

Andrzej M. Dziubek, Jolanta Maćkiewicz

Usuwanie azotu amonowego na filtrach braunsztynowych

Azot amonowy jest nie tylko czynnikiem utrudniającym uzdatnianie wód podziemnych, ale – zgodnie z polskimi przepisami sanitarnymi – wymaga usuwania przy stężeniach przekraczających $0,5 \text{ gN/m}^3$. Obserwowane stężenia azotu amonowego w wodach podziemnych przekraczają tę wartość nieraz wielokrotnie, przy czym dość powszechne staje się jego występowanie w stężeniach do $1,0 \text{ gN/m}^3$. Stwierdzono także wyższe stężenia azotu amonowego (ok. $2,0 \text{ gN/m}^3$) w rejonie Leszna i Elbląga oraz w Ostrowie Wielkopolskim [1]. Znaczne przekroczenia azotu amonowego występują także w wodach ujmowanych w rejonie Świnoujścia ($6+8 \text{ gN/m}^3$) [2].

Źródłem związków azotowych w wodach podziemnych [3] mogą być ścieki miejskie i przemysłowe, odcieki z wysypisk odpadów, ferm oraz osadników gnilnych, spływy obszarowe i przecieki z pól uprawnych nawożonych solami nieorganicznymi. Obecność azotu amonowego w płytkich wodach podziemnych jest wynikiem ich zanieczyszczenia, które często nie ujawnia się w innych wskaźnikach. Szczególnie wody infiltracyjne oraz czwartorzędowe wody podziemne podatne są na zanieczyszczenia związkami azotowymi. W wodach infiltracyjnych obserwuje się przyrost azotu amonowego w okresach niskich temperatur, gdy ustaje proces nitrifikacji. W głębokich wodach podziemnych azot amonowy może być pochodzenia geologicznego i wówczas jego występowanie nie świadczy o zanieczyszczeniu tych wód, jednakże nadmiar azotu musi być również usunięty. Zanieczyszczenie wód związkami azotowymi następuje także wskutek przemian biologicznych zachodzących w środowisku. I tak skutkiem amonifikacji mocznika jest powstanie azotu amonowego, który z kolei utleniony przez bakterie nitrifikacyjne stanowi źródło azotu azotanowego w wodzie. W warunkach beztlenowych, na skutek biologicznej redukcji (denitrifikacji), w końcowej fazie przemian powstają azot cząsteczkowy i azot amonowy. Azot amonowy w wodach podziemnych może powstawać także w wyniku redukcji azotanów i azotynów pod wpływem piryków, siarkowodoru, związków humusowych oraz innych reduktorów.

Do usuwania azotu amonowego z wód stosowane są metody fizyczne, chemiczne i biologiczne. Do metod fizycznych zalicza się desorpcję oraz wymianę jonową, przy czym desorpcja nie zdaje egzaminu przy niskich stężeniach azotu amonowego, a czynnikami limitującymi proces są przede wszystkim temperatura i pH. W wymianie jonowej znajduje zastosowanie klinoptylolit, który charakteryzuje się większą selektywnością jonowymienną w stosunku do azotu amonowego niż do innych kationów. Wadą tej metody jest niska zdolność

wymienna oraz ograniczona dostępność klinoptylolitów. W procesach membranowych natomiast brak jest selektywności w usuwaniu kationów z wody i zastosowanie tych metod prowadzi w efekcie do demineralizacji wody.

Do metod biologicznych zalicza się nitrifikację, w której następuje transformacja azotu amonowego do azotanowego. W związku z tym przydatność tej metody do stosowania w praktyce zależy od stężenia azotu azotanowego w uzdatnianej wodzie. Rozwiązanie techniczne nitrifikacji ma miejsce w procesie filtracji suchej na złożach piaskowych lub węglowych [4], a także w technologii francuskiej PICABIOL [5,9].

W metodach chemicznego utleniania azotu amonowego stosuje się chlorowanie oraz ozonowanie. Chlorowanie, z uwagi na powstawanie produktów ubocznych, nie jest godne polecenia, natomiast ozonowanie wciąż jest dyskutowane z uwagi na efektywniejsze działanie ozonu w środowisku zasadowym.

