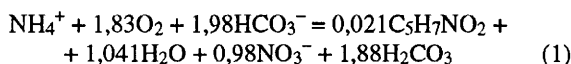


Marian Błażejowski, Alina Pruss

Ocena udziału procesu asymilacji w usuwaniu azotu amonowego z wody

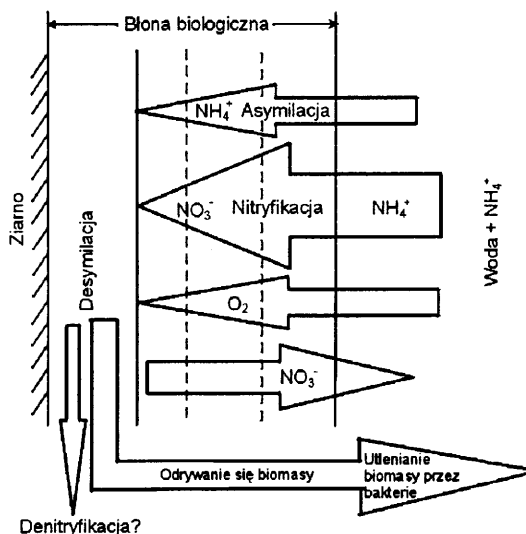
Azot amonowy w obecności tlenu w wodzie jest stymulatorem rozwoju autotroficznych bakterii nityfikacyjnych. Nityfikacja przebiega w dwóch etapach [1]. W pierwszym etapie azot amonowy utleniany jest przez bakterie *Nitrosomonas* do azotu azotanowego który w drugim etapie utleniany jest do azotu azotanowego przez bakterie *Nitrobacter*. Reakcje utleniania – będąc źródłem energii – zapewniają wzrost biomasy bakterii. Sumaryczna reakcja utleniania azotu amonowego i syntezy biomasy ma postać [1]:



Jak wynika z reakcji (1), część usuniętego azotu amonowego ulega transformacji do azotu azotanowego, a reszta w procesie asymilacji zostaje skumulowana w komórkach bakterii nityfikacyjnych, tworzących błonę biologiczną na ziarnach materiału filtracyjnego. W miarę wzrostu i starzenia się błona ta ulega wymywaniu przez filtrującą wodę lub odkłada się w różnych partiach złoża filtracyjnego, skąd może zostać usunięta podczas płukania filtru [2,3].

Ponieważ przyrost organizmów odbywa się wykładniczo, to przrastająca liczba bakterii zużywa względnie coraz więcej azotu amonowego na asymilację. Konsekwencją wzrostu liczby bakterii jest niewątpliwie wzrastająca grubość tworzonej przez nie błony biologicznej, pokrywającej ziarna złoża filtracyjnego. To z kolei może sprawiać, że o nityfikacji w złożu będą decydować procesy zachodzące na drodze od granicy fazy wodnej z błoną biologiczną do powierzchni ziaren, na których osadzone są bakterie. W miarę zwiększania grubości błony biologicznej do jej wewnętrznej części będzie dopływało coraz mniej azotu amonowego i tlenu, co spowoduje obumieranie bakterii. Konsekwencją tego będzie desymilacja biomasy oraz odrywanie się jej płatów przenoszonych strumieniem wody w głąb złoża. Część ulegnie zatrzymaniu w złożu, a część zostanie wyniesiona wraz z filtratem (rys.1).

Gdy błona biologiczna będzie miała odpowiednią miąższość, to prawdopodobnie mogą w niej równocześnie zachodzić procesy nityfikacji i denityfikacji [4]. W pobliżu powierzchni ziaren będą tworzyły się warunki anaerobowe, w których ulegająca desymilacji biomasa komórek może być utleniana przez bakterie denityfikujące, przy czym akceptorem elektronów będą azotany. Część biomasy wymyta strumieniem wody będzie natomiast utleniana przez bakterie heterotroficzne, wykorzystując tlen rozpuszczony w wodzie przepływającej między ziarnami złoża. Część biomasy, jako



