ИНЖЕНЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ЗДАНИЙ. ПРОБЛЕМЫ ЖКК. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ. БЕЗОПАСНОСТЬ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ. ЭКОЛОГИЯ.

УДК 628.31

DOI: 10.22227/2305-5502.2020.2.5

Влияние технологических параметров работы реактора периодического действия на эффективность процесса глубокой очистки сточных вод от соединений азота

Ха Куан Чан, Е.С. Гогина

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ); г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ

Введение. В природе азот и его соединения имеют различные формы, круговорот азота в почве или в воде — достаточно сложный процесс. При этом повышение концентрации соединений азота в водной среде может представлять определенную опасность для экосистемы. Если эффективность очистки сточных вод от соединений азота на станции очистки сточных вод не обеспечивается, в поверхностных водах водоемов начинается процесс эвтрофикации, который сопровождается стимуляцией роста водорослей. Процесс глубокой очистки сточных вод от питательных веществ и биогенных элементов, особенно от аммонийного азота и соединений азота, — основная задача станции очистки сточных вод в современном мире. За счет создания аэробной и анаэробной среды в сооружениях со взвешенным активным илом реализуются биохимические реакции нитрификации и денитрификации. Для увеличения эффективности очистки сточных вод от соединений азота с применением взвешенной микрофлоры необходимо определение влияния технологических параметров — водородного показателя pH, концентрации растворенного кислорода и окислительно-восстановительного потенциала (ORP) на процесс глубокой биологической очистки.

Материалы и методы. С целью определения влияния технологических параметров на скорость нитрификации и денитрификации в биологическом реакторе проведены эксперименты, направленные на решение поставленных задач по каждой реакции.

Результаты. Получены значения удельной скорости нитрификации при оптимальном значении pH реактора. Для процесса денитрификации произведена оценка отношения между концентрацией растворенного кислорода, потенциалом ORP и удельной скоростью денитрификации.

Выводы. Показано, что значение pH, концентрация растворенного кислорода и ORP играют значительную роль в процессе глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: глубокая биологическая очистка от соединений азота, денитрификация, математическое описание, нитрификация, очистка сточных вод, реактор периодического действия, реконструкция станции очистки сточных вод, технологические параметры, удельные скорости денитрификации, удельные скорости нитрификации

Благодарности. Авторы выражают особую благодарность Асс. Проф. Чан Ван Куанг, к.т.н. Ле Тхи Хоанг Зью и его студентам и Чыонг Куок Даи за поддержку в проведении эксперимента во Вьетнаме.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ха Куан Чан, Гогина Е.С. Влияние технологических параметров работы реактора периодического действия на эффективность процесса глубокой очистки сточных вод от соединений азота // Строительство: наука и образование. 2020. Т. 10. Вып. 2. Ст. 5. URL: <http://nso-journal.ru> DOI: 10.22227/2305-5502.2020.2.5

Influence of operating parameters of a batch reactor on the efficiency of integrated wastewater treatment and nitrogen compound removal

Tran Ha Quan, Elena S. Gogina

*Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU);
Moscow, Russian Federation*

ABSTRACT

Introduction. The process of integrated wastewater treatment from nutrients and biogenic elements, especially from ammonia nitrogen and nitrogen compounds, is the main function in the operation of a wastewater treatment plant nowadays.

Due to creating an aerobic and anoxic media in structures with suspended activated sludge, biochemical reactions of nitrification and denitrification are realized. To increase the efficiency of wastewater treatment from nitrogen compounds using suspended microflora, it is necessary to determine the influence of technological parameters – hydrogen ion concentration, dissolved oxygen level and oxidation-reduction potential (ORP) on the integrated biological wastewater treatment process.

Materials and methods. Experiments aimed at solving the problems posed for each reaction were conducted in order to determine the influence of technological parameters on the rate of nitrification and denitrification in a biological contact reactor.

Results. As a result of the experiment, the values of the specific rate of nitrification with the optimal pH value of the reactor were obtained. For the denitrification process, the ratio between the dissolved oxygen level, the ORP, and the specific denitrification rate are estimated.

Conclusions. It was shown that the pH value, dissolved oxygen level and ORP play a significant part in the process of integrated wastewater treatment from nitrogen compounds.

KEYWORDS: Integrated biological wastewater treatment from nitrogen compounds, denitrification, mathematical description, nitrification, wastewater treatment, batch reactor, reconstruction of wastewater treatment plant, technological parameters, specific denitrification rate, specific nitrification rate

Acknowledgements: I express gratitude to Ass. Prof. Tran Van Quang, Candidate of Technical Science, and his students, Le Thi Hoang Dieu and Truong Quoc Dai, for extending support to me in my effort to conduct an experiment in Vietnam.

FOR CITATION: Tran Ha Quan, Gogina E.S. Influence of operating parameters of a batch reactor on the efficiency of integrated wastewater treatment and nitrogen compound removal. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie* [Construction: Science and Education]. 2020; 10(2):5. URL: <http://ns-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2020.2.5 (rus.).

ВВЕДЕНИЕ

В природе азот и его соединения имеют различные формы, круговорот азота в почве или в воде — достаточно сложный процесс. При этом повышение концентрации соединений азота в водной среде может представлять определенную опасность для экосистемы. Если эффективность очистки сточных вод от соединений азота на станции очистки сточных вод не обеспечивается, в поверхностных водах водоемов начинается процесс эвтрофикации, который сопровождается стимуляцией роста водорослей, способствующих повышению токсичности для рыбы и других обитателей водоемов¹. Кроме того, в аэротенке или других традиционных сооружениях

при использовании технологий очистки сточных вод с применением активного ила количество удаляемого азота лимитируется по соотношению — окисление 5 мг азота на 100 мг органических веществ по биохимическому потреблению кислорода (БПК). Таким образом, процесс глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота, особенно от аммонийных форм, является обоснованной задачей для охраны окружающей среды, обеспечения здоровья населения и снижения экологического ущерба водных объектов [1, 2].

