



Sterowanie procesem denitryfikacji w sekwencyjnym reaktorze porcjowym (SBR) z wykorzystaniem pomiaru potencjału redoks



Karpacka Państwowa Uczelnia w Krośnie



JAN SZCZEPANIK
1872-2022 • 150 ROCZNICA URODZIN

Karol Trojanowicz¹, Andrzej Gliński¹

¹Karpacka Państwowa Uczelnia w Krośnie, Rynek 1; 38-400 Krosno
Autor korespondencyjny, e-mail: karol.trojanowicz@kpu.krosno.pl

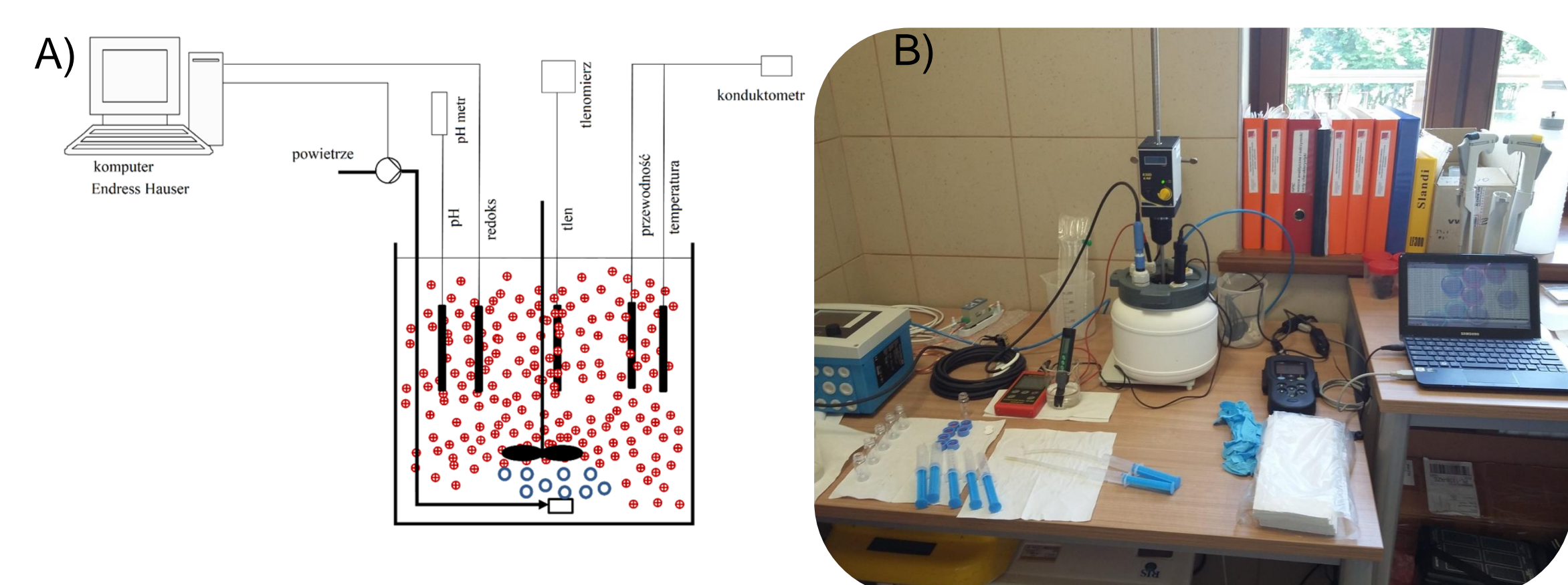
WSTĘP

Automatyzacja procesów oczyszczania ścieków w małych, gminnych oczyszczalniach (RLM do 15000) ma na celu zapewnienie ich niezawodności oraz wysokiej efektywności procesów usuwania zanieczyszczeń. W szczególności odnosi się to do wymagań względem stężenia azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych (Dz.U. Dz.U. 2020 poz. 144) [1]. Uzyskanie wyższej stabilności pracy systemu oczyszczania ścieków powinno przełożyć się również na wzrost sprawności energetycznej oczyszczalni. Dzięki niemu możliwa jest także optymalizacja wykorzystania posiadanych zasobów, na przykład: pojemności bioreaktorów, wydajności dmuchaw, pojemności zbiorników buforowych. Sterowanie procesami biologicznego oczyszczania ścieków oparte o pomiary *online* parametrów fizycznych i chemicznych jest zasadne z racji tego, że z reguły praca lokalnych oczyszczalni ścieków nie podlega stałemu monitoringowi z użyciem analiz prowadzonych w „zakładowych” laboratoriach. Procesy biologicznego usuwania zanieczyszczeń w małych oczyszczalniach prowadzone są często w sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR, ang. *sequencing batch reactor*). Z reguły praca bioreaktora odbywa się przy ustalonym przez dostawcę technologii schemacie, dzielącym ją na fazy o określonym, stałym czasie. Może to skutkować obniżeniem wydajności oraz efektywności energetycznej reaktora przy niskim stężeniu zanieczyszczeń w dopływie (zbyt długi czas reakcji) oraz obniżeniem skuteczności oczyszczania ścieków w warunkach dopływu ścieków o wysokim