

Anna Hiszpańska, Rafał Małek, Marek Apolinarowski

## Badania wpływu wstępnego odgazowania wody na usuwanie azotanów w procesie denitryfikacji siarkowej

Usuwanie nadmiernych stężeń azotanów z wód jest konieczne ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizm ludzki. Spożywanie wody zawierającej wysokie stężenia tych związków może powodować sinicę, zwłaszcza u dzieci, jak również przyczynić się do powstawania chorób nowotworowych. Wytyczne WHO, dyrektywa UE oraz polskie przepisy sanitarne dopuszczają obecność azotanów w wodzie do picia na poziomie  $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  [1].

Problem zanieczyszczenia wód azotanami jest ciągle aktualny, przy czym największe ilości tych jonów występują w wodach studziennych na terenach wiejskich. W wielu krajach europejskich, na terenach typowo rolniczych, stężenia azotanów w wodach podziemnych przekraczają  $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  [2]. Również w Polsce ujmowane wody podziemne charakteryzują się często ponadnormatywnym stężeniem azotanów [3,4].

Usuwanie azotanów z wód można prowadzić metodami fizyczno-chemicznymi (odwrócona osmoza, elektrodializa, wymiana jonowa), chemicznymi (redukcja chemiczna) oraz biologicznymi (denitryfikacja heterotroficzna i autotroficzna). Zainteresowanie procesem denitryfikacji biologicznej wynika z faktu, iż jest to metoda efektywna, umożliwiająca całkowite usunięcie azotanów z wody poprzez ich redukcję do azotu gazowego. Ponadto metodę tę można stosować w połączeniu z innymi technologiami usuwania azotanów, na przykład z ultrafiltracją.

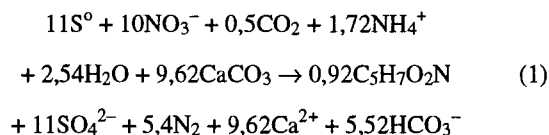
W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się nad wpływem wstępnego odgazowania wody na przebieg usuwania azotanów na drodze denitryfikacji autotroficznej, prowadzonej przez bakterie *Thiobacillus denitrificans* na złożu siarkowo-wapiennym [5].

### Autotroficzna denitryfikacja siarkowa

Podstawy teoretyczne procesu denitryfikacji siarkowej zostały opisane w licznych pracach [6,7]. Wykorzystywane w badaniach bakterie *Thiobacillus denitrificans* są gramujemne, należą do grupy chemolitoautotrofów i mają zdolność do utleniania nieorganicznych zredukowanych związków siarki. Ważną ich cechą jest to, iż w warunkach tlenowych zachowują się tak jak bakterie tlenowe, wykorzystując tlen do utleniania siarki lub jej związków. W warunkach beztlenowych bakterie

*T. denitrificans* wykorzystują azotany jako akceptor elektronów, przekształcając je do azotu cząsteczkowego, jednocześnie wykorzystując ich tlen do utlenienia siarki.

Proces denitryfikacji autotroficznej, z wykorzystaniem zredukowanych związków siarki jako donorów elektronów, można opisać za pomocą równania uwzględniającego powstającą biomasa oraz węglan wapnia jako dodatkowe nieorganiczne źródła węgla [6,7]:



Jak wynika z reakcji (1), proces ten powoduje uwalnianie jonów wodoru, przy czym zakwaszeniu środowiska zapobiega węglan wapnia, który je neutralizuje. Wynika stąd, iż węglan wapnia spełnia w procesie denitryfikacji siarkowo-wapiennej dwie ważne funkcje, tj. stanowi źródło węgla nieorganicznego oraz neutralizuje uwolnione jony wodoru. Z powyższego równania można również obliczyć teoretyczną wartość stosunku powstałych siarczanów do usuniętych azotanów:

$$\frac{\Delta\text{SO}_4^{2-}}{\Delta\text{NO}_3^-} = 8,5 \frac{\text{mgSO}_4^{2-}}{\text{mgNO}_3^-} \quad (2)$$

