Fig. 2. Nitrogen compounds concentration in the inflowing and treated fish breeding wastewater

Prowadzenie doświadczenia w warunkach przepływu prądu elektrycznego o gęstości 4,75 mA/ m^2 umożliwiło uzyskanie blisko 30% efektywności procesu redukcji utlenionych form związków azotu (rys. 3). Poza tym uzyskano ponad 40% sprawność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT.



Rys. 3. Sprawność usuwania związków azotu i związków organicznych
Fig. 3. Efficiency of nitrogen and organic compounds removal

Heterotroficzna denitryfikacja jest procesem powszechnie stosowanym w tradycyjnych oczyszczalniach ścieków, podczas gdy zainteresowanie procesem autotroficznej denitryfikacji dotyczy ostatnich dwudziestu lat. Procesy biologicznego usuwania związków azotu ze ścieków, zawierających ich duże stężenia, mogą być ograniczone z powodu zbyt małego stężenia związków organicznych w oczyszczanych ściekach [9, 10].

Autotroficzne denitryfikanty wykorzystują nieorganiczne związki węgla (dwutlenek węgla lub węglany) jako źródło pożywienia oraz donory elektronów takie jak wodór i zredukowane związki siarki jako źródło energii [2].

Ukazuje się coraz więcej informacji świadczących o możliwości zwiększenia mikrobiologicznej redukcji azotanów w wyniku elektrolitycznego pobudzenia. Istotą tej metody jest prowadzenie procesu w polu elektrycznym. Aktywność mikrobiologiczną ułatwia wodór produkowany na katodzie [1].

Sakakibara i wsp. [18] prowadząc badania w reaktorze z unieruchomioną biomasą, w którym zastosowano cylindryczną katodę oraz pręt węglowy jako anodę, w warunkach przepływu prądu elektrycznego o natężeniu porównywalnym do badań własnych – 2,5 mA, odnotowali ilość azotu usuniętego na poziomie 10 mg N/dm³. W badaniach własnych uzyskano znacznie wyższą wartość wynoszącą 22,29 mg N/dm³. Korzystny efekt stosowania elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji potwierdzony został przez Islama i Suidana [7]. W warunkach przepływu

prądu o natężeniu 25 mA, odnotowali oni 85% redukcję azotu. Inni autorzy dowiedli, że oddziaływanie prądu elektrycznego ma istotny wpływ na szybkość denitryfikacji, nawet przy wysokim stężeniu azotu azotanowego w dopływie. Prowadząc badania w bioreaktorze z unieruchomioną biomasą, zaszczepioną bakteriami *Pseudomonas denitrificans* zdolnymi do jednoczesnej nityfikacji i denitryfikacji uzyskali, przy początkowym stężeniu azotanów 300 mg/dm^3 , większą, w porównaniu z układem konwencjonalnym, redukcję wynoszącą 90%. Uznano, że stałe pole elektryczne zapewnia stabilną denitryfikację przy wysokim ładunku zanieczyszczeń na dopływie [15]. Wykorzystywanie gazowego wodoru produkowanego na powierzchni katody jako wewnętrznego źródła energii przez mikroorganizmy autotroficzne błony biologicznej, skutkowało osiągnięciem, przy początkowym stężeniu $492 \text{ mg N-NO}_3/\text{dm}^3$, wysokiej redukcji azotanów – 98%, przy natężeniu prądu elektrycznego 200 mA [14]. Zhang i wsp. [20] prowadząc badania w bio-katodowym reaktorze, bez zasilania materia organiczną, w warunkach przepływu prądu elektrycznego o natężeniach: 5, 20, 40 i 75 mA zaobserwowali przy 40 mA wzrost sprawności denitryfikacji o 55,1% w porównaniu z reaktorem kontrolnym.

