

Janusz Łomotowski, Jarosław Haliniak

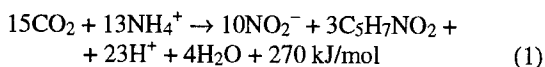
## Usuwanie azotu amonowego z wód podziemnych na filtrach biologicznie aktywnych

W wodach podziemnych azot amonowy może być pochodzenia antropogenicznego lub mineralnego. Azot amonowy pochodzenia antropogenicznego stwierdza się najczęściej w pierwszych, słabo izolowanych od powierzchni poziomach wodonośnych, do których infiltrują ścieki pochodzące z gospodarstw, przemysłowe lub odcieki ze składowisk odpadów organicznych. Antropogeniczne pochodzenie azotu amonowego najczęściej dyskwalifikuje wody podziemne jako potencjalne źródło wody ujmowanej na cele wodociągowe.

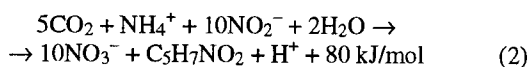
Azot amonowy pochodzenia mineralnego jest wynikiem kontaktu wód podziemnych z minerałami zawierającymi związki organiczne. W utworach czwartorzędowych podwyższone stężenia azotu amonowego stwierdza się najczęściej w wodach ujmowanych z utworów pochodzenia aluwialnego, w których związki organiczne występują w formie domieszek sedymentacyjnych. Azot amonowy jest typową domieszką wód trzeciorzędowych, kontaktujących się z pokładami węgla brunatnego, torfu i lignitu. Charakterystyczną cechą tych wód jest zasadowość alkaliczna i podwyższona barwa. Podwyższone stężenia azotu amonowego stwierdza się także w wodach ujmowanych z utworów kredowych.

### Rozwój bakterii nityfikacyjnych w urządzeniach wodociągowych

Azot amonowy w obecności tlenu w wodzie jest stymulatorem rozwoju autotroficznych bakterii nityfikacyjnych. Nityfikacja przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie azot amonowy utleniany jest przez bakterie *Nitrosomonas* do azotynów:



a w drugim etapie azotyny utleniane są do azotanów przez bakterie *Nitrobacter*:



W równaniach (1) i (2)  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$  jest średnim statystycznym składem komórek bakteryjnych.

Bakterie *Nitrosomonas* rozwijają się zarówno przy odczynie kwasowym jak i zasadowym, natomiast bakterie *Nitrobacter* są bardzo wrażliwe na zasadowy odczyn wody.

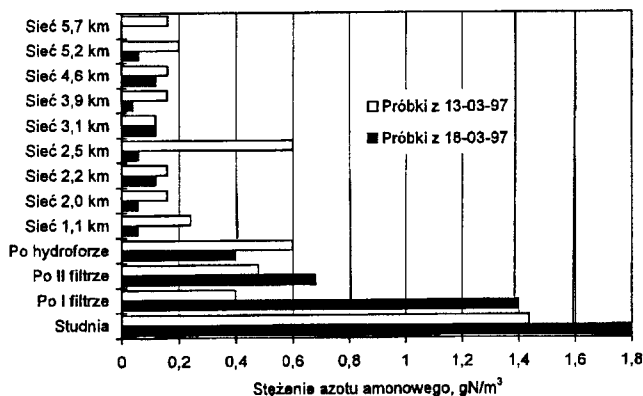
W przypadku braku dezynfekcji wody i obecności w wodzie azotu amonowego i tlenu, na urządzeniach wodociągowych dochodzi do samoistnego rozwoju bakterii nityfikacyjnych. W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań stężeń mineralnych form azotu w wodzie podziemnej, po I i II stopniu filtracji oraz w wodzie uzdatnionej za hydroforem, wykonane w roku 1996 na stacji wodociągowej w Kaszycach Wielkich, pracującej w układzie ciśnieniowym.

