

Aleksandra Niżyńska

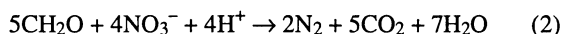
## Badania przebiegu procesu denitryfikacji na węglu aktywnym

W wielu ujęciach wód podziemnych w Polsce występują podwyższone stężenia azotanów. Źródłem nadmiernego stężenia azotanów w wodach podziemnych jest przede wszystkim nieracjonalne nawożenie w rolnictwie [1–4]. Związki azotowe przedostają się do wód podziemnych także na skutek infiltracji ścieków [2,3,5]. Źródłem azotanów w wodach mogą być również odcieki z wadliwie zorganizowanych wysypisk odpadów [6] oraz suche i mokre opady atmosferyczne [3]. W wodach podziemnych mogą także występować związki azotowe (azot amonowy, azotany) pochodzące z utworów geologicznych.

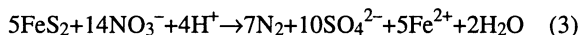
Azotany obecne w wodach mogą być przyswajane przez rośliny lub denitryfikowane przez mikroorganizmy. Proces denitryfikacji polega na biochemicznej redukcji azotanów do azotu gazowego:



Denitryfikacja przebiega przy udziale szczepów bakterii heterotroficznych (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*) lub autotroficznych (*Thiobacillus denitrificans*). Bakterie heterotroficzne uzyskują energię w wyniku utleniania związków organicznych, np. wg reakcji:



Bakterie autotroficzne uzyskują natomiast energię w wyniku utleniania związków nieorganicznych [1]:



Warunkami prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji są środowisko anoksyczne [7,8] oraz obecność związków organicznych (proces heterotroficzny) i fosforanów w odpowiednim stężeniu. Optymalne dla przebiegu procesu pH środowiska wodnego mieści się w granicach 7+8 [8]. W niskiej temperaturze szybkość denitryfikacji wyraźnie maleje [1]. Związki siarki hamują przebieg procesu biologicznej redukcji azotanów do azotu gazowego [1]. Proces denitryfikacji prowadzi do wzrostu pH i zasadowości środowiska wodnego [8]. Obniżeniu ulegają stężenie związków organicznych, fosforanów oraz potencjał redoks.

Badania naturalnie przebiegającej denitryfikacji w warstwach wodonośnych wykazały, że bakterie denitryfikacyjne występują zarówno w płytkich, jak i głębokich wodach podziemnych. Ich działanie jest ograniczone jedynie dostępnością odpowiednich pożywek (donory elektronów i fosforany) [1].

W Polsce dopuszczalne stężenie azotanów i azotynów w wodzie przeznaczony do spożycia wynosi odpowiednio  $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  i  $0,5 \text{ gNO}_2^-/\text{m}^3$  [9]. Spożywanie wody zawierającej azotany w ilościach przekraczających dopuszczalne normy stanowi zagrożenie dla zdrowia człowieka, przede wszystkim płodu, noworodków i małych dzieci.

Ponieważ zjawisko zanieczyszczenia wód podziemnych azotanami występuje na coraz większą skalę, dlatego niezbędne staje się podejmowanie problematyki uzdatniania wód zawierających azotany. Uzdatnianie wody zanieczyszczonej azotanami może odbywać się przy zastosowaniu metod denitryfikacji, wymiany jonowej lub odwróconej osmozy. W procesie wymiany jonowej, oprócz azotanów, usuwane są inne jony, natomiast w odwróconej osmozie zachodzi proces demineralizacji. Stosowanie wymiany jonowej i odwróconej osmozy jest ekonomicznie uzasadnione tylko w nielicznych wypadkach.

Biologiczna denitryfikacja jest metodą charakteryzującą się wysoką efektywnością oraz stosunkowo niskimi kosztami eksploatacyjnymi. Do prawidłowego przebiegu tego procesu konieczne są odpowiednie stężenia przyswajalnego węgla organicznego (PWO, ang. AOC) i fosforanów, przy czym najczęściej związki te muszą być dodawane do wody ze źródeł zewnętrznych. Istotnym zagrożeniem procesu denitryfikacji jest pozostawanie w wodzie nadmiaru azotynów. W praktyce znane są metody uzdatniania wody z wykorzystaniem biologicznej denitryfikacji prowadzonej w zakładach oczyszczania wody [1,4,10–12] lub w warstwie wodonośnej [1,13].