stężeniu zanieczyszczeń (zbyt krótki czas reakcji). Zastosowanie automatycznego sterowania procesem biologicznego oczyszczania ścieków powinien umożliwić dostosowanie cyklu pracy reaktora SBR do dynamicznie zmieniających się warunków związanych z ilością i jakością ścieków dopływających do oczyszczalni. Ważnym jest przy tym aspekt ekonomiczny związany z kosztami inwestycyjnymi (CAPEX) i operacyjnymi (OPEX) systemu automatycznej kontroli [2].

Celem niniejszych badań była weryfikacja tezy o możliwości zastosowania pomiarów *online* potencjału redoks do sterowania procesem denitryfikacji w sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR).

METODY

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej, z wykorzystaniem bioreaktora typu SBR o pojemności 5 litrów, zaszczepionego osadem czynnym pobranym z oczyszczalni ścieków w Krośnie. Bioreaktor wyposażono w mieszadło mechaniczne i układ napowietrzania drobnopęcherzykowego. W układzie zainstalowano sondy pomiarowe *online*: elektrochemiczną sondę pomiarową potencjału redoks (ORP) wraz z przetwornikiem sygnału, sterownikiem PID i rejestratorem (Endres+Hauser), sondę pomiarową tlenu rozpuszczonego oraz rejestrator (Hach-Lange), elektrodę konduktometryczną, pH, czujnik temperatury (T). Badania uzupełniano analizami chemicznymi, prowadzonymi w laboratorium z wykorzystaniem chromatografii jonowej (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) oraz spektrofotometrii (ChZT). Medium wzrostowym dla bakterii rozwijających się w osadzie czynnym były rzeczywiste, mechanicznie oczyszczone ścieki z dodatkiem octanu sodu (źródła węgla organicznego) oraz azotanu sodu (źródłem azotu-azotanowego)



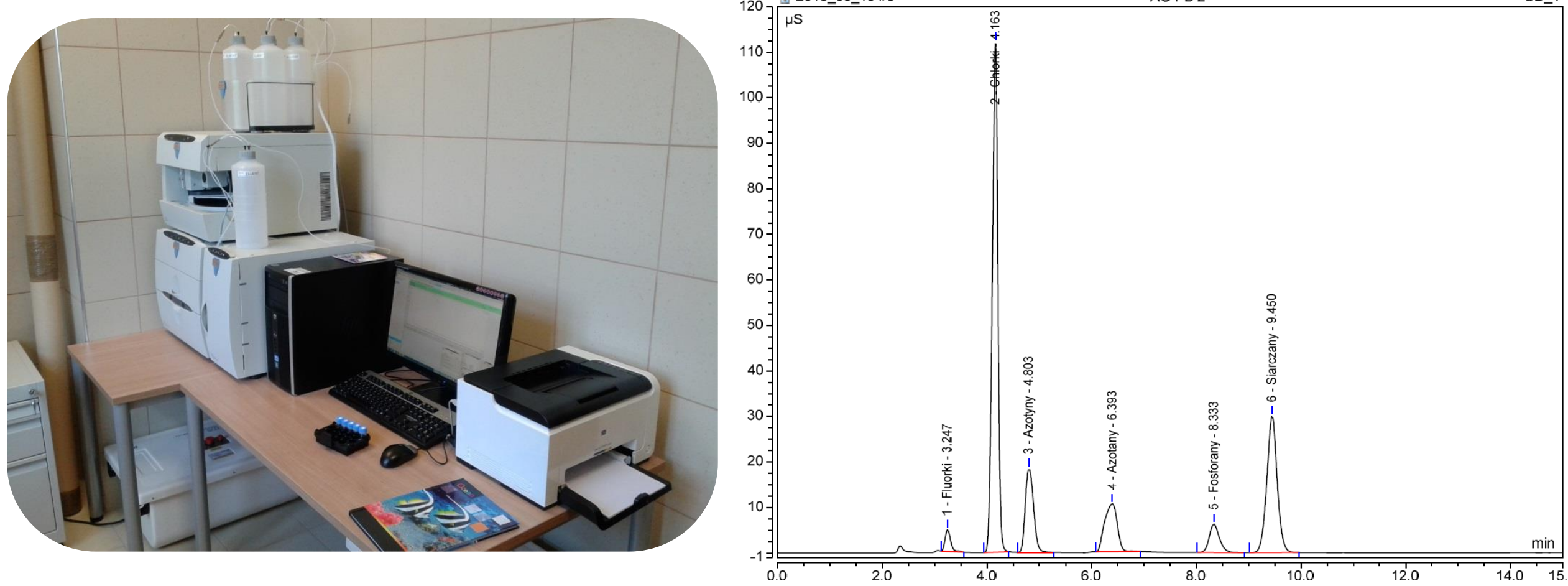
Rysunek 1. Schemat bioreaktora typu SBR wykorzystanego podczas badań (A) oraz zdjęcie stanowiska badawczego w trakcie prowadzenia eksperymentu (B) (bioreaktor wraz z sondami pomiarowymi, przetwornikami, sterownikiem PID oraz rejestratorem).