Согласно биохимической теории процесса очистки сточных вод со взвешенным активным илом, процесс глубокой биологической очистки от соединений азота разделен на два основных этапа биологической реакции — нитрификация и денитрификация. Процесс удаления соединений азота из сточной воды представлен на рис. 1 [3, 4].

¹ Biological Nutrient Removal Processes // Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants. Water Environment Federation, 2007. Vol. 2.

Рис. 1. Схема глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота

Согласно схеме биологической очистки сточных вод от соединений азота, конечные формы азота в очищенной воде напрямую зависят от источников углерода — БПК/ХПК (химического потребления кислорода), взвешенных веществ. Эти показатели способствуют приросту активного ила и проведению биохимических реакций. Основное количество общего азота по Кьельдалю (Total Kjeldahl nitrogen — TKN) в сточной воде окисляется до аммонийного азота. После этого могут активно проводиться процессы нитрификации и денитрификации. В начале в аэробной среде процесс биологической нитрификации проводит окисление аммонийного азота до азота нитритов и потом нитратов при концентрации растворенного кислорода более 4,0 мг/л и окислительно-восстановительном потенциале (Reduction/Oxidation — ORP) более 200 мВ. В отличие от нитрификации, реакция денитрификации восстанавливает азот нитратов до газообразного азота в анаэробной среде. Необходимые условия процесса денитрификации включают концентрацию растворенного кислорода и потенциал ORP соответственно в диапазоне 0,2–2,0 мг/л и –200 до 200 мВ² [1, 2].

Большинство очистных сооружений, которые были построены в XX в., включают в себя стандартные сооружения биологической очистки. В настоящее время во многих странах вопрос модернизации очистных сооружений является актуальным. С учетом описанного выше, биологические сооружения необходимо модернизировать для применения процесса глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота. Согласно отчету руководства по практике Федерации водной среды (WEF) и Агентства по охране окружающей среды США (USEPA), модернизация традиционного биологического сооружения очистки сточных вод с использованием активного ила должна развиваться по двум основным направлениям [5, 6]. Первое направление — добавление анаэробной зоны в сооружение, применяется при модернизации традиционного аэротенка или окислительного канала циркуляционного типа. Второе направление заключается в изменении операционного параметра для образования подходящей среды нитрификации — денитрификации. Данный метод активно используется в реакторе периодического действия, когда все необходимые стадии биологической очистки сточных вод комбинируются в единой емкости. Применение процесса глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота в типовых сооружениях показано на рис. 2¹ [6].

Применительно к технологии с активным илом можно говорить о том, что каждая традиционная технология очистки сточных вод может быть модерни-

зирована в процесс глубокой биологической очистки от соединения азота путем нитрификации и денитрификации [7]. Наряду с характеристиками поступающих сточных вод и операционными параметрами работы биологического сооружения, факторы среды в иловой смеси — pH, концентрация растворенного кислорода и потенциал ORP воздействуют на процесс глубокой биологической очистки от соединений азота [8, 9]. Таким образом, в данной статье основное внимание уделено влиянию технологических параметров для увеличения эффективности очистки сточных вод от соединений азота с применением традиционной технологии взвешенного активного ила.

На кафедре водоснабжения и водоотведения НИУ МГСУ и в Центре охраны воды и окружающей среды (EPRC) Технологического университета г. Дананг проведены эксперименты для определения скорости нитрификации и денитрификации с применением модели реактора периодического действия. В отличие от аэротенка, процесс подачи сточных вод и биологической очистки проведен в дискретный период времени и показывает влияние технологических параметров на эффективность очистки сточных вод от соединений азота [10–12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Для определения скорости нитрификации и денитрификации в биологическом сооружении с применением активного ила была построена модель реактора периодического действия в лабораториях двух центров. Для оценки влияния технологических параметров на эффективность очистки от соединений азота применены датчики pH, концентрации растворенного кислорода и потенциала ORP, которые установлены в реакторе и связаны с компьютером для учета в системе. Схема модели показана на рис. 3. Эксперименты проведены на модельной и реальной сточной воде для определения схожести результатов [13].

Режим работы реактора периодического действия состоял из последовательного чередования фаз «подача — реакция — слив» в дискретный период времени и управлялся компьютерной программой. С целью исследования влияния технологических параметров на эффективность процесса глубокой очистки сточных вод от соединений азота эксперимент был разделен на 2 этапа: отдельно изучалось влияние технологических параметров для нитрификации и денитрификации [14, 15].

Метод биологического процесса нитрификации

Процесс нитрификации заключается в окислении аммонийного азота до азота нитратов с использованием активности автотрофных микроорганизмов. По теории кинетики, для окисления 1 мг аммонийного азота требуется 4,57 мг кислорода и 7,14 мг щелочи.