Produktem denitryfikacji azotanów jest azot gazowy, który uwolniony w postaci pęcherzyków może spowodować zmniejszenie porowatości, wzrost oporów filtracji, jak również być przyczyną zjawiska przebiccia złoża bioreaktora, w którym prowadzona jest denitryfikacja [7]. W celu ograniczenia wpływu tego zjawiska na pracę bioreaktora, przepływ w kolumnie zasiedlonej przez bakterie odbywa się od dołu ku górze, co umożliwia wydostanie się gazu ze złoża. Również wstępne odgazowanie wody ma na celu zmniejszenie w niej początkowej ilości azotu, a przez to umożliwienie rozpuszczenia się większych ilości azotu wytworzonego podczas procesu denitryfikacji.

Denitryfikacja na złożu siarkowo-wapiennym, ze względu na swoje zalety, była przedmiotem wielu badań za granicą i w Polsce. W pracy [8] skupiono się na optymalizacji efektywności tego procesu, nie przeprowadzając odgazowania wstępnego wody zasilającej złożo bioreaktora, natomiast w pracy [9] przeprowadzono wstępne odtlenienie chemiczne wody przy użyciu siarczynu sodu. Wyniki badań przedstawione w niniejszym artykule są kontynuacją prac prowadzonych w tym zakresie.

## Metodyka badań

Laboratoryjny układ badawczy składał się z filtru węglowego do dechloracji wody wodociągowej, zbiornika wody, do którego dawkowana była pożywka oraz kolumny próżniowej wypełnionej plastikowymi kształtkami, w której przy użyciu pompki wodnej wytworzono podciśnienie około 95 kPa, co pozwoliło na uzyskanie stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie w granicach  $0,3+1,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  i azotu w zakresie  $2,0+4,0 \text{ gN}_2/\text{m}^3$ . Woda odgazowana odbierana była poprzez pompę membranową i kierowana do zbiornika z zamknięciem tłokowym. Najważniejszym elementem modelu był bioreaktor w postaci kolumny denitryfikacyjnej o średnicy 3,0 cm i objętości  $0,71 \text{ dm}^3$ . Kolumna była wypełniona złożem siarkowo-wapiennym o wysokości 1,0 m, uziarnieniu 4-6 mm i porowatości 39%. Wymywaniu ziaren złoża z kolumny zapobiegała 3-centymetrowa warstwa gruboziarnistego żwiru. Stosunek objętościowy siarki do wapienia w kolumnie denitryfikacyjnej wynosił 1:1. Przepływ wody odbywał się od dołu ku górze i regulowany był za pomocą pompy perystaltycznej.

Badania właściwe poprzedzono zaszczerpieniem złoża hodowlą bakterii otrzymaną z próbki osadów z oczyszczalni ścieków pochodzących z produkcji drożdży przy zakładach spirytusowych (Józefów koło Błonia) i wzbogaconą w bakterie siarkowe przez zastosowanie podłoża do hodowli bakterii [5] oraz etapem wpracowania złoża, w czasie którego woda była odtleniona chemicznie siarczynem sodu.