Badania miały na celu sprawdzenie czy podczas fazy denitryfikacji biologicznego oczyszczania ścieków, istnieją zależności pomiędzy zmianą wartości potencjału redoks, a zmianą stężeń nieorganicznych związków azotu: jonu amonowego, azotanów, azotanów. Analizowano również zmiany stężeń fosforanów, oraz związków organicznych węgla (oznaczanych jako ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen). Próbki do analizy chromatograficznej pobierano z bioreaktora laboratoryjnego SBR, na początku i na końcu testu, oraz co 30 minut w trakcie prowadzenia badań, w celu określenia stężeń jonu amonowego, azotanów, azotanów oraz fosforanów. W sposób ciągły monitorowano wartość potencjału redoks (interwał pomiarowy 1 minuta). Wartości pozostałych parametrów: pH, przewodnictwo elektrolityczne (Cond.), temperaturę (T) mierzono co 30 minut. W ostatnich dwóch eksperymentach w sposób ciągły mierzono i rejestrowano stężenie tlenu rozpuszczonego w bioreaktorze. Dla ostatnich dwóch testów obliczono stosunek zmiany stężenia ChZT (materii organicznej) do zmiany stężenia azotu-azotanowego (N-NO_3). Na początku każdego testu do bioreaktora dodawano odpowiednie dawki octanu sodu oraz azotanu sodu w celu uzyskania zakładanych wartości ChZT oraz N-NO_3 w chwili rozpoczęcia eksperymentu.

Tabela 1. Plan badań wraz z dawkami odczynników

Numer eksperymentu	Analizowane procesy	Dawka CH_3COONa [g]	Dawka NaNO_3 [g]	Dawka NH_4Cl [g]
I	DN	2,7	0,97	-
II	DN	2,7	0,97	-
III	DN	1,35	0,97	-
IV	DN	0,54	0,97	-
V	DN+N	1,35	0,97	-
VI	DN+N	1,35	0,97	-
VII	DN+N	2,7	0,97	0,69