² Nitrification and Denitrification. Michigan Department of Environmental Quality Operator Training and Certification Unit. URL: https://www.michigan.gov/documents/deq/wrdot-activated-sludge-process_445196_7.ppt

Рис. 2. Метод применения процесса глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота при модернизации в типовых сооружениях

Рис. 3. Схема модели в лаборатории

Эффективность очистки сточных вод от аммонийного азота определяется на основании анализов качества сточных очищенных вод и иловой смеси. Удельная скорость нитрификации, характеризующая рост нитрифицирующих бактерий, определяется по формуле:

$$\mu_n = \left(\frac{\mu_{nm} \cdot N}{K_n + N} \right) \left(\frac{DO}{K_o + DO} \right),$$

где μ_n — удельная скорость нитрификации (УСН); μ_{nm} — максимальная удельная скорость нитрификации; N — концентрация азота; K_n — константа полунасыщения для нитрификации; DO — концентрация растворенного кислорода; K_o — коэффициент полунасыщения кислорода.

Для оценки скорости и эффективности биологической нитрификации проведены эксперименты с использованием бытовых сточных вод из общесплавной системы водоотведения города. При условии низкой концентрации органических веществ и высокой концентрации аммонийного азота необходимо определение влияния технологических параметров на эффективность процесса. Кроме того, для интенсификации процесса нитрификации значение рН модели увеличивается от 7,2 до 7,8 [16, 17].

Метод биологического процесса денитрификации

Процесс денитрификации проводится гетеротрофными микроорганизмами, которые используют органические вещества для питания и метаболического синтеза. Процесс денитрификации требует 2,86 мг кислорода, 8,6 мг ХПК и 3,57 мг щелочи в восстановлении 1 мг азота. Кроме того, удельная скорость денитрификации в биологическом сооружении определяется по формуле:

$$УСД = \frac{NO_3 \cdot V_{анок}}{Биомасса},$$

где УСД — удельная скорость денитрификации; NO_3 — количество удаленного нитрата; $V_{анок}$ — объем аноксидной зоны или реактора.

Поэтому для оценки скорости и эффективности биологической денитрификации, второй этап эксперимента разделен на 2 периода, соответствующие значения рН биологического реактора в начале реакции равны 8,3 и 8,5. После применения процесса денитрификации модель работает в режиме аэробной нитрификации [16–18].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Концентрация органических веществ в бытовой сточной воде из общесплавной системы водоотведения города, что характерно для многих городов мира, соответственно равна 90–120 мг/л для БПК₅ и 140–180 мг/л для ХПК. Концентрация аммонийного азота находится в диапазоне 35–45 мг/л; азот нитритов и нитратов стремится к нулю.

Согласно кинетической теории процесса глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота, основная концептуальная разница в режимах работы при проведении двух этапов исследования заключается в «коэффициенте подачи» сточных вод в модели и объемном проценте активного ила в реакторе. В эксперименте нитрификации «коэффициент подачи» в реактор в условиях лаборатории равен 33 %. Доза ила в реакторе составляет 2,1–2,2 г/л и достигает 15 % объема реактора.

Однако для обеспечения наличия концентрации органических веществ в процессе денитрификации «коэффициент подачи» в реактор увеличивается до 50 %, и доза ила остается прежней, что и в первом этапе эксперимента, но его объемный процент увеличивается до 20 %. Режим работы модели и концентрация поступающих сточных вод на каждом этапе эксперимента представлены на рис. 4 и в табл.

Рис. 4. Режим работы модели

Табл. Концентрация загрязняющих веществ в сточной воде в момент начала эксперимента ($t = 0$)

Параметры	Первый эксперимент	Второй эксперимент
БПК ₅ , мг/л	30–40	60–80
ХПК, мг/л	45–60	80–100
N – NH ₄ , мг/л	12–15	13–15
N – NO ₃ , мг/л	0	6–8

1. Первый этап эксперимента — нитрификация

Уменьшение концентрации загрязняющих веществ и их характерные функции показаны на графиках на рис. 5.

Рис. 5. Концентрация загрязняющих веществ по времени в модели

Согласно результатам анализов по органическим веществам, уменьшение концентрации БПК₅ и ХПК в очищенной воде можно разделить на 2 группы: первая группа относится к сточной воде, имеющей рН реальной сточной воды и рН с корректировкой, равное 7,2. Кроме того, для процесса нитрификации, при значении рН реактора, равном 7,2, эффективность очистки N – NH₄ увеличивается только на 4–5 % и концентрация аммонийного азота в очищенной воде уменьшается на 1–2 мг/л. Однако, когда значение рН в реакторе становится выше 7,4, процесс нитрификации ускоряется, и качество очищенной сточной воды повышается пропорционально щелочности воды в реакторе. В связи с повышением эффективности процесса нитрификации, концентрация азота нитратов в очищенной воде увеличивается.

С применением метода математической статистики результатов эксперимента уменьшение концентрации аммонийного азота характеризуется экспоненциальной функцией степени — числа Непера.

$$N - (NH_4)_t = N - (NH_4)_0 \cdot e^{-kt},$$

где $N - (NH_4)_0$ и $N - (NH_4)_t$ — концентрация аммонийного азота в биологическом реакторе в начале и через t час.

Согласно результатам эксперимента, коэффициент k в уравнении увеличивается от 0,206 до 0,504, соответственно значение рН в реакторе находится в диапазоне 7,0–7,8. Отношение между УСН, коэффициентом k и значением рН реактора показано на рис. 6.

Согласно графикам, УСН прямо пропорциональна значению рН иловой смеси в биологическом сооружении. Повышение значения УСН приводит к увеличению коэффициента k . Уравнение характе-

ризует зависимость УСН и коэффициента k от значения рН реактора:

$$\begin{cases} УСН = 0,0441 \cdot pH - 0,1628; \\ k = 0,3884 \cdot pH - 2,4998. \end{cases}$$

На основании кривой УСН_{макс} при температуре реактора 32 °С (характерно для условий Вьетнама) можно определить, что максимальное значение УСН равно 0,200–0,205 кг N_{окс}/кг ил/сут при значении рН, равном 8,3–8,5. Поэтому коэффициент k также достигает максимального значения 0,724–0,801.

