

Sławomir Biłozor
Zofia Sozańska

PROCES NITRYFIKACJI W BIOLOGICZNIE AKTYWNYCH FILTRACH WĘGLOWYCH

Obecność azotu amonowego w wodach naturalnych może być rezultatem:

- rozkładu materii organicznej pochodzącej ze szczątków roślinnych i zwierzęcych lub ze ścieków,
- zanieczyszczenia ściekami zawierającymi amoniak,
- redukcji azotu azotanowego lub azotynowego przez związki redukujące (np. piryty, siarkowodór) w procesach przemian geochemicznych w warstwie wodonośnej.

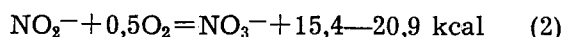
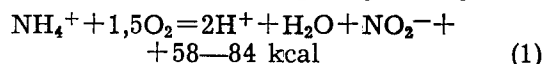
Jak z powyższego wynika, obecność tej formy azotu może być wskaźnikiem dopływu zanieczyszczeń i każdorazowo jego obecność należy rozpatrywać w kontekście źródła jego pochodzenia. Azot amonowy w stężeniach, w jakich zazwyczaj występuje w wodach naturalnych, nie stanowi bezpośrednio zagrożenia dla zdrowia człowieka i większości zwierząt. W przypadku ryb o jego toksyczności decyduje forma występowania: jon amonowy jest około 50-krotnie mniej toksyczny, niż amoniak cząsteczkowy [1]. Azot amonowy, niezależnie od aspektów sanitarnych związanych z jego pochodzeniem, nie jest pożądany w wodzie do picia i na potrzeby gospodarce, gdyż zwiększa korozję przewodów wodociągowych, a przede wszystkim znacznie komplikuje proces chlorowania, najpowszechniej stosowany sposób dezynfekcji wody do picia. Chloraminy nieorganiczne, tworzące się w wyniku reakcji chloru z amoniakiem, mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka (w przypadku zasilania wodą aparatury do dializy nerkowej), są toksyczne w stosunku do ryb w akwariach lub przechowywanych w celach handlowych, a w określonych warunkach mogą pogarszać własności organoleptyczne wody (trójchloroamina). Do usuwania azotu amonowego można wykonać metody:

- fizyczne (odpędzanie powietrzem w określonym pH i temperaturze),
- chemiczne (selektywna wymiana jonowa, chlorowanie do punktu przełamania),
- biologiczne (nitryfikacja).

Z różnych względów najbardziej obiecującą w technologii wody wydaje się być metoda biologiczna, realizowana od dawna w filtrach powolnych, a ostatnio w biologicznie aktywnych filtrach węglowych.

Przebieg procesu nitryfikacji

Proces nitryfikacji przebiega w warunkach tlenowych i polega na utlenianiu azotu amonowego do azotu azotanowego wg reakcji:



Uważa się, że reakcje (1) i (2) przebiegają przy udziale dwóch rodzajów bakterii autotroficznych, a mianowicie *Nitrosomonas* sp., odpowiedzialnych za utlenianie amoniaku do azotynów oraz *Nitrobacter* sp. utleniających azotyny do azotanów [2]. Efektywność procesu zależy od szeregu czynników, wśród których jako najważniejsze wymienić należy: zawartość tlenu rozpuszczonego, temperaturę, pH, zawartość substratu i produktu reakcji oraz koncentrację organizmów nitryfikujących.