Tabela 1. Zmiany stężeń mineralnych form azotu podczas uzdatniania wody obserwowane w 1996 r. na wodociągu w Kaszycach Wielkich

Miejsce poboru próbki	Określenie	Azot amonowy gN/m <sup>3</sup>	Azot azotanowy gN/m <sup>3</sup>	Azot azotynowy gN/m <sup>3</sup>
Studnia	Zakres	1,2+1,6	0,0+1,2	0,0+0,008
	Wartość śr.	1,40	0,26	0,0008
	Odch. stand.	0,136	0,50	0,0002
Po I filtrze	Zakres	0,6+1,4	0,0+1,2	0,0+0,003
	Wartość śr.	1,11	0,32	0,002
	Odch. stand.	0,32	0,442	0,0003
Po II filtrze	Zakres	0,48+1,6	0,2+1,0	0,0+0,003
	Wartość śr.	0,87	0,52	0,002
	Odch. stand.	0,442	0,46	0,0004
Po hydroforze	Zakres	0,22+1,52	0,0+2,0	0,0+0,35
	Wartość śr.	0,60	1,25	0,069
	Odch. stand.	0,293	0,703	0,0124

Stężenia związków żelaza w wodzie podziemnej zmieniały się w przedziale od 5,5 do 9,0 gFe/m<sup>3</sup>, a manganu od 0,10 do 0,40 gMn/m<sup>3</sup>. Prędkość filtracji, w zależności od stanu wody w hydroforze, zmieniała się od 3 do 8 m/h. Filtry płukane były wodą surową raz na dobę. Woda uzdatniona nie była dezynfekowana. Ubytek stężeń azotu amonowego i wzrost stężeń azotanów obserwowano zarówno po filtrach pospiesznych I i II stopnia jak i po hydroforze. W wodzie po filtrach i za hydroforem liczba bakterii nityfikacyjnych I i II etapu była rzędu od 10<sup>3</sup> do 10<sup>4</sup> kolonii w 100 cm<sup>3</sup> wody. W popłuczynach ogólna liczba bakterii nityfikacyjnych była rzędu od 10<sup>2</sup> do 10<sup>3</sup> kolonii w 100 cm<sup>3</sup> wody. Bakterie nityfikacyjne rozwinęły się w złożach filtrów pospiesznych oraz w osadach żelazistych osadzonych na dnie i ściankach hydroforu. Na uwagę zasługuje fakt, że w wodzie za hydroforem obserwowano znaczny wzrost stężeń azotynów w stosunku do wody po II stopniu filtracji.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki dwóch serii badań zawartości azotu amonowego w wodzie po poszczególnych urządzeniach technologicznych oraz w wodzie pobranej z sieci wodociągowej w różnej odległości od stacji uzdatniania.

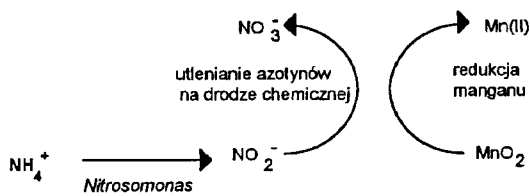


Rys. 1. Zmiany stężeń azotu amonowego na stacji uzdatniania wody i w sieci rozdzielczej wodociągu Kaszycze Wielkie

W sieci wodociągowej następowało zmniejszenie stężeń azotu amonowego, co było wynikiem procesu nityfikacji zachodzącego w rurociągach.

W badaniach zmian jakości wody w systemie wodociągowym Ann Arbor w stanie Michigan (USA) wykazano, że wraz ze wzrostem ogólnej liczby bakterii nityfikacyjnych w wodzie wodociągowej rośnie stężenie azotynów [1]. Rozwój bakterii nityfikacyjnych w sieci wodociągowej można ograniczyć przez chlorowanie wody co najmniej do punktu tworzenia się monochloramin [1–3]. Stężenie monochloraminy wyższe od  $2,5 \text{ g/m}^3$  zabezpiecza przed wtórnym rozwojem bakterii nityfikacyjnych w sieci [2].