W niniejszej pracy dokonano oceny możliwości zastosowania biologicznej denitryfikacji na węglu aktywnym, jako metody usuwania nadmiaru azotanów z wód podziemnych.

### Zakres i metody badań

Zakres badań obejmował:

- określenie czasu wpracowania procesu denitryfikacji w układzie technologicznym,
- określenie wpływu czasu retencji wody zawierającej azotany ze złożem denitryfikacyjnym na przebieg procesu,
- ustalenie sprawności procesu denitryfikacji w zależności od stosunku N:P:C.

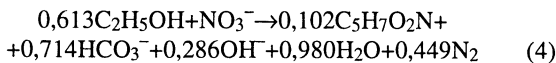
Reaktor do badań denitryfikacji został wykonany z rury ze szkła organicznego o średnicy 30 mm i wysokości 200 cm. W dolnej części reaktora znajdowały się dwa dopływy zaopatrzone w zawory kulowe. Reaktor został wypełniony 5-centymetrową żwirową warstwą podtrzymującą o średnicy ziaren około 1 cm. Jako nośnik biomasy denitryfikacyjnej zastosowano węgiel aktywny, z powodu jego wysokiej pojemności sorpcyjnej oraz ze względu na trwałe tworzenie na jego

powierzchni błony biologicznej. Reaktor do wysokości 60 cm został wypełniony granulowanym węglem aktywnym firmy Norit. Na wysokości 110 cm i 190 cm umiejscowiono odpływy ze złoża. Niższy odpływ służył do odprowadzania wody po denitryfikacji, zaś wyższy do odbioru popłuczyn. Reaktor był wyposażony w 8 zamykanych króćców do poboru próbek, rozmieszczonych na różnych głębokościach warstwy węgla (0 cm, 5 cm, 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm, 50 cm, i 60 cm). Reaktor był podczas badań osłonięty przed dostępem światła.

Woda surowa, wzbogacona w azotany, fosforany oraz etanol, przed wprowadzeniem do reaktora była odtleniona przez barbotaż azotem gazowym. Wodę zasilającą reaktor preparowano z wody wodociągowej wzbogaconej w następujące składniki:

- azotan potasu ( $\text{KNO}_3$ ): roztwór o stężeniu  $13,56 \text{ gN/dm}^3$ ,
- kwas fosforowy ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): roztwór o stężeniu  $5,08 \text{ gP/dm}^3$ ,
- etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): roztwór 9,6%.

Ilość dawkowanych fosforanów obliczono na podstawie składu chemicznego komórki bakteryjnej, tj. stosunek wagowy N:P=5:1, natomiast ilość dawkanego etanolu obliczono ze stechiometrii reakcji:



Według reakcji (4), w procesie denitryfikacji 1 g azotanów reaguje z 2,01 g etanolu (1,05 gC). Do zbiornika wody surowej dawkowano odpowiednie ilości azotanu potasu, kwasu fosforowego oraz etanolu.

W celu określenia optymalnych warunków przebiegu procesu denitryfikacji w reaktorze wykonano cztery serie badań, których parametry technologiczne zawiera tabela 1.