Do utlenienia 1 gN_{NH₃} do N_{NO₂} potrzeba 3,43 g tlenu, a do utlenienia 1 gN_{NO₂} do N_{NO₃} — 1,14 g tlenu. W sumie teoretyczne zużycie tlenu do pełnej nitryfikacji wynosi 4,57 g na 1 gN_{NH₃}. Z danych empirycznych wynika nieco mniejsze zużycie tlenu, co tłumaczy się zmienną stechiometrią procesu, zależną od ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla asymilowanego przez bakterie nitryfikujące via cykl Calvin'a [2]. Dolną granicą stężenia tlenu rozpuszczonego, koniecznego dla rozwoju bakterii *Nitrosomonas*, jest 2 gO₂/m³. Poniżej tego stężenia prędkość nitryfikacji zależy od stężenia tlenu rozpuszczonego. Dla bakterii *Nitrobacter* granica ta znajduje się na poziomie 4 gO₂/m³ [2]. Wykazano, że bakterie nitryfikujące pobierają tlen jeszcze wtedy, gdy stężenie jego jest mniejsze niż 0,5 gO₂/m³; nitryfikacja zanika przy stężeniu tlenu poniżej 0,08 gO₂/m³ [2]. Optimum temperaturowe dla rozwoju bakterii nitryfikujących mieści się w granicach 28—36°C [2]. Poniżej 4°C rozwój ich ulega zahamowaniu, lub jest bardzo niewielki, a proces nitryfikacji zostaje w poważnym stopniu zahamowany.

Najkorzystniejszy odczyn środowiska dla reakcji nitryfikacji leży nieznacznie powyżej pH=7,0. W przypadku słabego zbuforowania układu, pH środowiska obniża się wskutek nitryfikacji, co prowadzi do spowolnienia procesu.

Jon amonowy będący substratem, a także jon azotynowy, będący zarówno substratem, jak i produktem reakcji, inhibują proces nitryfikacji, jednakże stężenia przy jakich zjawisko to występuje, są znacznie wyższe od tych, ja-

kie spotyka się w wodach naturalnych, a także ściekach bytowo-gospodarczych [2]. Prędkość procesu nityfikacji zależy od koncentracji organizmów nityfikujących; czas niezbędny dla obniżenia stężenia amoniaku do określonego poziomu jest odwrotnie proporcjonalny do liczby tych organizmów. Stopień nityfikacji maleje wyraźnie w miarę wzrostu stężenia materii organicznej; jej inhibujący wpływ jest wynikiem konkurencji do tlenu obecnego w układzie między bakteriami nityfikującymi a heterotrofami [2].

Jak wynika z powyższego krótkiego przeglądu, w przypadku uzdatniania wody do picia o przebiegu procesu nityfikacji decydować będą przede wszystkim następujące czynniki: zawartość tlenu rozpuszczonego, temperatura i w niewielkim stopniu pH, a w niektórych przypadkach zawartość substancji organicznych.

Metody doświadczalne

Proces nityfikacji badano w biologicznie aktywnych filtrach węglowych (BAF). W złożu biologicznym czynnego węgla aktywnego ma miejsce sorpcja organicznych zanieczyszczeń wody, a następnie ich biodegradacja, która jest rezultatem aktywności obecnych w złożu bakterii heterotroficznych. Jeśli oczyszczana woda zawiera azot amonowy, to równolegle w złożu następuje rozwój autotroficznych bakterii nityfikujących, utleniających amoniak do azotanów. Proces ten — w przeciwieństwie do biodegradacji związków organicznych — przebiega bez etapu sorpcji.

Badania procesu nityfikacji w złożu BAF realizowano w skali pilotującej na dwóch stacjach modelowych. W jednej (stacja nr 1) uzdatniano w BAF wodę surową z rzeki Warty w Poznaniu poddaną jedynie prefiltracji i napowietrzaniu, a w drugiej (stacja nr 2) — wodę z rzeki Warty po sztucznej infiltracji, napowietrzaniu i filtracji pospiesznej. Modele filtrów zasypane były granulowanym węglem aktywnym (węgiel absorpcyjny A) na głębokość 3000 mm. W stacji nr 1 zainstalowany był dodatkowo układ, w którym proces wstępnego uzdatniania polegający na napowietrzeniu i prefiltracji rozbudowany był o wstępne ozonowanie wody. Szczegółowy opis stacji pilotujących podano w odrębnych opracowaniach [3, 4].