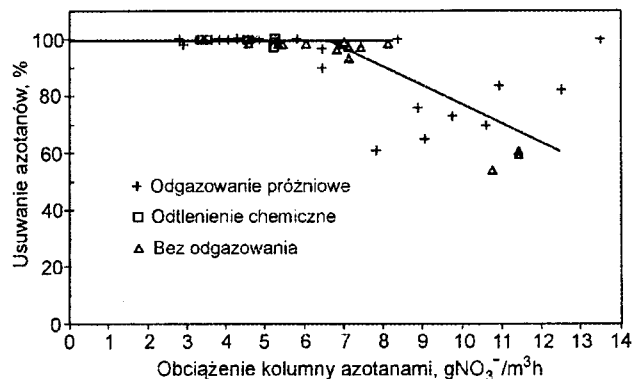
Do badań wykorzystano wodę wodociągową, zdechlorowaną na węglu aktywnym. Do wody dawkowano pożywkę składającą się z azotanu sodu, który zapewnił odpowiednie stężenie azotanów w wodzie (ok.  $25 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ ) oraz wodorofosforanu potasu, który zapewnił odpowiednie stężenie fosforanów ( $0,2+0,4 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$ ). W czasie badań z zastosowaniem wstępnego odgazowania wody natężenie przepływu wynosiło  $0,10+0,36 \text{ dm}^3/\text{h}$ , co przy uwzględnieniu wymiarów kolumny denitryfikacyjnej dało obciążenie hydrauliczne w zakresie  $1,97+7,10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Czas przetrzymania wody w kolumnie wynosił 2+8 godz. Zakres analiz fizyczno-chemicznych wody obejmował takie wskaźniki, jak barwa, mętność, zapach, pH, azot azotanowy, azot azotynowy, tlen rozpuszczony i siarczany. Wykonano również badania mikrobiologiczne, obejmujące analizę bakteriologiczną wody dopływającej i odpływającej ze złoża oraz badania biocenozy zasiedlającej wypełnienie siarkowo-wapienne kolumny denitryfikacyjnej. Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie normami. Otrzymane wyniki porównano z rezultatami wcześniejszych badań nad procesem denitryfikacji na złożu siarkowo-wapiennym.

## Wyniki badań

Jednym z głównych celów odgazowania wody było usunięcie tlenu rozpuszczonego z wody podawanej do kolumny denitryfikacyjnej. Nie stwierdzono wyraźnego związku pomiędzy stężeniem tlenu do  $3,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  i efektywnością procesu denitryfikacji. Skuteczność usuwania azotanów utrzymywała się na wysokim poziomie nawet po przekroczeniu tego stężenia i wynosiła 90+98%.

Kolejnym celem badań było wyznaczenie obciążenia złoża azotanami, które nie powodowało powstawania siarczków i nadmiernej ilości azotynów, przy zachowaniu wysokiej

sprawności procesu denitryfikacji. Na rysunku 1 przedstawiono efektywność usuwania azotanów w zależności od obciążenia złoża siarkowo-wapiennego.

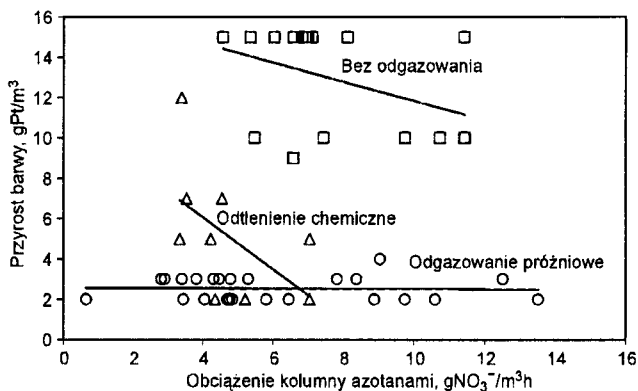


Rys. 1. Wpływ obciążenia kolumny azotanami na efektywność denitryfikacji wody

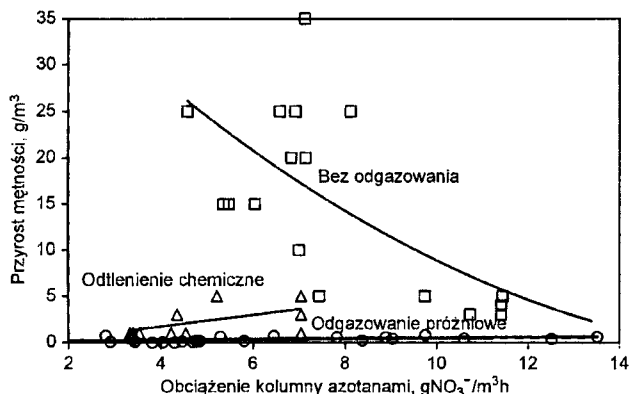
Wyznaczone graficznie obciążenie złoża, dla którego efektywność usuwania azotanów wynosiła 90%, było równe  $8,1 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3\text{h}$  i korespondowało z wynikami badań przeprowadzonych przez naukowców holenderskich, którzy dla takiej samej efektywności procesu otrzymali wartość obciążenia równą  $8,0 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3\text{h}$  [2].