Na wyróżnienie w usuwaniu azotu amonowego zasługuje proces filtracji na złożu piroluzytowym, jakkolwiek mechanizm jego usuwania nie jest jednoznaczny. Można przypuszczać, że zachodzi proces chemicznego utleniania przy udziale MnO_2 . Niektórzy autorzy są zdania, że usuwanie azotu amonowego na złożu piroluzytowym zachodzi wskutek nitrifikacji [6,7].

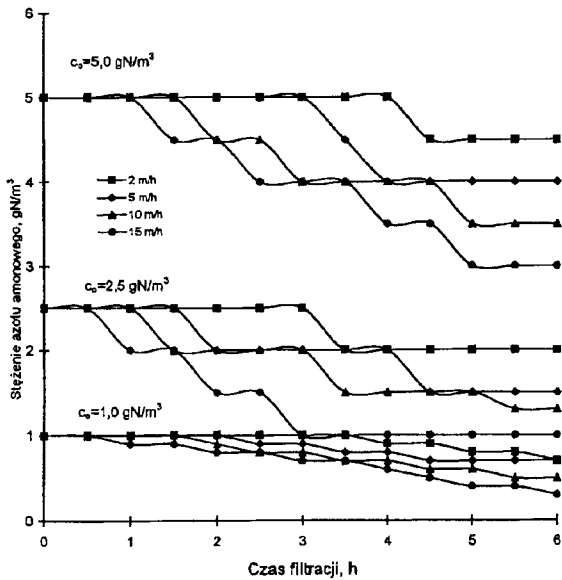
Z tego krótkiego przeglądu metod usuwania azotu amonowego z wód wynika celowość podejmowania badań nad tym problemem.

Metodyka badań

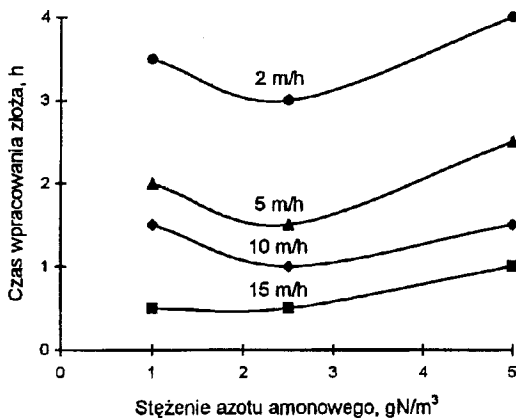
Badania prowadzono w skali laboratoryjnej na wodzie wodociągowej wzbogaconej w azot amonowy przez dodanie siarczanu amonu. Do filtracji zastosowano złożę braunsztynowe o uziarnieniu $0,15+0,20 \text{ mm}$ i wysokości warstwy filtracyjnej $0,5 \text{ m}$. Wysokość warstwy wody nad złożem wynosiła $0,5 \text{ m}$. Proces filtracji prowadzono przy stałej prędkości w zakresie $2+15 \text{ m/h}$ w 6-godzinnych cyklach filtracji, niezależnie od jakości wody i przyrostu strat ciśnienia. Stężenia azotu amonowego w wodzie surowej wynosiły $1,0$ oraz $2,5$ i $5,0 \text{ gN/m}^3$, natomiast pozostałe wskaźniki kształtowały się następująco: barwa $5+15 \text{ gPt/m}^3$, $\text{pH}=7,2+7,7$, zasadowość ogólna około 2 val/m^3 , twardość ogólna około $15 \text{ }^\circ\text{tw.}$, żelazo ogólne $0,2+0,5 \text{ gFe/m}^3$, mangan $0,04+0,10 \text{ gMn/m}^3$ [8].

Wyniki badań

Efekty uzyskane podczas filtracji wody na złożu braunsztynowym przedstawiono na rysunku 1 [8]. Dla wszystkich ba-



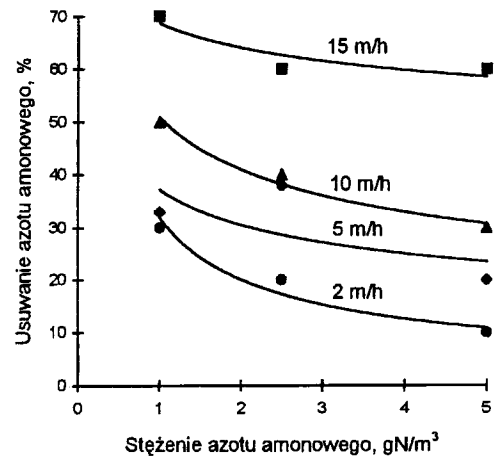
Rys. 1. Przebieg usuwania azotu amonowego na złożu braunsztynowym danych prędkości filtracji zaobserwowano brak efektów technologicznych na początku cyklu, przy czym zjawisko to występowało każdorazowo po płukaniu filtrów. Na długość tego okresu (tj. wpracowania złoża filtracyjnego) wpływała przede wszystkim prędkość filtracji (rys.2). Stężenie początkowe azotu amonowego również wpływało na długość cyklu bez efektów technologicznych, ale w nieznacznym stopniu i przy wyższych prędkościach praktycznie nie miało znaczenia.