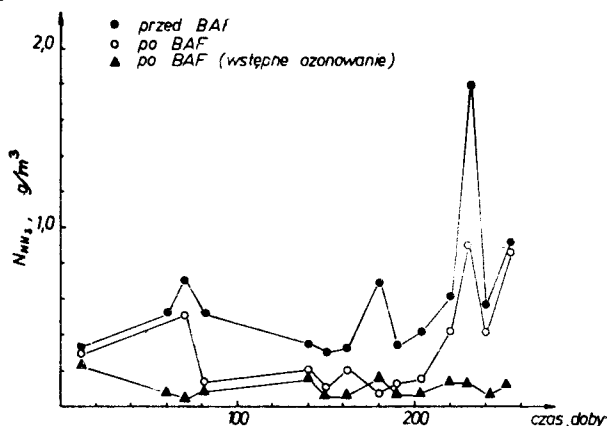
Badania prowadzone równolegle w obu stacjach pozwoliły m. in. na porównanie procesu nityfikacji w wodzie o znacznej ($0,3-1,8 \text{ gN}_{\text{NH}_3}/\text{m}^3$) i niewielkiej ($0,04-0,6 \text{ gN}_{\text{NH}_3}/\text{m}^3$) zawartości azotu amonowego. Woda zasilająca obie stacje pilotujące różniła się również zawartością substancji organicznych mierzonych ChZT i absorbancją w UV, nie różniła się natomiast wyraźnie zawartością tlenu rozpuszczonego — tabela 1. Temperaturę wody w poszczególnych stacjach utrzymywano w przybliżeniu na stałym poziomie w celu choćby częściowego wyeliminowania tego parametru jako zmiennej. Badania realizowano w sposób ciągły przez okres ponad 8 miesięcy.

Tabela 1
PORÓWNANIE NIEKTÓRYCH PARAMETRÓW JAKOŚCI WODY ZASILAJĄCEJ STACJE PILOTUJĄCE

Parametr	Stacja nr 1	Stacja nr 2
Barwa, g Pt/m ³	20 — 35	12 — 18
pH	7,2 — 8,2	7,1 — 7,4
ChZT (KMnO ₄), g O ₂ /m ³	10,0 — 18,1	3,1 — 6,8
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³	6,8 — 9,4	6,0 — 9,4
BZT ₅ , g O ₂ /m ³	9,6 — 11,8	—
Absorbancja 254 nm, log $\frac{1}{l}$	0,62 — 1,32	0,36 — 0,68
Azot amonowy, g N/m ³	0,3 — 1,8	0,04 — 0,6
Temperatura, °C	18 — 22	7,5 — 13

Wyniki badań i dyskusja

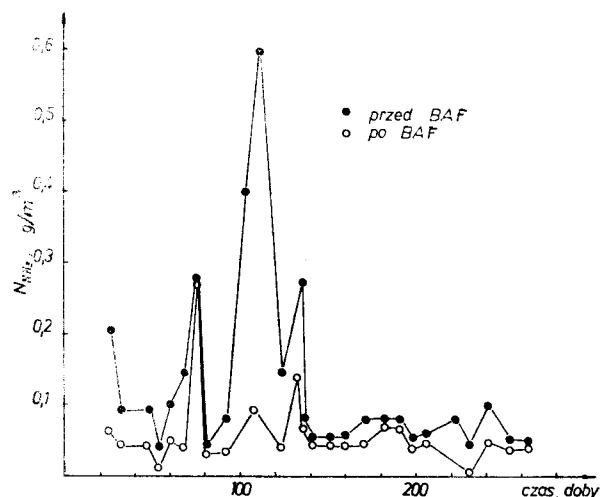
Rezultaty trwającego 250 dni eksperymentu przedstawiono graficznie na rysunkach 1 i 2. W BAF zasilanych wodą o wyższej zawartości azotu amonowego i substancji organicznych (stacja nr 1) proces nityfikacji rozwinął się, osiągając stan ustalony między 70 a 80 dniem pracy złoża (rys. 1, krzywa zawartości N_{NH_3} po BAF bez wstępnego ozonowania).



