

FRI-21-P-CT(R)-15

**BIO-ELECTROCHEMICAL PROCESS OF NITROGEN
AND PHOSPHORUS REMOVAL FROM WATER**

Yovelina Dimitrova, Gergana Peeva, Valentin Nenov

БИО-ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ОТСТРАНЯВАНЕ НА АЗОТ И ФОСФОР ОТ ВОДИ

Йовелина Димитрова

Катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите“
Университет „проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас
E-mail: lina.dimitrova5251@gmail.com

Гергана Пеева

Катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите“
Университет „проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас
E-mail: peeva.gergana@abv.bg

Валентин Ненов

Катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите“
Университет „проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас
E-mail: vnenov@btu.bg

***Bio-electrochemical process of nitrogen and phosphorus removal from water:** Nutrients recovery is a key issue in aiming to active sustainable wastewater treatment. The work reported deals with bioelectrochemical removal of phosphates and ammonia from synthetic water. The results obtained show removal rates at biotic mode of 76%, 64% and 54% for ammonia, phosphates and magnesium, respectively. On other hand, in the concentration compartment a solution enriched of nutrients is produced. It could be applied for precipitation of struvite ($Mg.NH_4.PO_4.6H_2O$).*

***Key words:** Wastewater, Bioelectrochemical Systems, Nutrients removal.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Един от големите екологични проблеми са отпадъчните потоци от пречиствателни станции, които съдържат високи нива на органични вещества, азот и фосфор. Съдържанието на амоняк и фосфати в калова вода след изгнивател от градска пречиствателна станция са 100 до 800 mg/L за общ азот и до 300 mg/L за общ фосфор [1]. В зависимост от произхода си съдържат значително количество магнезий в отпадъчни води от свинеферми (около 150 mg/L общ магнезий) [24], макро - и микроелементи [2], както и тежки метали [3-5].

Високата концентрация на фосфор (P) и азот (N) във водите увеличава риска от еутрофикация. Когато отпадъчните води не се пречистват до съответни норми и са директно заустени, това може да доведе до пагубни последствия за водния свят, като намаляване на разтворения кислород във водните басейни и ограничаване на светлината в тях [6,7].

Най-важните източници на замърсяване, като градските отпадъчни води и тези от селското стопанство, са предмет на специфични директиви на Европейския съюз, с които се цели намаляване изпускането на замърсяващи вещества, като азот и фосфор, до определени нива във водните басейни [8,9].

Най-често прилаганите методи за отстраняване на азот от отпадъчни води са комбиниране на процесите нитрификация и денитрификация [10], йонен обмен [11], микровълново лъчение [12], утаяване на струвит [13]. В конвенционалните пречиствателни системи за отпадъчни води, методите за отстраняване на фосфор включват биологична дефосфатация и химично добавяне на соли на поливалентни метали (най-често това са соли на Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), като се извършва процес на коагулация [14]. Дефосфатацията се

провежда съвместно с процесите на биологична нитрификация и денитрификация и се изразява в способността на някои микроорганизми, при определени условия, да акумулират фосфатите в количество, което надвишава тяхната физиологична нужда.

Биологичното отстраняване на азот и фосфор се предпочита, поради по-ниските разходи за неговото осъществяване, но прилагането му не позволява възстановяването на тези елементи за повторна употреба. През последното десетилетие интерес представляват изследвания, разглеждащи отстраняване и възстановяване на биогенни елементи с био-електрохимични системи (БЕС). Тези системи се използват за превръщане на химическата енергия в електрическа при процеси на разграждане на органични вещества.

Алтернативен метод за възстановяване на азот и фосфор от отпадъчни води е прилагането им в процес на утаяване на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) (струвит). Възстановяването на фосфор под формата на струвит е било осъществено в катодната камера на двукамерна микробиологична горивна клетка като е използвана електроенергия за редукция на неразтворимото съединение ферифосфат до разтворими фосфати [15]. Утаяването на струвит от фосфатни йони е възможно след добавяне на амоняк и магнезий към разтвора в оптимално моларно съотношение [16]. Струвитът може да бъде използван като тор с бавно освобождаване на съставящите го елементи в почвата [17]. Амониите йони могат да преминават през катион-обменната мембрана в био-електрохимичните системи. В битовите отпадъчни води, концентрацията на амоняк е по-висока от тази на протоните и се очаква голяма част от амониите йони да преминават през катион-обменната мембрана [18].

Струвитът не е широко използван като тор в селското стопанство все още [19], но предвид неговите предимства това ще се промени в бъдеще. Освен това, възстановяването на биогенни елементи не само намалява необходимостта от природни ресурси като например фосфатни руди, но също така косвено съхранява енергия и вода, поради по-малката необходимост от производство на традиционни торове [20].