Tabela 1. Parametry technologiczne procesu denitryfikacji

Seria	Azotany $\text{gN/m}^3$	Czas retencji min	Prędkość filtracji $\text{m/h}$	Temperatura $^\circ\text{C}$
I <sup>1)</sup>	20	25,6	4,78	17,1÷19,0
II <sup>1)</sup>	15	26,5±8,0	1,47±4,85	18,2±27,0
	30	32,9±10,3	1,19±3,80	21,0±26,5
III <sup>2)</sup>	30	20,2	1,93	16,5±23,0
IV <sup>3)</sup>	30	21,1	1,85	16,6±23,0

<sup>1)</sup> – stężenia fosforanów i etanolu przeliczono stechiometrycznie w stosunku do zawartości azotanów

<sup>2)</sup> – stężenie fosforanów  $6,0 \text{ gP/m}^3$   
stężenie etanolu (OWO) obniżano od  $34,6 \text{ gC/m}^3$  do  $21,0 \text{ gC/m}^3$

<sup>3)</sup> – stężenie etanolu (OWO)  $31,53 \text{ gC/m}^3$ ,  
stężenie fosforanów obniżano od  $6,0 \text{ gP/m}^3$  do zera

W celu kontrolowania przebiegu procesu wewnątrz reaktora pobierano do analizy fizyczno-chemicznej próbki wody z następujących miejsc układu technologicznego:

- dopływ wody surowej,
- 8 odpływów na różnych wysokościach złoża,
- odpływ końcowy.

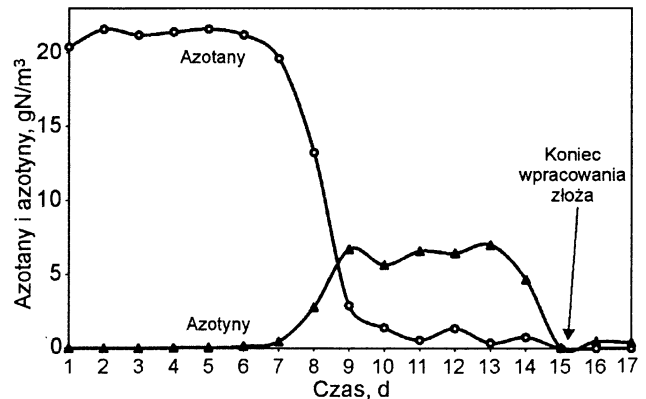
Obecność bakterii denitryfikacyjnych w złożu węglowym oznaczono za pomocą miana, przez posiew na płynne pożywki selektywne, tj. pożywkę Giltay'a oraz bulion zwykły z saletrą [14].

Przebieg procesu denitryfikacji w reaktorze określono na podstawie analiz fizyczno-chemicznych następujących wskaźników jakości wody: azot amonowy, azotyny i azotany, fosforany, poziom substratów organicznych (ChZT), pH, potencjał redoks, mętność, zasadowość ogólna, siarczany, wybrane metale ciężkie, stężenie tlenu rozpuszczonego i temperatura. Wszystkie analizy wykonano zgodnie z obowiązującymi normami.

## Dyskusja wyników badań

### Wpływ czasu wpracowania biomasy na denitryfikację

Stwierdzono, że czas wpracowania procesu denitryfikacji w złożu węgla aktywnego wynosił 15 dób. Przy wpracowaniu stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło  $20,9 \text{ gN/m}^3$ , czas retencji 25,6 min, obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów  $1179 \text{ gN/m}^3\text{d}$ , natomiast stężenie fosforanów i etanolu ustalono stechiometrycznie w stosunku do zawartości azotanów. Przebieg zmian stężenia azotanów i azotynów na odpływie z reaktora w okresie wpracowania złoża przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiany stężeń azotanów i azotynów w odpływie z reaktora w okresie wpracowania złoża denitryfikacyjnego ( $v_f=4,78 \text{ m/h}$ ,  $t_r=25,6 \text{ min}$ ,  $T=17\div19 \text{ }^\circ\text{C}$ )