Rys. 1 Nityfikacja amoniaku w BAF przy znacznej zawartości amoniaku w wodzie

W wodzie o niskiej zawartości azotu amonowego (stacja nr 2) proces nityfikacji osiągnął stan ustalony wcześniej (po około 20 dniach — rys. 2).

Można to tłumaczyć szybszym rozwojem bakterii nityfikujących w związku z tym, że wo-



Rys. 2 Nityfikacja amoniaku w BAF przy niewielkiej zawartości amoniaku w wodzie

da ta poddana była wcześniej sztucznej infiltracji, która w warunkach aerobowych zapoczątkowała nityfikację.

Od osiągnięcia stanu ustalonego procesu nityfikacji, stężenie azotu amonowego w wodzie po BAF utrzymywało się w przybliżeniu na jednakowym poziomie, niezależnie od wahań jego zawartości w wodzie wprowadzanej na filtry węglowe. Na podstawie analizy statystycznej stwierdzono brak zależności pomiędzy stopniem usuwania azotu amonowego w BAF a jego stężeniem w wodzie przed BAF (współczynnik korelacji $r = -0,508$, $\alpha = 0,261$) co oznacza, że w badanym przedziale stężeń zawartość substratu nie wpływała na przebieg procesu nityfikacji. Proces ten był więc dostatecznie elastyczny, by utrzymywać na stałym poziomie zawartość azotu amonowego w wodzie po BAF pod warunkiem, że w układzie znajdowały się wystarczające ilości tlenu. Widać to z przebiegu krzywej zawartości N_{NH_3} w wodzie po BAF (rys. 2) oraz fragmentu krzywej zawartości N_{NH_3} po BAF bez wstępnego ozonowania między 80 a 220 dniem eksperymentu (rys. 1). Znaczny wzrost zawartości azotu amonowego po 220 dniu eksperymentu w wodzie po BAF związany był ze wzrostem tej formy azotu w wodzie surowej (krzywa na rys. 1 między 220 i 230 dniem eksperymentu). W tym samym okresie nie zaobserwowano, by usuwanie z wody substancji organicznych (mierzonych wielkością ChZT, BZT₅ i absorbancją w UV) ulegało wyraźnemu zahamowaniu, natomiast stwierdzono wyraźny niedobór tlenu rozpuszczonego w filtracie. Jeżeli wziąć pod uwagę, że zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie wprowadzanej na BAF wynosiła w tym okresie od 6,8 do 7,8 g O₂/m³, a stechiometrycznie obliczona ilość tlenu potrzebna do nityfikacji 1,8 gN_{NH₃}/m³ (taką ilość azotu amonowego oznaczono w tym czasie w wodzie surowej) wynosiła 1,8 × 4,57 = 8,2 g O₂/m³, to łatwo stwierdzić, że w tym czasie miał miejsce głęboki deficyt tlenu. Zgodnie z tym, co wiadomo o przewadze heterotrofów w konkurencji do tlenu obecnego w układzie, te właśnie organizmy wykorzystywały znaczną część tlenu do budowy substancji organicznych, w związku z czym bakterie nityfikujące nie dysponowały dostateczną jego ilością, aby zapewnić utlenienie azotu amonowego. Potwierdził to nie zakłócony przebieg nityfikacji w BAF zasilanych wodą wstępnie ozonowaną [4]. Z porównania krzywych zawartości N_{NH_3} po BAF (rys. 1) między 80 a 220 dniem trwania eksperymentu widać, że ozon nie zwiększał stopnia usuwania z wody azotu amonowego tak długo, jak długo w wodzie surowej nie wystąpił zbyt duży przyrost stężenia azotu amonowego. Kiedy jednak wzrost zawartości tej formy azotu między 220 a 230 dniem eksperymentu spowodował niedostateczną efektywność procesu nityfikacji w BAF zasilanych wodą nie ozonowaną, filtrat po BAF, na które wprowadzono wodę ozonowaną zawierał jedynie nieznaczne ilości azotu amonowego. Ozon nie wpływał więc na efektywność procesu nityfikacji w okresie dostatku tlenu w układzie,