Това проучване изследва възможността на биоелектрохимичните системи за отстраняване на амониев-азот, фосфати, магнезий, калций и органични вещества на синтетична отпадъчна вода, при прилагане на външно напрежение в абиотичен и биотичен режима на работа.

ИЗЛОЖЕНИЕ

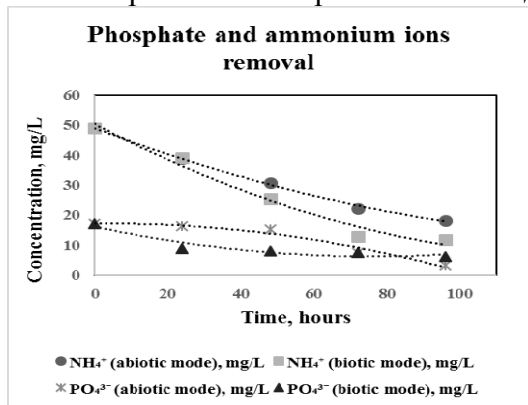
За целта на експериментите е изработена лабораторна биоелектрохимична система, която се състои от две анодни и едно катодно отделение, разположено между тях. Трите камери са разделени едно от друго с анион-обменна и катион-обменна мембрана. Катодът е изработен от въглеродно платно, прикрепено към титанова рамка. Анодите представляват въглеродни четки. Вместимостта на катодното и на всяко от анодните отделения е съответно 20 cm³ и 30 cm³. Електродите са свързани към външен източник на енергия (0.8 V). Катодната камера е запълнена с активен въглен. Анодният разтвор е моделна отпадъчна вода, съдържаща: глюкоза, 0.21 g/L; NH_4Cl , 0.11 g/L; $NaCl$, 0.13 g/L; $MgSO_4$, 0.01 g/L, $CaCl_2$, 0.008 g/L; $NaHCO_3$, 0.04 g/L; $NaOH$, 0.12 g/L; K_2HPO_4 , 0.028 g/L и посявка от електрогенни бактерии. Микроорганизмите, с желаната метаболитна активност, се изолират от дънни седименти от Язовир „Ясна поляна”. Набогатяването на смесена култура от пробите се осъществява на течна среда, съдържаща: глюкоза (15g/dm³); триптон (10 g/dm³); дрождев екстракт (5 g/dm³) и $NaCl$ (5 g/dm³) при рН 7. След 96 часово култивиране, получената биомаса се сепарира и промива и ресуспендира в среда със същия състав, но без съдържание на глюкоза до концентрация от порядъка на 107 CFU/mL. Тази суспензия се използва за хранване на анодната камера на МГК. Процесът се осъществява при температура между 14-18 °C. В катодната камера се внася дестилирана вода. По време на експеримента анодният и катодният разтвор непрекъснато циркулират, посредством перисталтична помпа със скорост 5 ml/min и 7 ml/min, съответно за анодния и катодния разтвор. Към катодното и анодните отделения са свързани външни резервоари с обеми, съответно 100 ml и 500 ml.

Реализирани са абиотичен и биотичен режим. Абиотичният режим се осъществява при отсъствие на микробиологична активност. Процесът и за двата режима се осъществява за периоди от 96 часа. Работната температура през време на експериментите е в диапазона 29-32 °C.

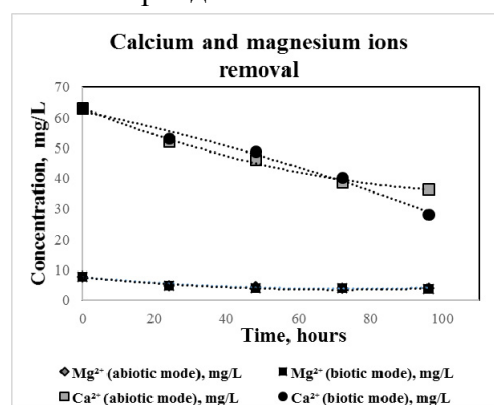
Аналитичните измервания за химическа потребност от кислород (ХПК, mgO₂/L), NH₄-N (mg/L) и PO₄ (mg/L) се определят чрез спектрофотометър (HACH LANGE DR 3900) като се използват кюветни тестове (Cuvette test- LCK 514 (COD), LCK 350 (PO₄) LCK 303 (NH₄-N)). Концентрациите на калциеви и магнезиеви йони се определят титриметрично като се използва комплексон- етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA) в алкална среда (pH=10) при индикатор мурексид и ериохром черно Т [21].

Осъществени са експерименти при два различни режима. Наблюдаваните резултати показват способността на системата за отстраняване на биогенни елементи при абиотичен и биотичен режим. Промяната в концентрациите на фосфатни и амониеви йони, магнезиеви и калциеви йони в анодните отделения, при абиотичен и биотичен режим са показани съответно на Фигури 2 и 3. Степента на отстраняване на амоняк, фосфати, магнезий и калций при абиотичен режим, постигната за период от 96 часа, е съответно 63 %, 82 %, 50 % и 42 %.