Rys. 1. Hipotetyczny przebieg procesów nityfikacji, asymilacji i denityfikacji w błonie biologicznej, tworzącej się na ziarnie złoża

azot organiczny, pozostanie jednak w wodzie. Jego obecność w filtracji może dyskwalifikować proces uzdatniania. Chlorowanie wody dużymi dawkami chloru może bowiem spowodować powstawanie THM, a gdy dawki będą małe, to nastąpi zagniwianie osadów w sieci. Chyba że proces zostanie zoptymalizowany tak, aby zachodziło usuwanie azotu mineralnego, a nie było azotu organicznego, lub występował on w niewielkich ilościach. Biorąc to pod uwagę, za istotne uznano zbilansowanie ładunku azotu tworzącego biomasę komórek przechodzących do filtratu oraz odkładających się w złożu.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono na modelu fizycznym filtru pospiesznego, który został zasypany uaktywnionym biologicznie złożem filtracyjnym. Kolumnę filtracyjną stanowiła rura z polimetykrylamu metylu o średnicy wewnętrznej 8,4 cm i wysokości 200 cm, w której spoczywała 100-centymetrowej wysokości warstwa złoża filtracyjnego. Do zasilania układu używano zdechlorowanej wody z sieci miejskiej, dopływającej poprzez zawór pływakowy do zbiornika wstępnego, w którym była ona napowietrzana przy pomocy perkolatora. W zbiorniku tym znajdowała się również grzałka utrzymująca wymaganą temperaturę wody. Zanieczyszczenie badanej wody azotem amonowym modelowano chlorkiem amonu, którego mianowany roztwór w ilości proporcjonalnej do obciążenia filtru dawkowano przy pomocy pompki membranowej do przewodu pomiędzy zbiornikiem przelewowym i filtrem. Filtracja odbywała się przy ciśnieniu wynoszącym około 7 m słupa wody.

Stężenia azotu amonowego, azotynowego i azotanowego w wodzie oznaczano wg PN. W celu określenia zawartości azotu organicznego wyznaczono stężenie azotu ogólnego za pomocą testu firmy Merck, a następnie z różnicy pomiędzy stężeniem azotu ogólnego i sumą wcześniej oznaczonych mineralnych form azotu określono stężenie azotu organicznego. W wypadku osadu z popłuczyn najpierw określono ilość zawieszin wg PN, a następnie odsączony osad wyprażono w piecu w temperaturze 540 °C do pozostałości mineralnej. Z różnicy pomiędzy zawieszinami i częściami mineralnymi obliczono ilość substancji organicznych. Korzystając z przyjętego, uproszczonego, wzoru komórki organicznej ($C_5H_7NO_2$) wyznaczono zawartość azotu w osadzie z popłuczyn. Stężenie azotu organicznego w wodzie nadosadowej oznaczono analogicznie jak w filtracji.

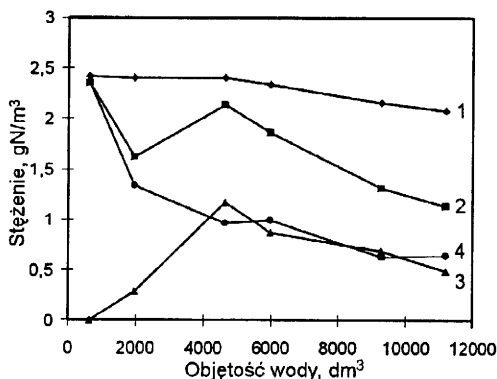
Wyniki badań

Badania przeprowadzono w dwóch cyklach różniących się prędkościami filtracji. W pierwszym prędkość filtracji wynosiła około 5 m/h, natomiast w drugim około 7,5 m/h. W obu cyklach stężenie azotu amonowego w wodzie dopływającej na filtr wynosiło około 2 gN/m³, a zawartość w niej tlenu rozpuszczonego wahała się w granicach 7+8 gO₂/m³. Zasadowość wody była równa 3,5 val/m³, a pH=7,2. Próbkę wody przed i po filtrze pobierano w odstępach kilkudobowych. W wodzie przed filtrem nie oznaczono azotu organicznego przyjmując, że w wodzie wodociągowej on nie występuje. W konsekwencji tego zawartość azotu ogólnego w wodzie przed filtrem była sumą azotu amonowego, azotynowego i azotanowego. Po każdym cyklu filtr płukano, mierzono objętość popłuczyn, a następnie oznaczono zawartość azotu organicznego w osadzie i wodzie nadosadowej.

Wyniki pierwszego cyklu filtracji w postaci stężeń poszczególnych form azotu w wodzie przed i po filtrze w miarę upływu czasu filtracji i wzrostu objętości przefiltrowanej wody przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunku 2.