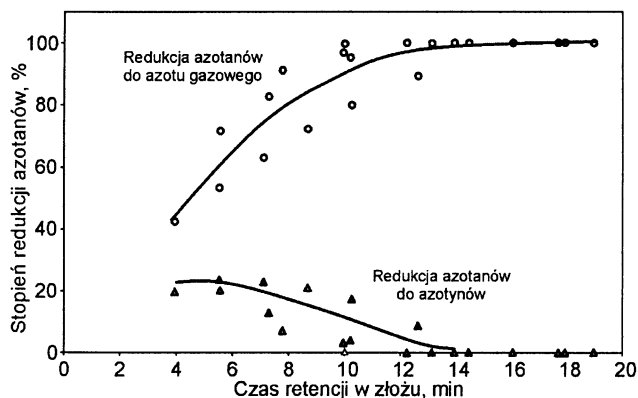
Po upływie 6 dób stwierdzono w odpływie obecność azotynów (produkt przejściowy denitryfikacji), a stężenie azotanów obniżyło się. Po upływie 7 dób azotany były redukowane w 6,7%, po 8 dobach w 37%, po 9 dobach w 86%. Jednocześnie stężenie azotynów wzrosło do poziomu około  $6 \text{ gN/m}^3$ . Po 15 dobach odpływ zawierał śladowe ilości azotynów, stwierdzono brak azotanów.

Podczas przepływu przez złożo węglowe wzrastała zasadowość wody, natomiast obniżało się stężenie fosforanów oraz ChZT. Stwierdzono powstawanie dużej ilości pęcherzyków gazu, głównie w dolnej części złoża. Woda odpływająca z reaktora charakteryzowała się podwyższonym pH i zwiększoną mętnością. Uzyskane wyniki świadczyły o przebiegu denitryfikacji w złożu i intensywnym rozwoju biomasy.

Na głębokości złoża 55 cm stwierdzono obecność bakterii denitryfikacyjnych (NPL) w liczbie  $2,4 \cdot 10^8 \text{ kom./g}$ , natomiast na głębokości 10 cm –  $2,4 \cdot 10^6 \text{ kom./g}$ . Zdecydowanie większa (stukrotnie wyższa) liczba denitryfikantów występowała w dolnej części złoża, gdzie stężenie substratów było wyższe (na skutek przepływu wody z dołu ku górze) i w wyniku czego proces denitryfikacji przebiegał tam najintensywniej.

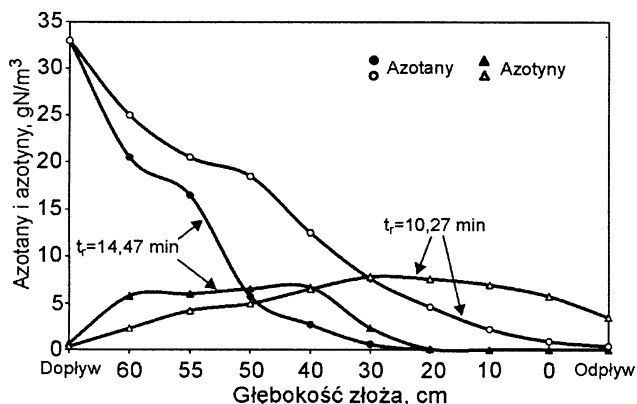
### Wpływ czasu retencji na denitryfikację

W złożu węglowym osiągnięto bardzo wysoką wydajność usuwania azotanów. Przy stężeniu azotanów w dopływie  $15 \text{ gN/m}^3$ , czasie retencji 8,04 min i dłuższym, obciążeniu objętości reaktora ładunkiem azotanów do  $2686 \text{ gN/m}^3\text{d}$ , etanolu i fosforanach dawkowanych stechiometrycznie, azotany ulegały w złożu 100% redukcji. Przy stężeniu azotanów  $29,8 \text{ gN/m}^3$ , etanolu i fosforanach dawkowanych stechiometrycznie, całkowitą redukcję azotanów do azotu gazowego uzyskano przy czasie retencji 14 min (rys. 2). Skrócenie czasu retencji spowodowało obniżkę stopnia redukcji azotanów – przy czasie retencji 10 min azotany były redukowane w 12% do azotynów, a w 85% do azotu gazowego.



Rys. 2. Zależność stopnia redukcji azotanów do azotynów i azotu gazowego od czasu retencji (stężenie azotanów w dopływie 29,8 gN/m<sup>3</sup>)

Przebieg zmian stężeń azotanów i azotynów, przy czasach retencji 14,47 min i 10,27 min oraz obciążeniach objętości reaktora ładunkiem azotanów odpowiednio 3284 gN/m<sup>3</sup>d i 4348 gN/m<sup>3</sup>d, przedstawiono na rysunku 3.