2. Второй этап эксперимента — денитрификация

Согласно результатам анализа качества очищенных вод и иловой смеси, отношение между концентрациями ХПК, соединениями азота в биологической реакции и удельные скорости нитрификации/денитрификации показаны на рис. 7.

Согласно графикам, процесс окисления органических веществ и восстановления азота нитратов пропорционален значениям рН в модели. Однако эффективность очистки от N–NO₃ увеличивается до 50–60 % во втором периоде эксперимента, когда значение рН увеличивается от 8,3 до 8,5. Кроме того, аналогично процессу нитрификации, уменьшение концентрации азота нитратов описывается экспоненциальной функцией. Соответственно, при значении рН от 8,3 до 8,5 коэффициент денитрификации увеличивается в 10 раз от 0,059 до 0,544.

$$N - (NO_3)_t = N - (NO_3)_0 \cdot e^{-kt};$$

При рН = 8,3 → $k = 0,059$; при рН = 8,5 → $k = 0,544$, где $N - (NO_3)_0$ и $N - (NO_3)_t$ — концентрация азота нитратов в биологическом реакторе в начале эксперимента и через t час.

Рис. 6. Зависимость удельной скорости и коэффициента нитрификации от значения рН

Рис. 7. Концентрации ХПК, соединения азота в биологической реакции и удельные скорости нитрификации/денитрификации

Сравнение удельной скорости денитрификации второго периода эксперимента показано на втором графике рис. 7. В основном реакция денитрификации в период 1 проходит медленнее, чем в период 2. В конце процесса денитрификации значение УСД равно 0,20–0,25 $N_{\text{вос}}/\text{кг ил/сут}$ для первого периода и 0,50–0,55 $N_{\text{вос}}/\text{кг ил/сут}$ для второго периода. С применением коэффициента детерминации функции изменения удельной скорости денитрификации каждого периода эксперимента процесс денитрификации второго периода ($R^2 = 0,8279$) стабилизируется раньше, чем в первый период ($R^2 = 0,2706$). Концентрация N – NH₄ в период 1 показывает, что в первый час реакции процесс нитрификации проведен, а денитрификация начинается только после 2-х часов реакции. Таким образом, необходимо определение влияния концентрации растворенного

кислорода (DO) и потенциала ORP на процесс глубокой биологической очистки от соединений азота.

Согласно информации с датчиков модели, отношение между концентрацией растворенного кислорода DO, потенциалом ORP и удельной скоростью денитрификации показано на графике (рис. 8). После 30 минут биологической реакции денитрификации концентрация растворенного кислорода достигает оптимальных условий процесса денитрификации. Однако потенциал ORP занимает соответственно 1 час — период 2 и 2 часа — период 1 для обеспечения проведения биологической реакции денитрификации. Поэтому процесс нитрификации происходит в первый час реакции первого периода эксперимента. Кроме того, удельная скорость денитрификации напрямую зависит от условий среды, особенно от снижения потенциала ORP. Зна-

Рис. 8. Влияние растворенного кислорода, окислительно-восстановительного потенциала на удельную скорость денитрификации

чение УСД биологического сооружения достигает от 0,3 до 0,5 кг $N_{\text{вос}}/\text{кг ил/сут}$, при потенциале ORP реактора находится в диапазоне от -150 до -100 мВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значение водородного показателя pH, концентрация растворенного кислорода и окислительно-восстановительный потенциал играют значительную роль в процессе глубокой биологической очистки сточных вод от соединений азота. На основании результатов проведенного эксперимента мож-

но говорить о том, что для процесса нитрификации максимальное значение УСН и коэффициент нитрификации k соответственно равны $0,200\text{--}0,205$ кг $N_{\text{окси}}/\text{кг ил/сут}$ при значении pH, равном $8,3\text{--}8,5$. Кроме того, для обеспечения биохимической реакции денитрификации, концентрация растворенного кислорода ниже чем $0,2$ мг/л и потенциал ORP находится в диапазоне от -150 до -100 мВ. При оптимальных условиях значение УСД биологического сооружения достигает от $0,3$ до $0,5$ кг $N_{\text{вос}}/\text{кг ил/сут}$ и коэффициент денитрификации выше чем $0,5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронов Ю.В., Яколев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. М. : Изд-во АСВ, 2006. 704 с.
2. Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. 5th ed. McGraw- Hill, 2014.
3. Friedrich M., Jimenez J., Pruden A., Miller J.H., Metcalf J., Takacs I. Rethinking growth and decay kinetics in activated sludge — towards a new

- adaptive kinetics approach // Water Science and Technology. 2017. Vol. 75. Issue 3. Pp. 501–506. DOI: 10.2166/wst.2016.439
4. Ramdani A., Dold P., Deleris S., Lammarre D., Gadblois A., Comeau Y. Biodegradation of the endogenous residue of activated sludge // Water Research. 2010. Vol. 44. Issue 7. Pp. 2179–2188. DOI: 10.1016/j.watres.2009.12.037