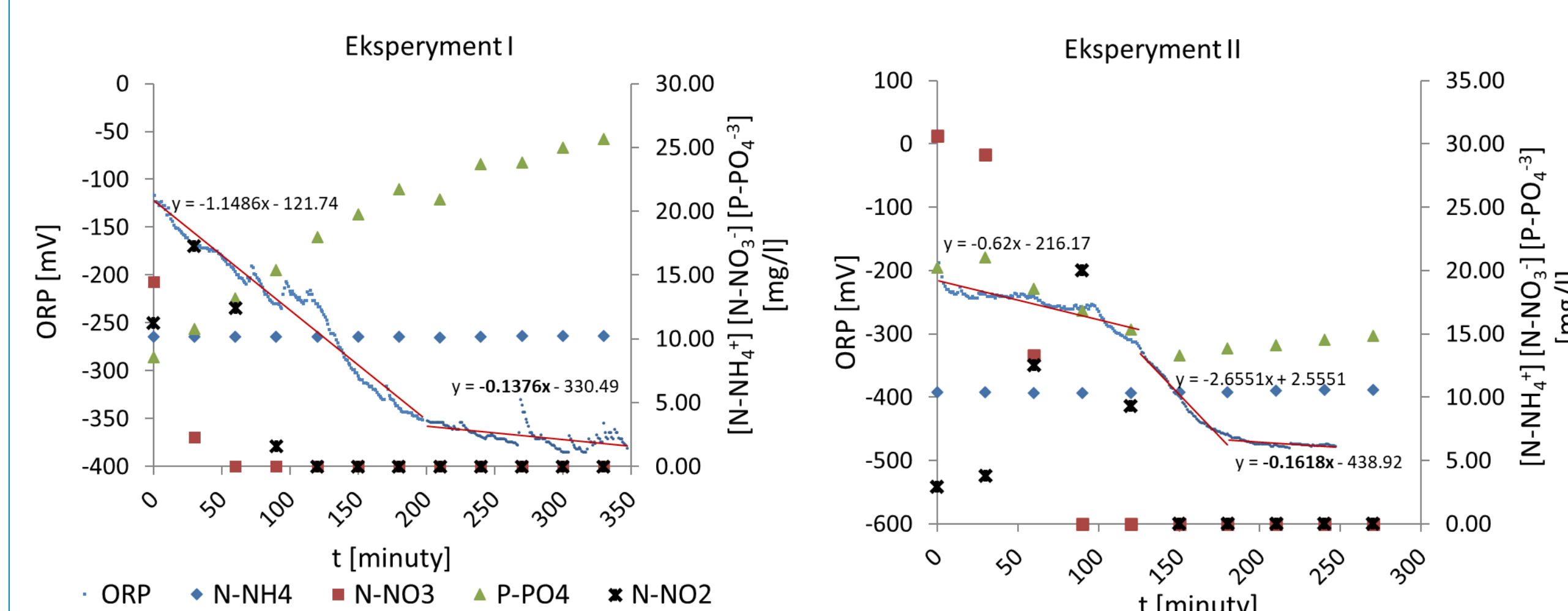
N – nityfikacja; DN – denitryfikacja



Rysunek 2. System HPLC (Thermo-Scientific ICS 5000) wykorzystany w trakcie badań oraz przykładowy chromatogram próby pobranej z bioreaktora w trakcie eksperymentu

WYNIKI I DYSKUSJA

Typowy przebieg zmian wartości potencjału redoks (ORP) w czasie procesu denitryfikacji oraz stężeń form azotu nieorganicznego i fosforanów przedstawiono na rysunku 3.