W badaniach [4] wykazano, że trudności w usuwaniu z wody manganu przy podwyższonych stężeniach azotu amonowego mogą być wynikiem rozwoju bakterii nityfikacyjnych w złożach filtracyjnych (rys.2). Tworzące się w I etapie nityfikacji azotyny powodują redukcję dwutlenku manganu. Przedstawiony na rysunku 2 mechanizm oddziaływania procesu nityfikacji na sprawność działania filtrów odmanganiających w pełni tłumaczy zjawisko okresowego przyrostu stężeń manganu w wodzie uzdatnionej, obserwowane na licznych stacjach uzdatniania wód podziemnych z podwyższoną zawartością azotu amonowego.



Rys. 2. Mechanizm usuwania dwutlenku manganu w obecności azotu amonowego w wodach podziemnych [4]

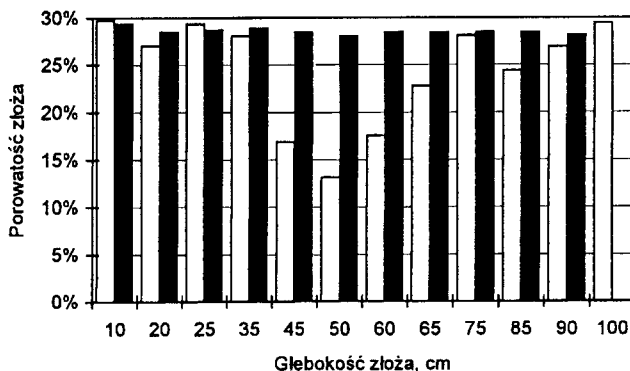
Przedstawione przykłady świadczą o tym, że azot amonowy wpływa w istotny sposób na sprawność uzdatniania wód podziemnych oraz na stabilność biologiczną uzdatnionej wody, gdyż przyczynia się do rozwoju bakterii nityfikacyjnych w urządzeniach wodociągowych.

### Rozwój bakterii nityfikacyjnych na filtrach biologicznie aktywnych

W praktyce wodociągowej usuwanie azotu amonowego z wody może zachodzić na drodze chemicznej podczas utleniania chlorem lub na drodze biologicznej z wykorzystaniem procesu nityfikacji. Proces nityfikacji może być prowadzony na filtrach suchych, filtrach pospiesznych z węglem aktywnym lub filtrach fluidalnych.

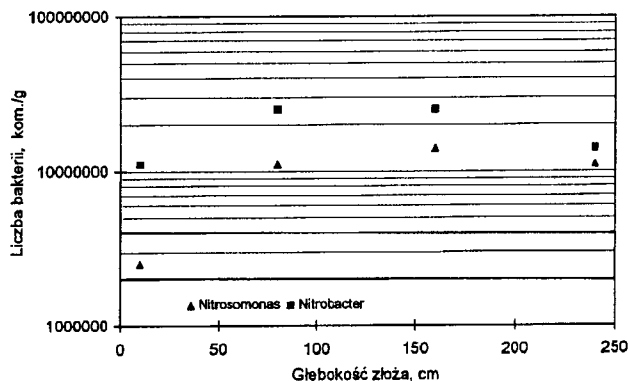
Badania przeprowadzone na modelach filtrów suchych o wysokości złóż  $0,5+2,5 \text{ m}$  z wypełnieniem piaskowym o uziarnieniu  $1,5+2,5 \text{ mm}$  oraz z wypełnieniem z granulowanego węgla aktywnego typu AHD o uziarnieniu  $1,5+3,0 \text{ mm}$  wykazały, że na piaskowych filtrach suchych namnażanie bakterii nityfikacyjnych odbywało się w przestrzeniach międzyziarnowych złoża, podczas gdy w złożu węgla aktywnego rozwój bakterii zachodził głównie w wewnętrznych porach ziaren węgla [3].

Na rysunku 3 przedstawiono stopień zakolmatowania złoża piaskowego o wysokości  $1 \text{ m}$  po 115 dobach badań oraz złoża węglowego o tej samej wysokości po 235 dobach. W piaskowym filtrze suchym na głębokości  $45+75 \text{ cm}$  od powierzchni złoża powstała strefa silnie zakolmatowana, podczas gdy w filtrze węglowym, pracującym dwukrotnie dłużej, nie zaobserwowano znaczącego spadku porowatości złoża.