При биотичен режим е достигната степен на отстраняване на амоняк, фосфати, магнезий и калций съответно 76 %, 64 %, 54 % и 55 % за период от 96 часа (Фиг.2 и 3). Промяната в стойността на химическата потребност от кислород (ХПК) в анодния разтвор се използва за отчитане степента на разграждане на органичните съединения. Постигната е степен на отстраняване на органичните съединения 83% за период от 96 часа.



Фиг. 2 Отстраняване на фосфати и амониеви йони при абиотичен и при биотичен режим в БЕС.



Фиг. 3 Отстраняване на калциеви и магнезиеви йони при абиотичен и при биотичен режим в БЕС

От получените резултати се вижда, че амониевите йони се отстраняват в голяма степен – 63 % в абиотичен и в най-висока степен - 76 % в биотичен режим. Всъщност, катион- и анион-обменните мембрани не са специфични, както например протон-обменните мембрани Нафион, т.е през тях преминават както протони, така и натриеви, амониеви и др. йони [22, 23]. Zhang and Angelidaki [24] са установили, че наличието на други катиони в анодния разтвор, като например Na⁺ във висока концентрация, подобрява процеса на преминаване на NH₄⁺ през катионобменната мембрана и последващото им възстановяване. Това доказва, че прилагането на реална отпадъчна вода, съдържаща различни йони, ще подобри процесът на преминаване на амониевите йони през катион-обменна мембрана и последващото им отстраняване.

Изследване на Zhang et al [25], в което е приложена подобна биоелектрохимична система, е установено, че при прилагане на напрежение от 0.8 V се достига максимума на отстраняване на фосфатни йони. В биотичен режим е достигната степен на отстраняване на амониеви йони от около 83 %, а фосфатните йони са намалени до около 53 % при работа на системата 6 дена. Тези резултати са близки до получените от нас. В посоченото по-горе изследване е достигната степен на отстраняване на органика от около 95 %, а в реализирания от нас експеримент степента на намаляване на органичните вещества е 83 %. Вероятната

причина за по-малките нива на отстраняване на амониев йони и ХПК е по-малкият период на протичане на нашият експеримент, но при нас е налице по-високо ниво на отстраняване на фосфати от 64 %.

Алтернативен метод за отстраняване и възстановяване на биогенни елементи от отпадъчни води е утаяване на струвит. Неговата кристализация възниква при оптимални условия, като например моларно съотношение фосфор-азот (минимум 1:1) [26] и рН диапазон 8-11 (оптимален рН диапазон 7.5-9 [27]). Обогатеният на фосфатни, амониев и магнезиеви йони, аноден разтвор при био-електрохимично обезсоляване може да бъде приложен в кристализиране/утаяване на струвита. Наличието на калциев йони са пречещи за процеса, тъй като се утаяват калциев фосфати в по-голяма степен от магнезиево-амониев фосфат хексахидрат [28].

Бъдещи изследвания са необходими, за да се оптимизират процесите на деминерализация и отстраняване на биогенни елементи, както и реализиране утаяване на струвит с био-електрохимична система.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Демонстрирана е възможността за успоредно отстраняване на биогенни йонно разтворени елементи от води и концентрирането им в отделна камера на био-електрохимична горивна клетка.

Изследването представя потенциала на био-електрохимичните системи като една алтернатива на класическите химични и биологични методи за отстраняване на биогенни елементи от води. Освен реализираната деминерализация на водите, полученият концентрат се явява подходяща изходна основа за утаяване на ценната тор струвит.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Henze M., van Loosdrecht M.C.M., Ekama G.A. and Brdjanovic D., Biological Wastewater Treatment: Principles Modelling and Design. ISBN:9781843391883. Published by IWA Publishing, London, UK, 2008.

[2] Ali M.I., Struvite crystallization from nutrient rich wastewater. Ph. D thesis, School of Engineering, James Cook University, Townsville, Australia, 2005.

[3] Liu Y.H., Kumar S., Kwag J.H., Kim J.H., Kim J.D., Ra C.S., Recycle of electrolytically dissolved struvite as an alternative to enhance phosphate and nitrogen recovery from swine wastewater, J. Hazard. Mater, 2011a, 195, 175–181.

[4] Liu Y.H., Kwag J.H., Kim J.H., Ra C.S., Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater, Desalination, 2011b, 277, 364–369.

[5] Liu Y.H., Rahman M.M., Kwag J.H., Kim J.H., Ra C.S., Eco-friendly production of maize using struvite recovered from swine wastewater as a sustainable fertilizer source, Asian-Aust. J. Anim. Sci., 2011c, 24, 1699–1705.