5. Van Haandel A., van der Lubbe J. Handbook of biological wastewater treatment. 2 ed. London : IWA Publ., 2012. 770 p.
6. Polprasert C. Organic Waste Recycling: Technology and Management. 3 ed. London : IWA Publ., 2007. 516 p.
7. Leal L.H., Temmink H., Zeeman G., Buisman C.J.N. Comparison of Three Systems for Biological Greywater Treatment // Water. 2010. Vol. 2. Issue 2. Pp. 155–169. DOI: 10.3390/w2020155
8. Law Y., Ye L., Pan Y., Yuan Z. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes // Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences. 2012. Vol. 367. Issue 1593. Pp. 1265–1277. DOI: 10.1098/rstb.2011.0317
9. Margi A., Flotats X. Modelling of biological nitrogen removal from the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor // Biosystems Engineering. 2008. Vol. 101. Issue 2. Pp. 239–259. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2008.08.003
10. Панова И.М., Нойберт И. Биологическая очистка по технологии SBR // Экология производства. 2014. № 6. С. 58–61.
11. Poltak R.F. Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations. New England Interstate Water pollution control commission, 2005.
12. Onnis-Hayden A., Dair D., Johnson C., Schramm A., Gu A.Z. Kinetics and nitrifying populations in nitrogen removal processes at a full-scale integrated fixed-film activated sludge (IFAS) plant // Proceedings of the Water Environment Federation. 2007. Issue 15. Pp. 3099–3119. DOI: 10.2175/193864707787973789
13. Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3 // Water Intelligence Online. 2015. Vol. 5. Issue 0. P. 9781780402369. DOI: 10.2166/9781780402369
14. Morling S. Nitrogen removal efficiency and nitrification rates at the Sequencing Batch Reactor in Nowy Targ. Poland, 2008. Vol. 8. No. 11. Pp. 121–128.
15. Song X., Zhao L., Liu D., Zhao J. Step-feeding SBR for nitrogen removal from expressway service area sewage. Penang, Malaysia, 2017. P. 040021. DOI: 10.1063/1.4977293
16. Чан Ха Куан, Гогина Е.С. Методы реконструкции и модификации реактора периодического действия станций очистки сточных вод во Вьетнаме // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. № 5 (128). С. 589–602. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.5.589-602
17. Чан Ха Куан, Гогина Е.С. Применение загрузочного материала BioChip в реакторе периодического действия // Вестник МГСУ. 2020. Т. 15. № 4. С. 592–604. DOI: 10.22227/1997-0935.2020.4.592-604
18. Byung-Dae Lee. Theoretical Evaluation of Nitrogen Removal in Anoxic-oxic-anoxic-oxic Process // International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences. 2016. Vol. 4. No. 3. P. 4.

Поступила в редакцию 15 апреля 2020 г.

Принята в доработанном виде 6 мая 2020 г.

Одобрена для публикации 29 мая 2020 г.

ОБ АВТОРАХ: **Ха Куан Чан** — аспирант кафедры водоснабжения и водоотведения; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; Scopus: 57205221687; haquan_891300@gmail.com;

Елена Сергеевна Гогина — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; РИНЦ ID: 298730, Scopus: 55841908100, ResearcherID: P-7887-2015; goginaes@mgsu.ru.

INTRODUCTION

Naturally, nitrogen and its compounds are of various forms, and nitrogen cycle in the soil or in water is a rather complicated process. Meanwhile, an increased level of nitrogen compounds in aqueous media can be of certain hazard to the ecosystem. If the efficiency of the wastewater treatment process from nitrogen compounds at the wastewater treatment plant is not provided, the eutrophication process begins in the surface waters of water reservoirs, which can be accompanied by stimulation of algae growth increasing toxicity to fish

and other inhabitants of water reservoirs¹. In addition, the amount of nitrogen being removed, in aeration tank or other conventional structures with the application of wastewater treatment technologies using activated sludge, is limited according to the ratio — oxidation of 5 mg of nitrogen per 100 mg of organic substances within BOD. Thus, the process of integrated biologi-

¹ Nitrification and Denitrification. Michigan Department of Environmental Quality Operator Training and Certification Unit. URL: https://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-ot-activated-sludge-process_445196_7.ppt

Fig. 1. The scheme of integrated biological wastewater treatment from nitrogen compounds

cal treatment of wastewater from nitrogen compounds, especially from ammonium forms, is a sound task for the protection of the environment, provision of public health and reduction of environmental damage to water bodies [1, 2].

According to the biochemical theory of the wastewater treatment process with suspended activated sludge, the process of integrated biological treatment from nitrogen compounds is divided into two main stages of the biological reaction: nitrification and denitrification. The process of removing nitrogen compounds from wastewater is presented in Fig. 1 [3, 4].

According to the scheme of biological wastewater treatment from nitrogen compounds, the final forms of nitrogen in treated water directly depend on carbon sources – BOD / COD, suspended solids. These indicators promote the growth of activated sludge and biochemical reactions. The basic amount of total Kjeldahl nitrogen (TKN) in the wastewater is oxidized to ammonia nitrogen. After this, nitrification and denitrification processes can be conducted actively. Initially, in an aerobic media, the biological nitrification process promotes the oxidation of ammonia nitrogen to nitrite nitrogen and then nitrate nitrogen at dissolved oxygen level of more than 4.0 mg / l and an oxidation-reduction potential (ORP) of more than 200 mV. Unlike nitrification, the denitrification reaction deoxidates nitrate nitrogen to nitrogen gas in an anoxic medium. The dissolved oxygen level and ORP potential, respectively, in the range of 0.2–2.0 mg/l and –200 to 200 mV are essential conditions of denitrification process² [1, 2].