Rys. 3. Zmiany porowatości złoża filtru suchego z wypełnieniem piaskowym po 115 dobach badań oraz filtru z wypełnieniem z węgla aktywnego po 235 dobach (wysokość obu złóż  $1 \text{ m}$ )

Badania mikrobiologiczne złóż filtrów suchych wykazały, że niezależnie od wysokości złoża i rodzaju wypełnienia liczba bakterii *Nitrobacter* była większa od liczby bakterii *Nitrosomonas*. Stwierdzono, że na filtrach piaskowych, jak i z węglem aktywnym o wysokości złoża  $\leq 1,0 \text{ m}$ , liczba bakterii w złożu rosła w miarę wzrostu głębokości złoża. Na filtrze piaskowym o wysokości  $2,5 \text{ m}$  przyrost liczby bakterii obserwowano do głębokości  $1,5 \text{ m}$ , natomiast dalej następował spadek liczby bakterii nityfikacyjnych (rys.4).

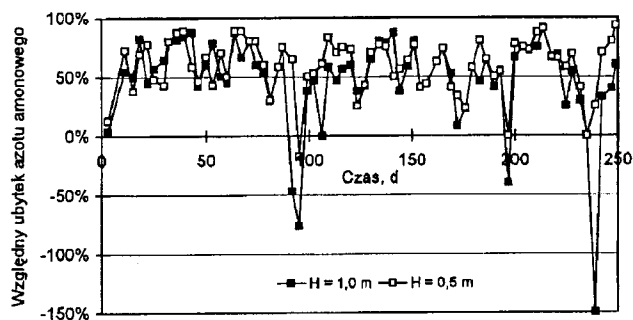


Rys. 4. Zmiany liczebności bakterii *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* w złożu piaskowym filtru suchego o wysokości  $2,5 \text{ m}$

W filtrach piaskowych liczba bakterii nityfikacyjnych była rzędu  $10^5+10^7$  komórek na gram suchej masy złoża, natomiast w filtrach węglowych, w warstwie do  $20 \text{ cm}$  pod powierzchnią złoża, liczba bakterii nityfikacyjnych była rzędu  $10^3$ , a w głębszych warstwach  $10^5+10^7$  komórek na gram suchej masy złoża.

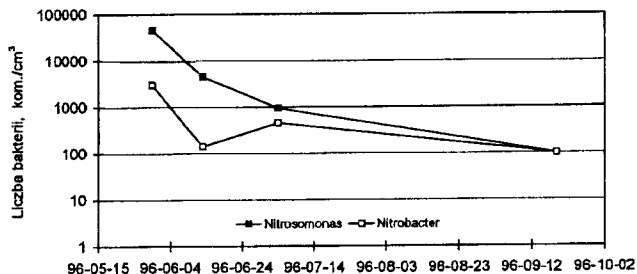
Badania mikrobiologiczne wody po filtrach suchych wykazały, że bakterie *Nitrosomonas* występują liczniej niż bakterie *Nitrobacter* – odwrotnie niż to stwierdzono w złożach filtracyjnych, co oznacza, że bakterie *Nitrosomonas* są łatwiej wymywane ze złoża, w konsekwencji czego w złożach filtrów suchych ich populacja jest licznie niższa niż bakterii *Nitrobacter*.

Badania przeprowadzone na modelach wykazały pełną przydatność technologiczną fluidalnych filtrów z granulowanym węglem aktywnym. Prędkość filtracji w czasie badań wynosiła od 10 do 30 m/h. Na rysunku 5 przedstawiono procentowy ubytek stężeń azotu amonowego, jaki uzyskano w czasie badań fluidalnych filtrów z węgla aktywnego o wysokości złoża 0,5 m oraz 1,0 m. Sprawność usuwania azotu amonowego na filtrze o wysokości złoża 0,5 m była porównywalna ze sprawnością uzyskiwaną na złożu o wysokości 1,0 m. Przyczyn tego zjawiska można upatrywać w dyfuzyjnym charakterze wymiany substratów i produktów pomiędzy tworzącą się błoną biologiczną w mikroporach i na powierzchni węgla aktywnego, jednakże szczegółowe wyjaśnienie tego faktu wymaga dalszych badań.