Tabela 1. Stężenia form azotu w wodzie dopływającej i odpływającej z filtru, w miarę upływu czasu filtracji i wzrostu objętości przefiltrowanej wody, w pierwszym cyklu filtracji

| Objętość wody, dm ³ | 633,6 | 1946,9 | 4642,6 | 5978,9 | 9262,1 | 11188,8 |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Czas pracy filtru, d | 1 | 3 | 7 | 9 | 14 | 17 |
| N _{og} (dopływ), gN/m ³ | 2,421 | 2,405 | 2,405 | 2,340 | 2,162 | 2,081 |
| N _{og} (odpływ), gN/m ³ | 2,355 | 1,623 | 2,139 | 1,863 | 1,320 | 1,140 |
| N _{org} (odpływ), gN/m ³ | 0,000 | 0,285 | 1,173 | 0,873 | 0,686 | 0,493 |
| N _{min} (odpływ), gN/m ³ | 2,355 | 1,338 | 0,966 | 0,99 | 0,634 | 0,647 |



Figs. 2. Stężenia form azotu w wodzie dopływającej i odpływającej z filtru (1 – azot ogólny w dopływie, 2 – azot ogólny w odpływie, 3 – azot organiczny w odpływie, 4 – azot mineralny w odpływie)

Analiza przebiegu krzywych 1 i 4 na rysunku 2 wskazuje, że w miarę wzrostu objętości przefiltrowanej wody rosła skuteczność usuwania z niej azotu mineralnego. Pod koniec cyklu filtracji jego stężenie stanowiło tylko 30% stężenia wyjściowego. Zwiększaniu skuteczności usuwania azotu mineralnego towarzyszyło pojawienie się w wodzie po filtrze azotu organicznego. Jego stężenie początkowo rosło i po osiągnięciu maksimum w 7 dobie zaczęło stopniowo spadać. Obecność azotu organicznego wpływała na przebieg zmian zawartości azotu ogólnego w wodzie po filtrze. Ich odzwierciedleniem jest krzywa 2 na rysunku 2, wykazująca charakterystyczne przebiegi odpowiadające maksymalnemu stężeniu azotu organicznego.

W celu ilościowej oceny opisanych procesów, całkowitą powierzchnię pod krzywymi, wyliczono masy azotu ogólnego, mineralnego i organicznego, które dopłynęły i odpłynęły wraz z wodą z filtru podczas jego 17-dobowego cyklu. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Masa związków azotu w wodzie dopływającej i odpływającej podczas 17-dobowego pierwszego cyklu filtracji

| Parametr | Azot ogólny, g | | Azot mineralny, g | | Azot organiczny, g | |
|----------|----------------|----|-------------------|----|--------------------|----|
| Dopływ | 23,9 | K1 | 23,9 | K1 | 0,0 | – |
| Odpływ | 16,9 | K2 | 9,0 | K4 | 7,9 | K3 |
| Różnica | 7,0 | – | 14,9 | – | 7,9 | – |

K1, K2, K3, K4 – masy wyliczone z powierzchni pod krzywymi 1, 2, 3, 4 na rys. 3

Analizując powyższe wyniki należy zaznaczyć, że masa azotu mineralnego w wodzie po filtrze stanowiła tę część azotu, która uległa transformacji do azotu azotanowego. Jego udział wyniósł jednak tylko około 38% masy wyjściowej. Reszta azotu w wyniku asymilacji została wbudowana w komórki bakterii. Część z nich została wyniesiona wraz z przefiltrowaną wodą, a część pozostała na ziarnach złoża. W ten sposób wraz z wodą wyniesione zostało około 33% azotu w postaci azotu organicznego, a reszta, tj. 29%, prawdopodobnie pozostała w złożu. Masa azotu pozostałego w złożu była jednak tylko wynikiem matematycznego odejmowania i w rzeczywistości mogła ona być mniejsza. Jak bowiem stwierdzono, korzystając z rurek Durhama we wcześniejszych badaniach [3], osad wyplukany z filtrów zawierał bakterie denitryfikujące. W konsekwencji tego masa azotu brakująca w wodzie przefiltrowanej w części mogła ulec denitryfikacji.

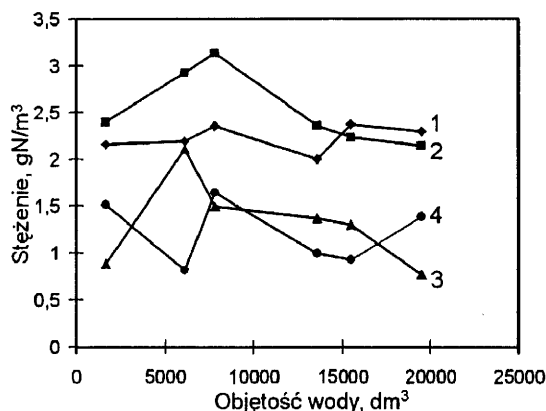
Po zakończeniu pierwszego cyklu filtru wyplukano wodą wodociągową z intensywnością zapewniającą 25% ekspansji złoża. W osadzie i wodzie nadosadowej łącznie wyniesione zostało około 0,1 g azotu ogólnego. Wartość tę uznano za nie mającą istotnego wpływu na bilans azotu w badanym cyklu filtracyjnym. Bilans ten pozwalał natomiast wyrazić pogląd, że w analizowanym wypadku proces usuwania azotu mineralnego z wody, nie uwzględniając denitryfikacji, odbywał się z przewagą asymilacji nad nityfikacją wyrażającą się stosunkiem 3:2.