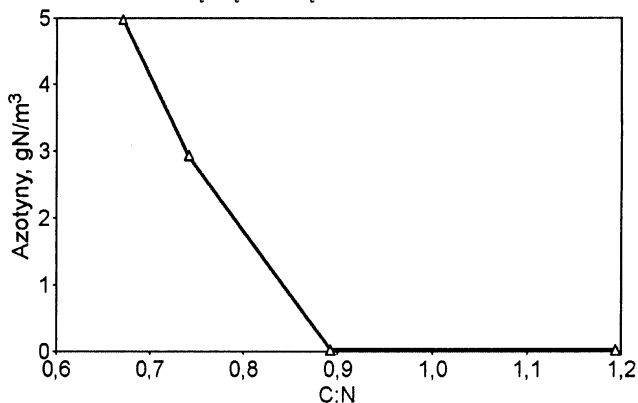
Rys. 3. Zmiany stężeń azotanów i azotynów w poszczególnych strefach reaktora przy czasach retencji 10,27 min i 14,47 min

W złożu stwierdzono ciągły spadek stężenia azotanów na głębokości złoża w poszczególnych punktach pomiarowych, natomiast stężenie azotynów początkowo wzrastało na skutek przemiany azotanów do azotynów (I etap denitryfikacji), a następnie obniżało się w wyniku dalszej przemiany azotynów do tlenków azotu i azotu gazowego (kolejne etapy denitryfikacji). Przy 100% denitryfikacji azotanów odpływ z reaktora nie zawierał azotynów, ewentualnie śladowe ich ilości. W wyniku zmniejszenia czasu retencji w złożu nastąpił spadek stopnia redukcji azotanów do 99,5% i wzrost stężenia azotynów w odpływie do 1,5 gN/m<sup>3</sup>, natomiast przy 98,8% redukcji azotanów stężenie azotynów w odpływie wynosiło 3,5 gN/m<sup>3</sup>. Przy niepełnej redukcji azotanów w złożu odpływ zawierał azotyny w stężeniach przekraczających wartości dopuszczalne. Większy stopień redukcji azotanów można uzyskać na wyższym złożu, tzn. po wydłużeniu czasu retencji.

### Wpływ stężenia etanolu na denitryfikację

Etanol jest związkem łatwo podatnym na biodegradację, stanowiąc łatwo przyswajalne źródło węgla dla biomasy denitryfikacyjnej. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w reaktorze przy różnych stężeniach etanolu w wodzie surowej stwierdzono, że optymalny stosunek wagowy węgla organicznego do azotu azotanowego był niższy od stechiometrycznego i wynosił C:N=0,9 (warunki beztlenowe). Przy wyższej zawartości węgla, niż wynikająca z tego stosunku, osiągnano jednakową wydajność procesu denitryfikacji, ale

niewykorzystane przez biomasę związki węgla przedostawały się do odpływu, co powodowało wzrost ChZT oraz wyższą mętność wody. Przy niższym stężeniu etanolu, niż wynikającym ze stosunku C:N=0,9, obniżała się wydajność procesu denitryfikacji. Na skutek braku wystarczającego dla biomasy stężenia węgla w odpływie stwierdzono wyższe stężenia azotynów (rys. 4), jednak odpływ charakteryzował się niskim ChZT i nieznaczną mętnością.