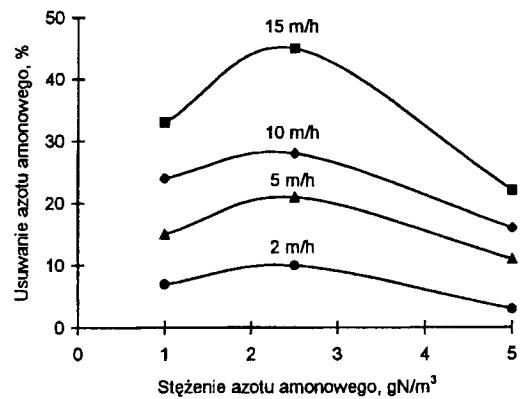
Rys. 2. Wpływ stężenia azotu amonowego i prędkości filtracji na czas wpracowania złoża filtracyjnego

Uzyskany maksymalny stopień obniżenia azotu amonowego w wodzie w badanym 6-godzinny cykl filtracji obrazuje rysunek 3. Usuwanie azotu amonowego zależało od prędkości filtracji i początkowego stężenia azotu amonowego, i im większa była prędkość i mniejsze stężenie, tym większe było obniżenie stężenia azotu amonowego. Średni stopień usuwania azotu amonowego w 6-godzinny cykl filtracyjnym ilustruje rysunek 4. Przedstawiona zależność potwierdza fakt poprawy efektów oczyszczania przy wzroście prędkości filtracji, natomiast największą obniżkę azotu amonowego uzyskano dla stężenia początkowego $2,5 \text{ gN/m}^3$.

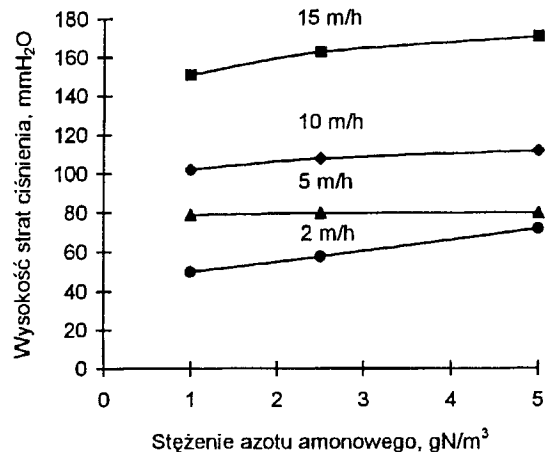
Niewielki przyrost strat ciśnienia po 6 godzinach filtracji (rys.5) wskazuje, iż rzeczywisty cykl filtracji będzie znacznie dłuższy, a zatem w praktyce należy oczekiwać wyższego stopnia obniżenia stężenia azotu amonowego, gdyż udział



Rys. 3. Wpływ stężenia azotu amonowego i prędkości filtracji na uzyskany maksymalny stopień usuwania azotu amonowego



Rys. 4. Wpływ stężenia azotu amonowego i prędkości filtracji na średni stopień usuwania azotu amonowego w cyklu filtracyjnym



Rys. 5. Wpływ stężenia azotu amonowego i prędkości filtracji na wysokość strat ciśnienia w cyklu filtracyjnym

okresów filtracji bez efektów w wydłużonym cyklu będzie mniejszy.

Dyskusja wyników

Z przeprowadzonych badań wynika, iż mechanizm usuwania azotu amonowego podczas filtracji na złożu braunsztynowym nie jest jasny. Przez analogię do zjawisk zachodzących

na piasku pokrytym tlenkami manganu (tj. wpracowanym) można wnosić, że na złożach braunsztynowych powinno zachodzić chemiczne utlenianie azotu amonowego. W przeprowadzonych badaniach nie zaobserwowano przyrostu azotu azotynowego i azotanowego [8], co przeczy występowaniu podczas filtracji procesu chemicznego utleniania.