Istotnym parametrem procesu denitryfikacji siarkowo-wapiennej jest przyrost stężenia siarczanów w wodzie uzdatnionej. Wykazano, iż na 1 g usuniętych azotanów w procesie uzdatniania wody powstało 7,5 g siarczanów. Jakkolwiek wartość ta była zbliżona do teoretycznej, wynoszącej 8,5 g, to jednak niski współczynnik korelacji uzyskanych zależności nie pozwala na wyciągnięcie zbyt daleko idących wniosków. Przemawia za tym również fakt, iż w innych badaniach wartość ta wahała się w przedziale 4-10 g.

Wykazano wyraźny związek pomiędzy wstępnym przygotowaniem wody i barwą oraz mętnością wody uzdatnionej (rys. 2 i 3). Oba te wskaźniki w wodzie odpływającej z bioreaktora były najwyższe przy braku wstępnego odgazowania wody. Wartości pośrednie otrzymano wówczas, gdy z wody usuwany był tylko tlen. Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu odgazowania próżniowego, które zmniejszyło stężenia tlenu i azotu w wodzie dopływającej na złożo. Zaletą stosowania wstępnego odgazowania było więc wyeliminowanie przyrostu barwy i mętności wody odpływającej ze złoża denitryfikacyjnego, w przeciwieństwie do metod denitryfikacji bez wstępnego odgazowania, gdzie przyrost tych wskaźników wynosił odpowiednio  $10 \text{ g/m}^3$  i  $15 \text{ gPt/m}^3$ .

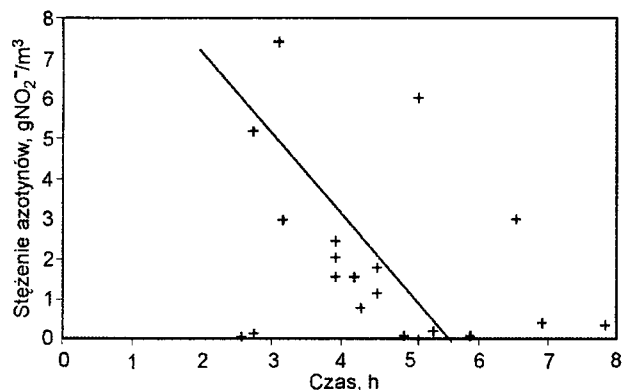


Rys. 2. Zmiana barwy wody w procesie denitryfikacji, w zależności od obciążenia kolumny azotanami i sposobu przygotowania wody



Rys. 3. Zmiana mętności wody w procesie denitryfikacji, w zależności od obciążenia kolumny azotanami i sposobu przygotowania wody

Istotnym parametrem pracy złoża denitryfikacyjnego był czas przetrzymania wody w bioreaktorze. Dla czasów poniżej 3+4 godz. skuteczność usuwania azotanów malała, przy czym wraz ze skróceniem czasu przetrzymania stwierdzono wzrost stężenia azotanów w wodzie odpływającej z kolumny (rys.4).