Drugi cykl filtracji przeprowadzono z prędkością filtracji 7,5 m/h. Wyniki badanych wskaźników wody przedstawiono w tabeli 3 oraz na rysunku 3.

Analizując krzywą 4, obrazującą zmiany stężenia azotu mineralnego w filtracji, można zauważyć pojawiające się minimum w 7 dobie jego pracy. Ekstremum to pokrywało się z maksymalnym stężeniem azotu organicznego w tym samym czasie, co świadczyło o oderwaniu się części błony biologicznej pokrywającej ziarna złoża.

Tabela 3. Stężenia form azotu w wodzie dopływającej i odpływającej z filtru, w miarę upływu czasu filtracji i wzrostu objętości przefiltrowanej wody, w drugim cyklu filtracji

| Objętość wody, dm ³ | 1641,6 | 6105,6 | 7776,0 | 13565,0 | 15494,4 | 19468,8 |
|--|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Czas pracy filtru, d | 2 | 7 | 9 | 15 | 17 | 21 |
| N _{og} (dopływ), gN/m ³ | 2,162 | 2,194 | 2,356 | 2,000 | 2,373 | 2,292 |
| N _{og} (odpływ), gN/m ³ | 2,393 | 2,922 | 3,133 | 2,355 | 2,230 | 2,144 |
| N _{org} (dopływ), gN/m ³ | 0,881 | 2,108 | 1,492 | 1,365 | 1,301 | 0,762 |
| N _{min} (dopływ), gN/m ³ | 1,512 | 0,814 | 1,641 | 0,99 | 0,929 | 1,382 |



Rys. 3. Stężenia form azotu w wodzie dopływającej i odpływającej z filtru (1 – azot ogólny w dopływie, 2 – azot ogólny w odpływie, 3 – azot organiczny w dopływie, 4 – azot mineralny w odpływie)

Odrwanie się błony biologicznej z różną intensywnością zachodziło także podczas całego cyklu filtracji. Jak widać z przebiegu krzywych 1 i 2 na rysunku 3, zsumowanie zawartości azotu organicznego i azotu mineralnego (głównie azotanów) sprawiło, że do 17 doby pracy filtru stężenia azotu ogólnego w wodzie przefiltrowanej były wyższe od stężeń oznaczonych w wodzie przed filtrem. Stosunek ten uległ odwróceniu pod koniec cyklu filtracji, z chwilą zmniejszenia się intensywności wymywania azotu organicznego ze złoża. Mogłoby to świadczyć o ustaleniu się nowych warunków rozwoju błony biologicznej. Założono, że źródłem nadmiaru azotu ogólnego w wodzie po filtrze mogło być odrwanie się ze złoża błony biologicznej odłożonej w pierwszym cyklu filtracji. W celu sprawdzenia tej hipotezy, podobnie jak w pierwszym cyklu filtracji, obliczono masy azotu ogólnego, mineralnego i organicznego, które dopłynęły i odpłynęły podczas 17-dobowej pracy filtru. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Masa związków azotu w wodzie dopływającej i odpływającej podczas 17-dobowego drugiego cyklu filtracji

| Parametr | Azot ogólny, g | | Azot mineralny, g | | Azot organiczny, g | |
|----------|----------------|----|-------------------|----|--------------------|----|
| Dopływ | 29,9 | K1 | 29,9 | K1 | 0,0 | – |
| Odpływ | 36,2 | K2 | 13,9 | K4 | 22,3 | K3 |
| Różnica | –6,3 | – | 16,0 | – | 22,3 | – |