² Nitrification and Denitrification. Michigan Department of Environmental Quality Operator Training and Certification Unit. URL: https://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-ot-activated-sludge-process_445196_7.ppt

Most wastewater treatment plants built in the 20th century and possess standard biological treatment facilities. Currently, the issue of treatment facilities modernization is crucial in many countries. On the basis of the above mentioned, biological structures need to be modernized for application of integrated biological wastewater treatment process from nitrogen compounds. According to the management report by the WEF and the USEPA, the modernization of the conventional biological wastewater treatment plant using activated sludge should be implemented in two main directions [5, 6]. The first direction is the addition of an anoxic zone to the structure; it is used for the modernization of a conventional aeration tank or oxidation ditch. The second direction is to change the operational parameter to form a suitable nitrification — denitrification medium. This method is intensively used in a batch reactor, when all necessary stages of biological wastewater treatment are combined in a single tank. The application of integrated biological wastewater treatment process from nitrogen compounds in typical structures is presented in Fig. 2¹ [6].

With regard to activated sludge technology, it can be stated that each conventional wastewater treatment technology can be modernized into the process of integrated biological treatment of nitrogen compounds by nitrification and denitrification [7]. Along with the characteristics of the inflowing wastewater and the operational parameters of the biological structure operation, the environmental factors in the sludge mixture — *pH*, the dissolved oxygen level and the ORP potential affect the process of integrated biological treatment from nitrogen compounds [8, 9]. Thus, this article focuses on the influence of technological parameters on increasing the efficiency of wastewater treatment from nitrogen compounds using the conventional technology of suspended activated sludge.

Fig. 2. The method of application of the process of integrated biological wastewater treatment from nitrogen compounds during modernization in typical structures

At the Department of Water Supply and Sanitation, National Research Moscow State University of Civil Engineering and the Environment Protection Research Center, Danang University, experiments were conducted to determine the rate of nitrification and denitrification using a batch reactor model. Unlike the aeration tank, the process of wastewater supply and biological treatment was performed in a discrete time period and shows the influence of technological parameters on the efficiency of wastewater treatment from nitrogen compounds [10–12].

MATERIALS AND METHODS

Materials

In the laboratories of the two centers, a batch reactor model was built to determine the rate of nitrification and denitrification in a biological structure using activated sludge. To assess the influence of technological

parameters on the efficiency of water treatment from nitrogen compounds, sensors for pH, dissolved oxygen level, and ORP potential are used, which are installed in the reactor and connected to a computer for system monitoring. The model diagram is shown in Fig. 3. The experiments were conducted on model and real wastewater to state the convergence of the results [13].

The operation mode of the batch reactor consisted of phase interchange “Supply – Response – Drain” in a discrete time period and was controlled by computer software. The experiment was conducted in 2 stages to study the influence of technological parameters on the efficiency of the integrated wastewater treatment from nitrogen compounds: the influence of technological parameters for nitrification and denitrification was studied separately [14, 15].

Method of biological process of nitrification

The nitrification process involves the oxidation of ammonia nitrogen to nitrate nitrogen using the auto-

Fig. 3. Laboratory model diagram

trophic microorganisms activity. According to kinetics theory, the oxidation of 1 mg of ammonia nitrogen requires 4.57 mg of oxygen and 7.14 mg of alkali.

Basically, the efficiency of wastewater treatment from ammonia nitrogen is determined by quality analyzes of wastewater, treated water and sludge mixture. The specific nitrification rate characterizing the growth of nitrifying bacteria, shall be determined by the formula

$$\mu_n = \left(\frac{\mu_{nm} \cdot N}{K_n + N} \right) \left(\frac{DO}{K_o + DO} \right),$$

where μ_n is the specific nitrification rate (SNR); μ_{nm} is the maximum specific nitrification rate; N is the nitrogen level; K_n is half-saturation constant for nitrification; DO is dissolved oxygen level; K_o is half-saturation coefficient of oxygen.

Thus, to assess the rate and efficiency of biological nitrification, experiments with domestic wastewater from the city's drainage system were conducted. Providing the low level of organic substances and a high level of ammonia nitrogen, it is necessary to determine the influence of technological parameters on the process efficiency. In addition, to intensify the nitrification process, the pH value of the model increases from 7.2 to 7.8 [16, 17].

Method of biological process of denitrification

The denitrification process is conducted by heterotrophic microorganisms that use organic substances for nutrition and metabolic synthesis. Thus, the denitrification process requires 2.86 mg of oxygen, 8.6 mg of COD and 3.57 mg of alkali for the reduction of 1 mg of nitrogen. In addition, the specific rate of denitrification in a biological structure shall be determined by the formula

$$SDR = \frac{NO_3 \cdot V_{anox}}{Biomass},$$

where SDR is the specific denitrification rate; NO_3 is the amount of removed nitrate; V_{anox} is the volume of the anoxic zone or reactor.

Therefore, to estimate the speed and efficiency of biological denitrification, the second stage of the experiment shall be divided into 2 periods, the corresponding pH value of the biological contact reactor at the beginning of the reaction is 8.3 and 8.5. In addition, after application of the denitrification process, the model operates in aerobic nitrification mode [16–18].

RESEARCH RESULTS

The concentration of organic substances in domestic wastewater from the city's drainage system, which is typical for many cities around the world, is 90–120 mg/l for BOD_5 and 140–180 mg/l for COD, respectively. The ammonia nitrogen level is in the range of 35–45 mg/l; nitrogen nitrites and nitrates tend to zero.

According to the kinetic theory of the process of integrated biological treatment of wastewater from nitrogen compounds, the main conceptual difference in the operating modes during two stages of the study is the “supply factor” of wastewater in the model and the volume percentage of activated sludge in the reactor. During nitrification experiment, the “supply factor” to the reactor under laboratory conditions is 33 %. In addition, the amount of sludge in the reactor is 2.1–2.2 g/l and reaches 15 % of the volume of the reactor.