Rys. 4. Zależność stężenia azotynów na powierzchni złoża (gl. 0 cm) od stosunku wagowego C/N w wodzie surowej (st. azotanów w dopływie 30 gN/m<sup>3</sup>,  $t_r=20,2$  min,  $v_r=1,93$  m/h)

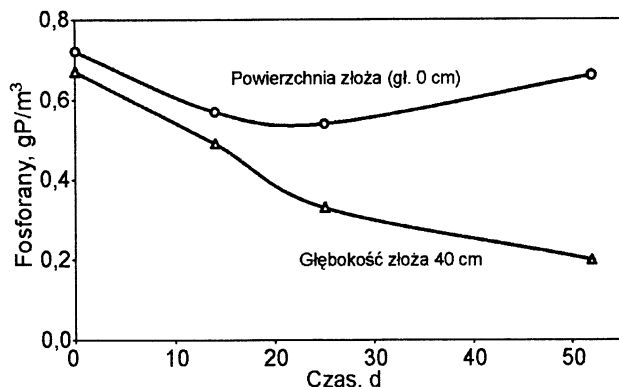
Stosunek węgla organicznego do azotanów określono dla warunków beztlenowych. W wypadku, gdy woda surowa będzie zawierała tlen, zapotrzebowanie na etanol wzrośnie (węgiel będzie zużywany do wytworzenia dwutlenku węgla przez bakterie).

### Wpływ stężenia fosforanów na denitryfikację

Stwierdzono, że węgiel aktywny firmy Norit zawierał fosfor ogólny w ilości 13,9 mgP/g, który mógł być wykorzystany do procesów biochemicznych. W związku z tym poddano analizie stosunek azotanów do fosforanów w wodzie zasilającej reaktor. Stosunek stechiometryczny N:P=5:1 okazał się zbyt wysoki, gdyż przy takim stosunku wagowym stężenie fosforanów w odpływie przekraczało wartości dopuszczalne. Zapotrzebowanie biomasy denitryfikacyjnej na fosforany w trakcie procesu było bardzo zróżnicowane i w przeliczeniu na masę usuniętych azotanów wynosiło od 0,01 gP/gN do 0,1 gP/gN. Nadmiar dawkowanych fosforanów częściowo ulegał kumulacji w złożu. Po obniżeniu stężenia fosforanów w dopływie zaczęły się one uwalniać prawdopodobnie w wyniku procesów biodegradacji lub desorpcji. Kumulacja i uwalnianie fosforanów utrudniały ocenę zapotrzebowania biomasy na fosforany. W czasie trwających dwa miesiące badań, przeprowadzonych przy braku fosforanów w wodzie surowej, nie stwierdzono obniżenia się wydajności procesu denitryfikacji. Zgromadzone w złożu fosforany uwalniały się, dlatego proces denitryfikacji nie uległ zaburzeniom. Czasowy brak fosforanów w odpływie nie spowodował zmian w przebiegu procesu denitryfikacji (rys. 5).

Podczas redukcji azotanów w złożu stwierdzono wzrost pH od 7,4÷7,6 do 8,1÷8,3 i spadek potencjału redoks na poszczególnych głębokościach złoża, co było zgodne z danymi literaturowymi. Po usunięciu azotanów pH nieznacznie się obniżyło, natomiast potencjał redoks wzrósł. Spadek pH spowodowany był prawdopodobnie przemianą pozostałych związków węgla do kwasów organicznych.

Odpływająca z reaktora woda charakteryzowała się wysoką mętnością, która była spowodowana wypłukiwaniem ze złoża



Rys. 5. Stężenie uwalnianych fosforanów na powierzchni złoża (gl. 0 cm) i głębokości 40 cm po zatrzymaniu ich dawkowania (stężenie azotanów w dopływie  $30 \text{ gN/m}^3$ ,  $t_r=21,1 \text{ min}$ ,  $v_r=1,85 \text{ m/h}$ )

nadmiaru biomasy. Mętność była wyższa przy wysokim obciążeniu reaktora ładunkiem azotanów oraz w wypadku, gdy etanol był dawkowany w nadmiarze. Wysoki przyrost biomasy powodował kolmatację złoża węglowego, które wymagało systematycznego płukania. Wpracowanie złoża po płukaniu trwało 0,5 godz., przy czym po upływie tego czasu złożo gotowe było do dalszej pracy.