Rys. 4. Wpływ czasu przetrzymania wody w kolumnie denitryfikacyjnej na stężenie azotanów w odpływie

Wstępne odgazowanie wody wpłynęło także korzystnie na charakterystykę wody uzdatnionej pod względem bakteriologicznym. Woda odgazowana, po procesie denitryfikacji, charakteryzowała się mniejszą zawartością bakterii psychrofilnych i mezofilnych niż woda surowa. Podczas procesu denitryfikacji następował spadek liczby bakterii o jeden rząd wielkości, natomiast – w porównaniu z badaniami przeprowadzonymi bez wstępnego odgazowania – liczebność bakterii w odpływie była mniejsza o 2+3 rzędy wielkości. Było to korzystne ze względu na mniejsze zapotrzebowanie wody odpływającej z złoża na środki dezynfekcyjne.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały przydatność metody denitryfikacji siarkowo-wapiennej do usuwania azotanów z wody. Wysoka i stabilna efektywność procesu, krótki czas wpracowania złoża (w wypadku modelu badawczego do 10 d), stanowią istotne zalety tej metody. Nie stwierdzono wpływu tlenu rozpuszczonego, do stężenia  $3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ , na przebieg procesu denitryfikacji azotanów. Wstępne odgazowanie okazało się skutecznym sposobem eliminującym przyrost barwy i mętności wody podczas procesu usuwania azotanów na złożu siarkowo-wapiennym zasiedlonym przez bakterie *Thiobacillus denitrificans*.

## LITERATURA

1. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities, 1998, No. L 330/32, EN, pp. 1–23.
2. J. C. KRUIHOF: Approach to nitrate problems in the Netherlands. Nitrate removal. Appendix to Aqua, 1986, No. 5, pp. 15–18.
3. J. PLECYŃSKI: Azotany w podziemnych wodach do picia. Gaz Woda i Technika Sanitarna, 1984, nr. 11–12, ss. 199–201.
4. J. GÓRSKI: Azotany w środowisku wodnym w świetle badań wód podziemnych i powierzchniowych. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, ss. 197–209.
5. A. HISZPAŃSKA, R. MAŁEK: Badania wpływu wstępnego odgazowania wody na usuwanie azotanów w procesie denitryfikacji siarkowej. Praca dyplomowa, Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000 (praca nie publikowana).
6. A. GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA: Wykorzystanie bakterii denitryfikacyjnych do usuwania azotanów z wód przeznaczonych do picia. Informacja INSTAL, 1999, nr 5, ss. 14–16.
7. J. P. VAN DER HOEK, J. C. KRUIHOF: The use of vacuum deaeration in biological nitrate removal processes. Journal Water SRT – Aqua, 1994, Vol. 43, No. 2, pp. 84–94.
8. R. HORNUNG, K. MACIEJEWSKI, M. APOLINARSKI: Badanie efektywności usuwania azotanów z wód podziemnych metodą denitryfikacji autotroficznej siarkowej na złożu siarkowo-wapiennym. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, ss. 267–279.
9. A. GOSTYŃSKA, M. RÓŻAK: Usuwanie azotanów z wód podziemnych metodą denitryfikacji autotroficznej siarkowej. Politechnika Warszawska, Warszawa 1999 (praca nie publikowana).

## On the Contribution of Deaeration on the Removal of Nitrates by Sulphur Denitrification

The removal of nitrates from water via sulphur denitrification on sulphur-limestone beds was investigated by laboratory tests. The efficiency of the process was related to various loading of the bed and varying time of water/bed contact. Particular consideration was given to the influence of deaeration on the treatment effects and on the quality of the water leaving the treatment system. Comparisons were made for treatment efficiencies obtained with and without vacuum deaeration, and with the use of chemical deoxidizers. No clear relationship was found to occur between oxygen concentration (up to  $3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ ) in the

feed water and the efficiency of the sulphur denitrification process. The removal efficiency for nitrates remained high (90 to 98%) even after the value of  $3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  had been exceeded. There was a distinct correlation between the efficiency of coloured matter and turbidity removal and the application of pretreatment. Colour and turbidity of the treated water were the highest when the raw water was not pretreated by deaeration. Pretreatment by deaeration had a favourable effect also on the bacteriological quality of the treated water.