However, to ensure the presence of a concentration of organic substances in the denitrification process, the “supply factor” to the reactor increases up to 50 % and the amount of sludge remains the same as during the first stage of the experiment, but its volume per cent increases to 20 %. Thus, the operation mode of the model and the level of incoming wastewater at each stage of the experiment are presented in Fig. 4 and Table.

The reduction of pollutants concentration and their peculiar functions are shown in the diagram in Fig. 5.

Fig. 4. Model operation mode

Table. Pollutants concentration in wastewater at the moment the experiment started ($t = 0$)

Parameters	The first experiment	The second experiment
BOD ₅ , mg/l	30–40	60–80
COD, mg/l	45–60	80–100
N – NH ₄ , mg/l	12–15	13–15
N – NO ₃ , mg/l	0	6–8

1. The first stage of the experiment — nitrification

According to the results of analyses of organic substances, a decreasing level of BOD₅ and COD in treated water can be divided into 2 groups: The first group refers to wastewater with a pH level of real wastewater and a pH level adjusted to 7.2. In addition, for the nitrification process, when the pH of the reactor is 7.2, the treatment efficiency of N – NH₄ increases only by 4 – 5 % and the level of ammonia nitrogen in treated water decreases by 1 – 2 mg/l. However, when the pH value in the reactor rises above 7.4, the nitrification process accelerates and the quality of the treated wastewater increases in proportion to the alkalinity of the water in the reactor. Due to the increase in the efficiency of the nitrification process, the level of nitrate nitrogen in treated water increases.

Thus, applying the method of mathematical statistics of experimental results, a decrease of ammonia nitrogen level is characterized by an exponential function of the degree – Napier's number.

$$N - (NH_4)_t = N - (NH_4)_0 \cdot e^{-kt},$$

where $N - (NH_4)_0$ and $N - (NH_4)_t$ are ammonia nitrogen level in the biological contact reactor at the beginning and after t hours.

According to the results of the experiment, the ratio k in the equation increases from 0.206 to 0.504, respectively, the pH value in the reactor is in the range of 7.0–7.8. Thus, the ratio between the SNR and the coefficient k and the pH value of the reactor are shown in Fig. 6.

According to the diagrams, the SNR is directly proportional to the pH value of the sludge mixture in a biological structure. In addition, increasing the value of the SNR leads to an increase in the ratio k . The equation characterizes the dependence of the SNR and the ratio k on the pH value of the reactor.

$$\begin{cases} \text{SNR} = 0,0441 \cdot \text{pH} - 0,1628; \\ k = 0,3884 \cdot \text{pH} - 2,4998. \end{cases}$$

Based on the main SNR_{mak} curve provided the reactor temperature is 32 °C (typical for Vietnam), it can be determined that the maximum value of the SNR is 0.200–0.205 kg N_{oxi}/kg sludge/day with pH value of 8.3–8.5. Therefore, the ratio k also reaches a maximum value of 0,724–0,801.

2. The second stage of the experiment — denitrification

According to the results of the analysis of the quality of treated water and sludge mixture, the ratio between the levels of COD, nitrogen compounds in the biological reaction and the specific rates of nitrification/denitrification are shown in Fig. 7.

According to the diagrams, the process of oxidation of organic substances and nitrogen nitrate reduction is proportional to the pH values in the model. However, the efficiency of treatment from N – NO₃ increases up to 50–60 % in the second stage of the experiment, when the pH value increases from 8.3 to 8.5. In addition, similarly to the nitrification process, a decrease in the nitrate level of nitrates is described by an exponential function. Accordingly, the pH value being from 8.3 to 8.5, the denitrification ratio increases by 10 times, from 0.059 to 0.544.

$$N - (NO_3)_t = N - (NO_3)_0 \cdot e^{-kt};$$

when pH = 8,3 → $k = 0,059$; when pH = 8,5 → $k = 0,544$.

Where $N - (NO_3)_0$ and $N - (NO_3)_t$ are the level of nitrogen nitrates in the biological reactor at the beginning of the experiment and after t hours.

Fig. 5. Pollutants concentration according to the time period in the model

Fig. 6. The specific rate and nitrification ratio as a function of pH value

Fig. 7. Levels of COD, nitrogen compounds in biological reactions and specific rates of nitrification/denitrification

Thus, a comparison of the specific denitrification rate of the second period of the experiment is shown in the second diagram of Fig. 7. Basically, the denitrification reaction in the 1st period is slower than in the 2nd period. At the end of the denitrification process, the specific daily dose value is $0.20\text{--}0.25 \text{ N}_{\text{red}}/\text{kg}$ sludge/day for the 1st period and $0.50\text{--}0.55 \text{ N}_{\text{red}}/\text{kg}$ sludge/day for the 2nd period. Using the determination factor of the function of changing the specific denitrification rate of each period of the experiment, the denitrification process of the second period ($R^2 = 0.8279$) stabilizes earlier than in the first period ($R^2 = 0.2706$). In addition, the level of $\text{N} - \text{NH}_4$ in the 1st period shows that in the first hour of the reaction, the nitrification process was conducted, and denitrification begins only after 2 hours of reaction. Thus, it is necessary to determine the effect of *dissolved oxygen (DO) concentration and the ORP* on the process of integrated biological treatment of nitrogen compounds.