Rys. 5. Ubytek stężeń azotu amonowego podczas badań filtrów fluidalnych z węglem aktywnym

Chwilowe stany wzrostu stężeń azotu amonowego w odpływach z filtrów były spowodowane dobowymi przerwami w napowietrzaniu wody przed złożami. W tych warunkach wraz ze wzrostem wysokości złoża węgla aktywnego wzrastały stężenia azotu amonowego w filtracie. Doświadczenie to wykazuje, że filtry fluidalne są bardzo wrażliwe na zmiany zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie przepływającej przez złożo. Brak tlenu powoduje, że w porach i na powierzchni ziaren węgla aktywnego zachodzą reakcje z udziałem bakterii heterotroficznych i zahamowana zostaje aktywność biochemiczna bakterii nityfikacyjnych.



Rys. 6. Zmiany liczności bakterii nityfikacyjnych w odpływie z filtru fluidalnego z węglem aktywnym o wysokości złoża 1,0 m

Na rysunku 6 przedstawiono zmianę liczności bakterii nityfikacyjnych w odpływie z filtrów fluidalnych. W początkowej fazie pracy filtrów liczność bakterii *Nitrosomonas* była wyższa niż bakterii *Nitrobacter*. W miarę wydłużania cyklu pracy filtrów fluidalnych malała liczność bakterii nityfikacyjnych w wodzie. Zjawisko to zaobserwowano także na filtrach suchych. Można wnioskować, że w miarę wydłużania pracy filtrów biologicznie aktywnych zwiększa się liczba bakterii nityfikacyjnych na trwale osiadłych na materiale filtracyjnym.

Wymywanie bakterii nityfikacyjnych ze złoża biologicznych zwiększa prawdopodobieństwo rozwoju bakterii nityfikacyjnych w sieci wodociągowej. Woda po filtrach biologicznie aktywnych powinna być dezynfekowana, natomiast do płukania filtrów należy używać wody wolnej od środków dezynfekcyjnych.

#### LITERATURA

1. J. SKADSEN: Nitrification in a distribution system. Journal AWWA, 1993, Vol. 85, No. 7, pp. 95–103.
2. I. L. NANCY et al.: Optimizing chloramine disinfection for the control of nitrification. Journal AWWA, 1993, Vol. 85, No. 2, pp. 84–90.
3. R. L. WOLFE et al.: Biological nitrification in covered reservoirs containing chloraminated water. Journal AWWA, 1988, Vol. 80, No. 9, pp. 109–114.
4. J. VAN DEN ABEELLE: Manganese – removal by microbial consortia from rapid sand filters treating water containing  $Mn^{2+}$  and  $NH_4^+$ . Thesis submitted in fulfilment of the requirements for degree of Doctor in Agricultural Sciences. Fakulteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen, Universiteit Gent, 1993.
5. J. HALINIĄK: Usuwanie związków azotowych z wód naturalnych. Sprawozdanie nr PB813/PO6/95/08 KBN. Akademia Rolnicza we Wrocławiu, Wrocław 1997 (praca nie publikowana).

## Ammonia Nitrogen Removal from Groundwater via Biofilters

Laboratory investigations were carried out into the nitrification process that occurs in the water supply system. The process was found to occur in two stages: with oxidation of ammonia nitrogen to nitrites at the first stage and oxidation of nitrites to nitrates at the second stage. When nitrification occurred in the water supply system, there was a concomitant increase in the number of nitrifying bacteria, as well as in the concentrations of nitrites and nitrates, in the tap water. Investigations into the

biological mechanism of 'dry' filtration showed that the growth of nitrifying bacteria in the 'dry' sand filter differed from the one in the 'dry' activated carbon bed. The results of laboratory tests, substantiated the high efficiency of the fluidized-bed reactor (packed with granular activated carbon) which provided favourable conditions for an effective biochemical oxidation of ammonia nitrogen.