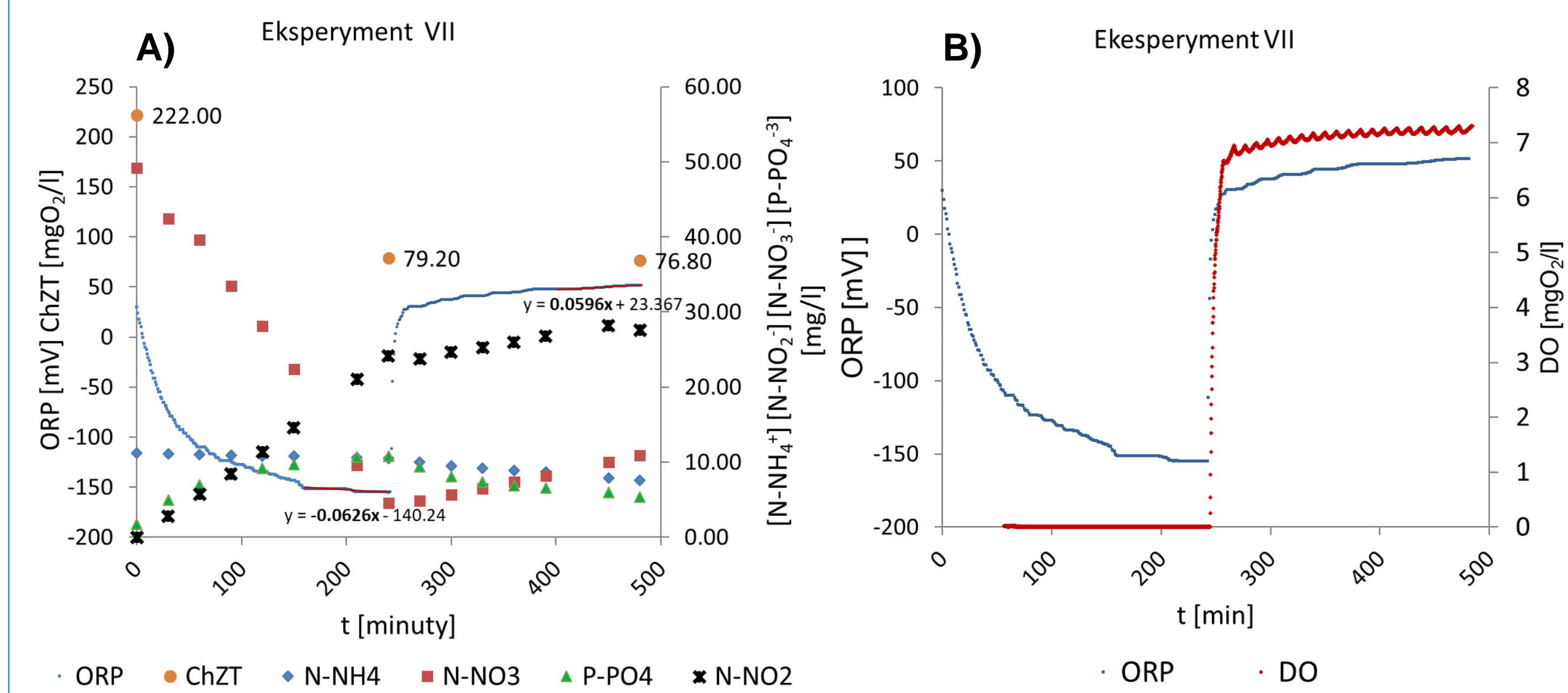


Rysunek 3. Zmiany wartości potencjału redoks (ORP) w czasie procesu denitryfikacji oraz stężeń form azotu nieorganicznego i fosforanów.

Dynamika zmian wartości ORP zmniejsza się wraz z redukcją utlenionych form azotu. Zmiana wartości ORP po czasie ($d\text{ORP}/dt$) może być użyta jako parametr sterujący długością fazy denitryfikacji. Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę opracowania algorytmu sterowania pracą bioreaktora SBR opartego o pomiar potencjału redoks.

W badaniach zarejestrowano częściową denitryfikację azotanów do azotanów co może znaleźć zastosowanie do połączenia klasycznej denitryfikacji z procesem anammox (częściowa dysymilacyjna redukcja azotanów do azotu amonowego i anammox). Taka innowacja miałaby bardzo duże znaczenie w przypadku niedoboru materii organicznej w układzie, zapewniając wysoką efektywność usuwania azotu ze ścieków.

Rysunek 4 ilustruje zmiany wartości potencjału redoks (ORP), stężeń form azotu nieorganicznego i fosforanów w czasie procesu denitryfikacji (warunki anoksyczne) oraz następującej po nim nityfikacji (warunki tlenowe).



Rysunek 4. A) Zmiany wartości potencjału redoks (ORP), stężeń form azotu nieorganicznego i fosforanów w czasie procesu denitryfikacji (warunki anoksyczne) oraz następującej po niej nityfikacji (warunki tlenowe). Widoczna akumulacja azotanów będąca wynikiem częściowej denitryfikacji azotanów do azotanów (PD) [3]. Przebieg zmian wartości ORP w funkcji czasu umożliwiający identyfikację końca procesu redukcji azotanów oraz nityfikacji. B) Przebieg zmian wartości potencjału redoks (ORP, niebieska linia) oraz stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze (DO, czerwona linia) w trakcie prowadzenia procesu denitryfikacji i nityfikacji.

WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników możliwe jest sformułowanie następujących wniosków:

- Istnieje możliwość zastosowania pomiaru wartości potencjału redoks (ORP) do sterowania czasem procesu denitryfikacji przebiegającej w sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR),
- Uzyskane wyniki mogą zostać wykorzystane do opracowania algorytmów sterowania procesem denitryfikacji w reaktorach SBR dla programowalnych sterowników logicznych typu PLC (ang. *programmable logic controllers*),
- W trakcie prowadzonych badań stwierdzono występowanie procesu częściowej denitryfikacji azotanów do amoniaku (PD) oraz akumulację azotanów w bioreaktorze. Otwiera to pole do rozwoju technologii i sterowania innowacyjnym procesem usuwania azotu ze ścieków opartym o częściową denitryfikację i anammox (PD/A).

[1] 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

[2] Yang, J., Trella, J., Plaza, E., Wahlberg, O., Levlin, E. (2016). Oxidation-reduction potential (ORP) as a control parameter in a single-stage partial nitrification/anammox process treating reject water. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 91(10), 2582-2589.

[3] Zhang, M., Wang, S., Ji, B., & Liu, Y. (2019). Towards mainstream deammonification of municipal wastewater: Partial nitrification-anammox versus partial denitrification-anammox. Science of the Total Environment, 692, 393-401.