According to the information from the model's sensors, the ratio between the dissolved oxygen concentration (DO), the ORP and the specific denitrification rate are shown in the diagram of Fig. 8. Thus, after the biological denitrification reaction lasting for 30 minutes, the dissolved oxygen level reaches the optimal conditions of the denitrification process. However, the ORP

potential takes 1 hour, respectively for the 2nd period and 2 hours for the 1st period, to ensure the biological denitrification reaction. Therefore, the nitrification process occurs in the first hour of the reaction of the first period of the experiment. In addition, the specific rate of denitrification depends directly on environmental conditions, especially on the ORP decrease. The value of the specific daily dose of a biological structure reaches from 0.3 to $0.5 \text{ kg N}_{\text{red}}/\text{kg}$ sludge/day, with a reactor ORP potential ranging from -150 to -100 mV .

CONCLUSION AND DISCUSSION

It was shown that the pH value, dissolved oxygen level and ORP play a significant part in the process of integrated biological wastewater treatment from nitrogen compounds. Based on the results of the conducted experiment, we can state that the maximum value of SNR and nitrification ratio for nitrification process k respectively equal $0.200\text{--}0.205 \text{ kg N}_{\text{oxi}}/\text{kg}$ sludge/day with pH value equal $8.3\text{--}8.5$. In addition, to ensure biochemical denitrification reaction, the dissolved oxygen level shall be lower than 0.2 mg/l and the ORP potential shall be in the range of -150 to -100 mV . Under optimum conditions, the specific daily dose value of a biological structure reaches from 0.3 to $0.5 \text{ kg N}_{\text{red}}/\text{kg}$ sludge/day and the denitrification ratio is higher than 0.5 .

Fig. 8. The effect of dissolved oxygen, ORP on the specific rate of denitrification

REFERENCES

1. Voronov U.V., Yakovlev S.V. *Wastewater and wastewater treatment*. Moscow, Publishing house ASV, 2006; 704. (rus.).
2. Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th ed. McGraw-Hill, 2014.
3. Friedrich M., Jimenez J., Pruden A., Miller J.H., Metch J., Takacs I. Rethinking growth and decay kinetics in activated sludge — towards a new adaptive kinetics approach. *Water Science and Technology*. 2017; 75(3):501-506. DOI: 10.2166/wst.2016.439
4. Ramdani A., Dold P., Deleris S., Lammarre D., Gadblois A., Comeau Y. Biodegradation of the endogenous residue of activated sludge. *Water Research*. 2010; 44(7):2179-2188. DOI: 10.1016/j.watres.2009.12.037
5. Van Haandel A., van der Lubbe J. *Handbook of biological wastewater treatment*. 2 ed. London, IWA Publ., 2012; 770.
6. Polprasert C. *Organic Waste Recycling: Technology and Management*. 3 ed. London, IWA Publ., 2007; 516.
7. Leal L.H., Temmink H., Zeeman G., Buisman C.J.N. Comparison of Three Systems for Biological Greywater Treatment. *Water*. 2010; 2(2):155-169. DOI: 10.3390/w2020155
8. Law Y., Ye L., Pan Y., Yuan Z. Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2012; 367(1593):1265-1277. DOI: 10.1098/rstb.2011.0317
9. Margi A., Flotats X. Modelling of biological nitrogen removal from the liquid fraction of pig slurry in a sequencing batch reactor. *Biosystems Engineering*. 2008; 101(2):239-259. DOI: 10.1016/j.biosystem-seng.2008.08.003
10. Panova I.M., Noiberg I. Technology biological wastewater treatment SBR. *Ecology Production*. 2014; 6:58-61. (rus.).
11. Poltak R.F. *Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations*. New England Interstate Water pollution control commission, 2005.
12. Onnis-Hayden A., Dair D., Johnson C., Schramm A., Gu A.Z. Kinetics and nitrifying populations in nitrogen removal processes at a full-scale integrated fixed-film activated sludge (IFAS) plant. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2007; 15:3099-3119. DOI: 10.2175/193864707787973789
13. Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. *Water Intelligence Online*. 2015; 5(0):9781780402369. DOI: 10.2166/9781780402369
14. Morling S. *Nitrogen removal efficiency and nitrification rates at the Sequencing Batch Reactor in Nowy Targ*. Poland, 2008; 8(11):121-128.
15. Song X., Zhao L., Liu D., Zhao J. *Step-feeding SBR for nitrogen removal from expressway service area sewage*. Penang, Malaysia, 2017; 040021. DOI: 10.1063/1.4977293
16. Tran Ha Quan, Gogina E.S. Methods of reconstruction and modification of the sequencing batch reactor at municipal wastewater treatment plants in Vietnam. *Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]*. 2019; 14(5):(128):589-602. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.5.589-602 (rus.).
17. Ha Quan T., Gogina E. The applicability of bio-carrier BioChip in Sequencing Batch Reactors. *Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]*. 2020; 15(4):592-604. DOI: 10.22227/1997-0935.2020.4.592-604 (rus.).
18. Byung-Dae Lee. Theoretical Evaluation of Nitrogen Removal in Anoxic-oxic-anoxic-oxic Process. *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences*. 2016; 4(3):4.

Received April 15, 2020

Adopted in a revised form on May 6, 2020.

Approved for publication May 29, 2020.

BIONOTES: Tran Ha Quan — postgraduate student of the Department of Water Supply and Sanitation; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; Scopus: 57205221687; haquan_891300@yahoo.com;

Elena S. Gogina — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Department of Water Supply and Sanitation; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; RISC ID: 298730, Scopus: 55841908100, ResearcherID: P-7887-2015; goginaes@mgsu.ru.