[6] Khan F.A., Ansari A.A., Eutrophication: an ecological vision, Bot. Rev., 2005, 71, 449–482.

[7] Lee S.I., Weon S.Y., Lee C.W., Koopman B., Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern, Chemosphere, 2003, 51, 265–271.

[8] Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions Consultative Communication on the Sustainable Use of Phosphorus (COM (2013) 517). Brussels, 8.7.2013 COM (2013) 517 final.

[9] UWWTD. Council of the European Communities, Directive concerning the collection, treatment and discharge of urban wastewater from certain industrial sectors (91/271/EEC) Official J L, 1991, 135/40.

[10] Hao X.D., Wang C.C., Lan L., Von Loosdrecht M.C.M., Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺, Water Sci. Technol., 2008, 58, 1687–1692.

- [11] Jeong B.Y., Song S.H., Baek K.W., Cho I.H., Hwang T.S., Preparation and properties of heterogeneous cation exchange membrane for recovery of ammonium ion from waste water, *Polymer (Korea)*, 2006, 30, 486–491.
- [12] Cho J.H., Lee J.E., Ra, C.S., Microwave irradiation as a way to reutilize the recovered struvite slurry and to enhance system performance, *J. Anim. Sci. Technol*, 2009, 51, 337–342.
- [13] Rahman M.M., Liu Y.H., Kwag J.H., Ra C.S., Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *J. Hazard. Mater*, 2011, 186, 2026–2030.
- [14] Metcalf and Eddy, George Tchobanoglous, Franklin Burton, H. David Stensel, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4 Edition, 2003.
- [15] Kelly P.T., He Zh., Nutrient removal and recovery in bioelectrochemical system: A review, *Bioresource Technology*, 2014, 153, 351–360.
- [16] Fischer F., Bastian C., Happe M., Mabillard E., Schmidt N., Microbial fuel cell enables phosphate recovery from digested sewage sludge as struvite, *Bioresour. Technol.*, 2011, 102, 5824–5830.
- [17] Bouropoulos N.C., Koutsoukos P.G., Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, *J. Cryst. Growth*, 2000, 213, 381–388.
- [18] Cord-Ruwisch R., Law Y., Cheng K.Y., Ammonium as a sustainable proton shuttle in bioelectrochemical systems, *Bioresour. Technol.*, 2011, 102, 9691–9696.
- [19] Hao, X., Wang, C., Loosdrecht, M.C.M.v., Hu, Y., 2013. Looking beyond struvite for P-recovery. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4965–4966.
- [20] Mo W., Zhang Q., Energy nutrients water nexus Integrated resource recovery in municipal wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 2013, 127, 255–267.
- [21] Budesinsky B.W, A Simultaneous EDTA-Metric Determination of Calcium and Magnesium with Antipyrilazo III and Thymolphthalexon. *Microchemical Journal*, 1975, 20, 17–21. [http://dx.doi.org/10.1016/0026-265X\(75\)90107-1](http://dx.doi.org/10.1016/0026-265X(75)90107-1).
- [22] Kuntke P., Geleji M., Bruning H., Zeeman G., Hamelers H.V.M., Buisman C.J.N., Effects of ammonium concentration and charge exchange on ammonium recovery from high strength wastewater using a microbial fuel cell, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011), pp. 4376–4382
- [23] Kuntke P., Smiech K.M., Bruning H., Zeeman G., Saakes M., Sleutels T.H.J.A., Hamelers H.V.M., Buisman C.J.N., Ammonium recovery and energy production from urine by a microbial fuel cell, *Water Res.*, 2012, 46, pp. 2627–2636.
- [24] Zhang Yifeng, Angelidaki Irini, Submersible microbial desalination cell for simultaneous ammonia recovery and electricity production from anaerobic reactors containing high levels of ammonia, *Bioresource Technology*, February 2015, Volume 177, Pages 233–239.
- [25] Zhang F., Li J., He Zh., A new method for nutrients removal and recovery from wastewater using a bioelectrochemical system, *Bioresource Technology*, 2014, 166, 630–634.
- [26] Suzuki K., Tanaka Y., Kuroda K., Hanajima D., Fukumoto Y., Yasuda T., Waki M., Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device, *Bioresour. Technol.*, 2007, 98, 1573–1578.
- [27] Wang H., Ren Z.J., A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology, *Biotechnol. Adv.*, 2013, 31, pp. 1796–1807.
- [28] Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A., Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity, *J. Cryst. Growth*, 2005, 283, 514–522.

За контакти:

Докторант Йовелина Димитрова, Катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите“, Университет „проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас, e-mail: lina.dimitrova5251@gmail.com.

Асистент д-р Гергана Пеева, „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите“, Университет „проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас, e-mail: peeva.gergana@abv.bg

Проф. д-р Валентин Ненов, „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите“, Университет „проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас, e-mail: vnenov@btu.bg