Zwolennicy biologicznego utleniania (nityfikacji na złożu) [7] zidentyfikowali nawet bakterie nityfikacyjne zasiedlone na złożu, ale ich wątpliwości co do przebiegu procesu nityfikacji budzi bilans tlenowy. Zdaniem autorów tej pracy biologiczne utlenianie nie może stanowić głównego zjawiska w usuwaniu azotu amonowego, zwłaszcza gdy lepsze efekty uzdatniania wody uzyskiwane są przy zwiększonej prędkości filtracji.

Wydaje się, iż mechanizm usuwania azotu amonowego na złożu braunsztynowym nie jest dotychczas określony i nie wynika z przeprowadzonych badań. Można wnosić, iż jest on złożony, a dodatkowo nie wyklucza się wpływu flokulacji na końcowy efekt usuwania azotu amonowego.

Wnioski

♦ Podczas filtracji na złożu braunsztynowym można uzyskać usuwanie azotu amonowego z wody.

♦ Efekty usuwania azotu amonowego zależą od jego początkowego stężenia i prędkości filtracji, przy czym wzrost prędkości filtracji w badanym zakresie zwiększał stopień usuwania azotu amonowego.

LITERATURA

1. A.L. KOWAL, J. MAĆKIEWICZ, M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: Jakość wód podziemnych w rejonie silnie zanieczyszczonych rzek. Mat. konf. „Zagadnienia Zaopatrzenia w Wodę Miast i Wsi”. PZITS, Poznań 1988.
2. J. MAĆKIEWICZ, T. KOWALSKI: Opinia o możliwościach uzdatniania wody z ujęcia Karsibór w Świnoujściu. Wrocław 1993 (praca nie publikowana).
3. A.L. KOWAL: Zanieczyszczenie wód związkami azotowymi. Ochrona Środowiska, 1986, nr 3(29), ss. 3–6.
4. J. MAĆKIEWICZ: Zastosowanie filtracji suchej do oczyszczania wód. Mat. konf. „Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi”. PZITS, Poznań 1992.
5. R. WASIAK, W. WĘGRZYN, W. STANIASZEK: Wyniki badań pilotowych procesu PICABIOL® w stacji uzdatniania wody w Płocku. Ochrona Środowiska, 1993, nr 3(50), ss. 49–56.
6. S. BIŁOZOR: Przegląd metod usuwania azotu amonowego z wody do picia. Mat. konf. „Intensyfikacja Zaopatrzenia w Wodę Miast i Wsi”. PZITS Katowice–Wisła 1989, t. III, ss. 46–56.
7. S. BIŁOZOR, W. ILECKI, U. RACZYK-STANISŁAWIAK: Proces jednoczesnego odmanganiania i usuwania azotu amonowego z wody do picia. Mat. konf. „Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi”. PZITS, Poznań 1994, ss. 423–437.
8. J. KIEŁBIK, J. MAĆKIEWICZ: Możliwości wykorzystania złóż braunsztynowych do uzdatniania wód podziemnych. Wrocław 1995 (praca nie publikowana).
9. R. WASIAK i in.: Wyniki rozruchu filtrów z granulowanym węglem aktywnym (GAC) pracującym w trybie biologicznym w SUW Płock. Mat. konf. „Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi”. PZITS, Poznań 1996, tom III, ss. 209–218.

Ammonia Nitrogen Removal on Battery-Manganese Filters

The introductory part of the paper provides a brief account of the available physical, chemical and biological methods by which ammonia nitrogen is removed from water treated for municipal supply. Investigations on the efficiency of ammonia nitrogen removal by filtration on battery-manganese beds showed that the mechanism of removal was still far from being well understood. By analogy with the phenomena occurring in sand filters when covered with manganese oxides it can be anticipated that battery-manganese filters provide favourable conditions

for the chemical oxidation of ammonia nitrogen. However, in the study reported no increment in nitrite or nitrate nitrogen was measured. And this indicates that chemical oxidation did not occur in the course of the filtration process, so the removal mechanism remains unclear. It can only be assumed that its nature is sophisticated. On the other hand, the contribution of flocculation to the final efficiency of ammonia nitrogen removal cannot be excluded.