Visvanathan i wsp. [19] wykazali wysoką skuteczność hydrogennotroficznej denitryfikacji w procesie oczyszczania ścieków pochodzących z hodowli ryb z zamkniętym systemem recyrkulacyjnym. Prowadząc badania w bioreaktorze w warunkach anoksychno-aerobowych uzyskali 91,4% sprawność usuwania związków azotu przy początkowym stężeniu azotu azotanowego $50 \text{ mg N-NO}_3/\text{dm}^3$ i hydraulicznym czasie zatrzymania 3 h.

W prowadzonych wcześniej badaniach, nad połączeniem procesów elektrochemicznych, powstających podczas przepływu prądu elektrycznego z procesami biologicznymi, zachodzącymi na biologicznym złożu tarczowym, Krzemieniewski i Rodziewicz [12] obserwowali, oczyszczając ścieki syntetyczne, ponad 83% efektywność denitryfikacji w warunkach przepływu prądu elektrycznego o gęstości $0,2 \text{ A/m}^2$. Nieco niższe sprawności redukcji utlenionych form związków azotu uzyskano oczyszczając ścieki komunalne – 65% [16].

W prowadzonym doświadczeniu uzyskano znacznie niższą efektywność procesu denitryfikacji – niecałe 30%, dlatego konieczne są dalsze badania nad zwiększeniem skuteczności elektrolitycznie wspomaga-

nej denitryfikacji przy oczyszczaniu wód poprodukcyjnych pochodzących z hodowli ryb. Mogą one być ukierunkowane na zwiększenie gęstości prądu elektrycznego lub czasu zatrzymania w reaktorze. Jednak zwiększanie natężenia prądu elektrycznego może prowadzić do strat energii elektrycznej zużywanej do podgrzewania ścieków. Co więcej stosowanie prądu elektrycznego, o zbyt dużej gęstości, może istotnie zmniejszać efektywność procesu [3] i prowadzić do tzw. wodorowej inhibicji. Według Flora i wsp. [5] wodorowa inhibicja może występować z powodu zwiększenia poziomu wodoru wewnątrz błony biologicznej, który produkowany jest w nadmiarze w porównaniu ze stechiometryczną ilością wymaganą do przeprowadzenia denitryfikacji.

4. Wnioski

1. Badania potwierdziły możliwość wykorzystania procesu elektrolitycznie wspomaganą denitryfikacji do oczyszczania ścieków z hodowli ryb.
2. W warunkach przepływu prądu elektrycznego o gęstości $4,75 \text{ mA/m}^2$ uzyskano blisko 30% efektywność procesu redukcji utlenionych form związków azotu i ponad 40% sprawność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT.

Literatura

1. **Beschkov V., Velizarov S., Agathos S.N., Lukova V.:** *Bacterial denitrification of waste water stimulated by constant electric field*. Biochemical Engineering Journal. 17: 141÷145, 2004.
2. **Biswas S., Bose P.:** *Zero-valent iron-assisted autotrophic denitrification*. J. Environ. Eng. 131 (8): 1212÷1220, 2005.
3. Chen G.: *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Separation and Purification Technology. 38: 11 – 41, 2004.
4. **Firk W.:** *Weitergehende Abwasserreinigung durch den kombinierten Einsatz der Fällung, der Flockung und der Filtration*. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, H. Aachen, 1985.
5. **Flora J.R.V., Suidan M.T., Islam S., Biswas P.:** *Numerical modeling of a biofilm-electrode reactor used for enhanced denitrification*. Wat. Sci. Tech. 29: 517÷524, 1994.
6. **Henze M.:** *Capabilities of biological nitrogen removal process from wastewater*. Wat. Sci. Tech. 23: 667÷679, 1991.