jednak w przypadku deficytu tlenu stanowił jego dodatkowe źródło, zapewniając warunki dla pełnego wykorzystania możliwości nityfikatorów. Nie łączyło się to również z większym rozwojem bakterii dzięki ozonowaniu wody, gdyż badania bakteriologiczne wykazały, że nie było statystycznie istotnej różnicy w liczbie mikroorganizmów zasiedlających złoża BAF zasilanych wodą ozonowaną i nie ozonowaną [3]. Równolegle z obserwacją zawartości azotu amonowego w filtracie po BAF oznaczano azot azotynowy i azotanowy. Nie stwierdzono korelacji między stopniem przyrostu azotu azotynowego i azotanowego a stopniem ubytku azotu amonowego — współczynnik korelacji dla N_{NO_2} $r = -0,551$ przy $\alpha = 0,537$, a dla N_{NO_3} $r = -0,459$ przy $\alpha = 0,630$. Wynika to przypuszczalnie ze złożoności procesu nityfikacji w wodach naturalnych w warunkach zmiennej zawartości substratu i produktów pośrednich, a także zmian pH, ilości i składu chemicznego substancji organicznych, zawartości tlenu rozpuszczonego itp.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że w warunkach dostatku tlenu rozpuszczonego, w biologicznie aktywnych filtrach węglowych równolegle do procesu biodegradacji substancji organicznych, przebiega bez zakłóceń proces nityfikacji azotu amonowego, co potwierdziła obserwacja innych autorów [5]. Stwierdzono, że w tych warunkach w badanym przedziale stężeń azotu amonowego w wodzie surowej, zawartość substratu nie wpływa na przebieg procesu nityfikacji. Wyniki eksperymentów potwierdziły przewagę heterotrofów (odpowiedzialnych za biodegradację substancji organicznych) nad autotroficznymi bakteriami nityfikującymi w konkurencji do tlenu obecnego w układzie. Stwierdzono ponadto, że w przypadku wyższego stężenia azotu amonowego w wodzie wprowadzanej na BAF ozon stanowił dodatkowe źródło tlenu dla nityfikatorów, ale sam nie zwiększał efektywności procesu nityfikacji.

LITERATURA

1. A. J. RUBIN, G. A. EHNARAGHY: Studies on the Toxicity of Ammonia, Nitrate and Their Mixtures to Guppy Fry. *Wat Research*, 1977, 11, p. 927—935.
2. B. SHARMA, R. C. AHLER: Nityfikation and Nitrogen Removal. *Water Research*, 1977, 11, p. 895—927.
3. Z. IGNASIAK, S. BIŁOZOR: Określenie parametrów technologicznych wpracowywania biologicznie aktywnych filtrów węglowych. *Maszynopis*, Poznań, 1985.
4. Z. SOZAŃSKA, S. BIŁOZOR: Wpływ ozonu na procesy biodegradacji i nityfikacji w biologicznie aktywnych filtrach węglowych. *Mat. III Symp. „Węgiel aktywny — problemy badawcze i wdrożeniowe w gospodarce wodnej”*. Kraków 1987, p. 82—92.
5. G. RICE: Biological Activated Carbon and Its Use in Controlling Organic Contaminants in Drinking Water. *Jacobs Engineering Co. Presented at Seminar sponsored by EPA. Dallas, Texas, 1979 (maszynopis)*.

S. Biłozor, Z. Sozańska**ON THE NITRIFICATION PROCESS
IN BIOLOGICALLY ACTIVATED CARBON FILTERS**

The paper gives a brief discussion of some major factors affecting the course of the nitrification process, which was run on a pilot scale in a biological

activated carbon filter bed. The experiments have led to the following findings: nitrification in biologically activated carbon beds runs with no disturbances, when the system involves sufficient quantity of oxygen; ammonia nitrogen concentration (in the investigated range) has no undesirable effect on the course of the process; when the amount of oxygen involved is insufficient, biodegradation of organic substances proceeds on the cost of ammonia nitrogen nitrification; oxygen make-up may be achieved by using ozone which is applied for primary water treatment.