K1, K2, K3, K4 masy wyliczone z powierzchni pod krzywymi 1, 2, 3, 4 na rys. 4

Wyniki przedstawione w tej tabeli wskazują, że podczas 17 dób filtracji wraz z wodą zostało usunięte 16 g azotu mineralnego, głównie w postaci azotanowej, co stanowiło 54% masy wyjściowej. Pozostały azot mineralny w wyniku asymilacji został związany w komórkach bakterii zasiedlających złoża. Gdyby proces zachodził podobnie jak w pierwszym

cyklu filtracji, to część z niego – w postaci azotu organicznego – powinna ulec wypłukaniu wraz z filtrem. Tymczasem, jak wynika z tabeli 4, w badanym czasie wypłukana masa azotu organicznego była wyższa niż masa związanego azotu mineralnego i wynosiła 22,3 g. Sprawilo to, że po zsumowaniu go z zawartym w wodzie azotem mineralnym masa azotu ogólnego w filtracie była większa o 6,3 g od masy wprowadzonej wraz z wodą zasilającą filtr. Przyczyną tego niespodziewanego zjawiska mógł być azot organiczny pozostały w złożu po pierwszym cyklu filtracji. Jak wynika z tabeli 2, po pierwszym cyklu filtracji w złożu prawdopodobnie pozostało w postaci biomasy 7,0 g azotu ogólnego. Błona biologiczna pokrywająca ziarna złoża narastając stawała się coraz bardziej podatna na zrywanie wskutek większej prędkości filtracji, czego efektem był wzrost stężenia azotu organicznego w filtracie. Jej aktywność w stosunku do pierwszego cyklu filtracji zmniejszyła się jednak w niewielkim stopniu. Stosunek usuniętej z wody masy azotu mineralnego do masy pozostałej w filtracie, bliski 1:1, pozwalał sądzić o zmniejszeniu się intensywności asymilacji z równoczesnym wzrostem roli nityfikacji. Płukanie filtru przeprowadzone na zakończenie cyklu filtracji wykazało, że masy azotu organicznego zawarte w wodzie nadosadowej i osadzie były niższe od 0,16 g, co pozwoliło pominąć je w ogólnym bilansie azotu.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że usuwanie azotu amonowego w biologicznie aktywnym złożu filtracyjnym polegało na równoległe zachodzących procesach nityfikacji i asymilacji. Efektem nityfikacji była transformacja azotu amonowego do azotu azotanowego. Nityfikacji uległa jednak tylko część azotu amonowego, natomiast reszta – w drodze asymilacji – wiązana była w komórkach bakterii, tworzących błonę biologiczną. W miarę narastania i starzenia się błona była wymywana strumieniem wody i przechodziła do filtratu jako azot organiczny. Intensywność jej wymywania wpływała z kolei na zwiększenie lub zmniejszenie roli asymilacji. Przy prędkości filtracji 5 m/h udział nityfikacji i asymilacji w procesie usuwania azotu amonowego mógł być określony stosunkiem 2:3, natomiast przy prędkości filtracji 7,5 m/h był bliski stosunkowi 1:1.

LITERATURA

1. Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów. Praca zbiorowa pod redakcją A. L. Kowala. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1990.
2. M. BŁAŻEJEWSKI, A. PRUSS: Zastosowanie wody utlenionej jako źródła tlenu do nityfikacji w dwustopniowych ciśnieniowych filtrach pospiesznych. Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, Poznań 1995 (praca nie publikowana).
3. M. BŁAŻEJEWSKI, A. PRUSS: Badanie wpływu wody utlenionej na efektywność usuwania z wody azotu ogólnego w złożach filtrów pospiesznych. Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, Poznań 1996 (praca nie publikowana).
4. M. BŁAŻEJEWSKI: Zastosowanie nadtlenu wodoru do usuwania związków żelaza i azotu amonowego z wody. Ochrona Środowiska, 1995, nr 4(59), ss. 33–36.

Assessing the Contribution of the Assimilation Process to the Removal of Ammonia Nitrogen from Aqueous Solutions

Laboratory tests involving a physical model of a rapid filter and two filtration velocities showed that in the course of the nitrification process (which was run in the filter bed at gravitational water flow and a filtration velocity of 5 m/h) approximately 38% of the initial nitrogen load were converted into nitrate nitrogen, the remaining portion of nitrogen being built into bacterial cells. Of these, about 33% passed into the filtrate as organic nitrogen, and about 29% probably remained in the filter bed. At filtration velocity of 7.5 m/h, approximately 54% of the initial nitrogen converted into nitrate nitrogen. The remaining portion was fixed in bacterial cells (forming a biofilm) and

converted into organic nitrogen. Total nitrogen measured in the effluent from the filter bed was higher than that in the influent water. Growing and aging, the biofilm was easier torn off as a result of increased filtration velocity, thus contributing to a considerable rise in organic nitrogen concentration in the filtrate. The washing away of the biofilm either enhanced or inhibited the assimilation process. The proportion of nitrification and assimilation in the process of ammonia nitrogen removal was found to be 2:3 and approximately 1:1 at filtration velocity of 5 m/h and 7.5 m/h, respectively.