7. **Islam H., Suidan M.T.:** *Electrolytic denitrification: long term performance and effect of current intensity.* Wat. Res. 32(2): 528÷536, 1998.
8. **Kestemont P.:** *Different system of carp production and their impacts on the environment.* Aquaculture. 129: 347÷372, 1995.
9. **Killingstad M.W., Widdowson M.A., Smith R.L.:** *Modeling enhanced in situ denitrification in groundwater.* J. Environ. Eng. 128 (6), 491÷504, 2002.
10. **Kim Y.S., Nakano K., Lee T.J., Kanchanatawee S., Matsumura M.:** *On-site nitrate removal of groundwater by an immobilized psychrophilic denitrifier using soluble starch as a carbon source.* J. Biosci. Bioeng. 93(3): 303÷308, 2002.
11. **Kolman R.:** *Efektywność biologicznego filtru półkowego zastosowanego do uzdatniania wody w systemie recyrkulacyjnym przy wychowie pstrąga.* Archiwum Rybactwa Polskiego. 1(1): 1÷37, 1992.
12. **Krzemieniewski M., Rodziewicz J.:** *Nitrogen compounds removal in a rotating electrobiological contactor.* Environment Engineering Science. 22(6): 816÷822, 2005.
13. **Mayer I., McLean E.:** *Bioengineering and biotechnological strategies for reduced waste aquaculture.* Wat. Sci. Tech. 31(10): 85÷102, 1995.
14. **Park H.I., Kim D.K., Choi Y., Pak D.:** *Nitrate reduction using an electrode as direct electron donor in a biofilm-electrode reactor.* Process Biochemistry. 40: 3383÷3388, 2005.
15. **Parvanova – Mancheva T., Beschkov V.:** *Microbial denitrification by immobilized bacteria Pseudomonas denitrificans stimulated by constant electric field.* Biochemical Engineering Journal. 44: 208÷213, 2009.
16. **Rodziewicz J., Filipkowska U., Dziadkiewicz E.:** *Electrolytically aided denitrification on a rotating biological contactor.* Environmental Technology. 32 (1): 93÷102, 2011.
17. **Rosenthal H.:** *Fish farm effluents and their control in EC countries: summary of a workshop.* Journal Applied Ichthyology. 10: 215÷224, 1994.
18. **Szekeres S., Kiss I., Bejerano T.T., Ines M., Soares M.:** *Hydrogen-dependent denitrification in a two reactor bio-electrochemical system.* Wat. Res. 35(3): 715÷719, 2001.
19. **Visvanathan C., Hung N.Q., Jegatheesan V.:** *Hydrogenotrophic denitrification of synthetic aquaculture wastewater using membrane bioreactor.* Process Biochemistry. 43: 673÷682, 2008.
20. **Zhang L., Jia J., Ying D., Zhu N., Zhu Y.:** *Electrochemical effect on denitrification in different microenvironments around anodes and cathodes.* Research in Microbiology. 156: 88÷92, 2005.

Application of Rotating Biological Contactor for Treatment of Wastewaters from Fish Breeding

Abstract

This manuscript describes a study conducted in the fractional-technical scale on a rotating electro-biological contactor operating under conditions of electric current flow with a density of: 4.75 mA/m^2 . Stainless-steel disks with immobilized biomass served as a cathode, whereas an aluminum electrode mounted in the flow tank of the contactor – as an anode.

The study was aimed at determining the feasibility of applying electrolytically-aided denitrification in the treatment process of waters from intensive fish breeding.

The waters used in the experiment originated from the culture of barramundi fish conducted in a closed system. They were characterized by a high concentration of nitrogen compounds – 79.98 mgN/dm^3 and a relatively low concentration of organic compounds expressed as COD – 110.82 mg/dm^3 , which made the application of the classical denitrification process impossible.

The technological design of the study assumed that nitrogen compounds would be subject to reduction during electric current flow. In turn, in the process of water electrolysis, gaseous hydrogen would be produced on the cathode's surface, that would be further utilized as a source of electron donor by autotrophic microorganisms in the denitrification process, owing to the formation of anoxic areas in the deeper layers of the biofilm due to restricted penetration of oxygen.

The study resulted in nearly 30% effectiveness of nitrogen compounds removal and over 40% effectiveness of organic compounds removal.