## Podsumowanie

W przeprowadzonych badaniach procesu denitryfikacji stwierdzono wysoką skuteczność reaktora zawierającego złożo węgla aktywnego, który stanowił bardzo dobre podłoże do immobilizacji denitryfikantów. Etanol, stanowiący źródło węgla łatwo ulegające biodegradacji, był dobrze przyswajalny przez biomasę denitryfikacyjną, przy czym optymalny stosunek wagowy C:N w wodzie wynosił 0,90 (w warunkach beztlenowych) i był niższy od stechiometrycznego. Nie stwierdzono obecności azotu amonowego w odpływie z reaktora, co świadczyło o braku amonifikacji azotanów.

Do zalet reaktora zawierającego złożo węgla aktywnego należą m.in. krótki czas jego pracowania (15 d), wysoka wydajność procesu denitryfikacji (100%), przy stężeniu azotanów na dopływie w zakresie  $15+30 \text{ gN/m}^3$ , oraz łatwe sterowanie przebiegiem zachodzących przemian poprzez regulację stężeń etanolu i fosforanów w wodzie surowej. Odpowiednia wysokość złoża węglowego w reaktorze i czas retencji umożliwiają pełną denitryfikację azotanów i zapobiegają obecności azotanów w odpływie. Należy liczyć się jednak z pewnymi

trudnościami eksploatacyjnymi, takimi jak np. konieczność doczyszczania wody po procesie denitryfikacji z powodu podwyższonej mętności i obecności związków organicznych w odpływie, a także konieczności pracowania złoża po płukaniu.

## LITERATURA

1. K. M. HISCOCK, J. W. LLOYD, D. N. LERNER: Review of natural and artificial denitrification of groundwater. *Wat. Res.*, 1991, Vol 25, No. 9, pp. 1099–1111.
2. A. L. KOWAL: Usuwanie związków azotowych z wody. Politechnika Wroclawska, raport SPR nr 36, Wrocław 1997 (praca nie publikowana).
3. P. KOWALIK: Ochrona środowiska glebowego. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001.
4. Stickstoff Kreislauf im Wasser. R. Oldenbourg Verlag, München–Wien 1988.
5. J. R. DOJLIDO: Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
6. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1997.
7. A. L. KOWAL [red.]: Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów. Politechnika Wroclawska, Wrocław 1997.
8. C. W. RANDALL *et al.*: Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal. *Water Quality Management Library*, Vol. 5, Technomic Publishing Company Inc., 1992.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* nr 203, poz. 1718, zał. nr 2.
10. E. BÖHLER, D. HOFMANN, G. SCHWABE: Forschungsarbeiten und Betriebsergebnisse des NEBIO-Rohrreaktor Verfahrens zur Nitratentfernung im Wasserwerk Coswig von 1992 bis 2000. *Vom Wasser*, 2002, 99 B, S. 157–180.
11. B. R. FRICK, Y. RICHARD: Ergebnisse und Erfahrungen mit der biologischen Denitrifikation in einem Wasserwerk. *Vom Wasser*, 1985, 64.
12. T. STÖWER, K. W. ROENNEFAHRT: Biologische Denitrifikation in der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser*, 1990, 75.
13. K. OLANCZUK-NEYMAN: Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych. Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001.
14. A. RODINA: Mikrobiologiczne metody badania wód. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1967.

Niżyńska, A. Denitrification in an Activated Carbon Bed Reactor. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 75–78.

**Abstract:** The efficiency of nitrate reduction via biological denitrification in an activated carbon bed reactor was examined. To initiate the denitrification process, raw water samples were treated with ethanol and phosphoric acid doses. The adaptation of the carbon bed to the denitrification process took 15 days. The reduction of nitrates in the reported study was very high, amounting to 100% with a retention time of 14 min and a nitrate

concentration in raw water of  $30 \text{ gN/m}^3$ . The investigations showed that when the retention time was too short or the organic carbon content in the water was too low, the effluent from the reactor contained nitrates and was characterized by a high turbidity. Under anaerobic conditions, the optimum C:N ratio equaled 0.9. The activated carbon bed reactor was found to be of utility in reducing nitrate concentrations by biological denitrification and can therefore be recommended for use on a full scale.

**Keywords:** Denitrification, activated carbon.