

Śławomir Biłozor, Włodzimierz Ilecki, Urszula Raczyk-Stanisławiak, Jacek Nawrocki

Jednoczesne usuwanie związków manganu i azotu amonowego z wody na złożu piroluzytowym

Uzdatnianie wody zawierającej znaczne ilości azotu amonowego i manganu jest często utrudnione, z uwagi na obserwowaną konkurencyjność procesów usuwania tych domieszek.

Jak wykazały badania [1], jednoczesne usuwanie z wody azotu amonowego i manganu w stężeniach odpowiednio $\leq 2,0 \text{ gN/m}^3$ i $\leq 0,5 \text{ gMn/m}^3$ może być realizowane w filtrach–reaktorach ze złożem piroluzytowym. Cytowane badania wykazały, że w reaktorach tych usuwanie azotu amonowego opiera się na mechanizmie biologicznej nityfikacji, natomiast za odmanganianie odpowiedzialne są przede wszystkim procesy autokatalitycznego utleniania oraz sorpcji.

Proces nityfikacji przebiega w warunkach tlenowych i polega na utlenianiu azotu amonowego do azotanów, a następnie do azotanów, przy udziale dwóch rodzajów autotroficznych bakterii nityfikujących, tj. *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*. Jak wynika z danych literaturowych [2,3], efektywność nityfikacji zależy od szeregu czynników, z których najważniejsze to: zawartość tlenu rozpuszczonego, temperatura, pH oraz zawartość substratów i produktów reakcji. W przypadku uzdatniania wody ostatni z wymienionych czynników może być pominięty, z uwagi na występowanie stężeń znacznie niższych niż te, które mogłyby wpłynąć na przebieg procesu uzdatniania. Temperatura jest parametrem w praktyce technologii wody nie korygowanym, natomiast zawartość tlenu i pH mogą być i są w praktyce korygowane dla potrzeb nityfikacji.

Odmanganianie opiera się na autokatalitycznym utlenianiu z udziałem dwutlenku manganu, który jest jednocześnie sorbentem, zarówno w stosunku do jonów Mn^{2+} , jak i NH_4^+ . Wynika stąd wspomniana na wstępie konkurencyjność usuwania z wody manganu i azotu amonowego, szczególnie wtedy, kiedy ma miejsce wyraźna dysproporcja stężeń obu omawianych domieszek wód.

Koncepcja badań opisanych w niniejszym artykule, podobnie jak wykonanych poprzednio, opierała się na eliminowaniu tej konkurencyjności przez zastosowanie złoża z kruszonego piroluzytu. Złoże takie, którego głównym składnikiem jest braunsztyn, spełnia jednocześnie rolę czynnika odmanganiającego na drodze utleniania i sorpcji oraz podłoża dla rozwoju bakterii nityfikujących, utleniających azot amonowy do azotanów. Badania opisane w pracy [1] wykazały, że:

- piroluzyt nie wykazuje wyraźnych właściwości sorpcyjnych w stosunku do jonów amonowych,
- wymienionym wyżej mechanizmom usuwania azotu amonowego i manganu towarzyszyły inne, nie zdefiniowane mechani-

zmy, jednak o niewielkim znaczeniu dla ostatecznego efektu oczyszczania,

- granulacja złoża piroluzytowego (w przedziale d_e od 1,4 mm do 7,8 mm) nie miała wpływu na kinetykę oraz efektywność reakcji przebiegających w złożu.

- usuwanie wyższych stężeń manganu ograniczone było wysokością zasypiania złoża piroluzytowego, natomiast efektywność biochemicznego usuwania azotu amonowego – deficytem tlenu, jaki miał miejsce w trakcie przemieszczania się uzdatnianej wody przez złoże filtru–reaktora.

Wydajności procesu, wynoszące dla azotu amonowego $8,0 \text{ gN/m}^3 \text{ złoża/h}$, a dla manganu $1,8 \text{ gMn/m}^3 \text{ złoża/h}$ [1], tj. maksymalne, jakie uzyskano w procesie realizowanym w zalanym filtrze–reaktorze z grawitacyjnym kierunkiem przepływu wody, mogą być jednak w wielu przypadkach niewystarczające. Dlatego badania opisane w cytowanej wyżej pracy kontynuowano, korygując proces oczyszczania wody w ten sposób, aby zwiększyć efektywność nityfikacji azotu amonowego. Uzyskano to stosując wprowadzanie powietrza wprost do złoża filtru–reaktora tak, aby zapewnić dostatek tlenu w całym jego przekroju. Założono przy tym, że:

- usunięcie głównego czynnika ograniczającego rozwój bakterii nityfikujących, jakim jest niedostatek tlenu [2,4] pozwoli na znaczne podwyższenie górnej granicy stężenia azotu amonowego, przy jakim można go skutecznie usunąć z uzdatnianej wody,
- związana z tym stymulacja rozwoju biomasy w filtrach–reaktorach nie pogorszy efektów jednoczesnego odmanganiania wody, opartego na mechanizmach utleniania i sorpcji.

Metodyka badań

Zastosowano filtry–reaktory zalane z przepływem od dołu ku górze, ze współprądowym doprowadzeniem powietrza, wypełnione złożem piroluzytowym o wysokości 130 cm. Takie rozwiązanie zapewnia lepszą, niż w przypadku alternatywnego przeciwproudowego doprowadzenia powietrza, wymianę gaz–ciecz i bardziej równomierne rozmieszczenie kolonii bakterii w przekroju pionowym złoża [5,6].

Eksperyment realizowano w instalacji badawczej opisanej w pracy [1], w której dokonano zmian umożliwiających prowadzenie procesu zgodnie z omawianą koncepcją. Zmiany te objęły:

- doprowadzenie wody do przestrzeni podfiltru pod płytę denną modelu reaktora oraz odbiór filtratu z przelewu w górnej części modelu przez rotametry do pomiaru ilości przepływającej wody,
- doprowadzenie sprężonego powietrza z bezolejowej sprężarki pod płytę denną modelu,

– zainstalowanie rotametrów do pomiaru objętości doprowadzanego sprężonego powietrza.

Zastosowano następujące obciążenia hydrauliczne złoża: 5,0, 7,5 oraz 10,0 m³/m²h. Stosunek objętości doprowadzanego powietrza pod ciśnieniem normalnym do objętości wody wynosił 1:1. W badaniach stosowano dechlorowaną poznańską wodę wodociągową o parametrach przedstawionych w tabeli 1, do której dodawano za pomocą pompy perystaltycznej roztwór NH₄Cl+MnSO₄. W ten sposób na filtry–reaktory wprowadzano wodę zawierającą mangan w stężeniu 0,5 gMn/m³ oraz azot amonowy w stężeniach: 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 lub 10,0 gN/m³.

Serwis analityczny obejmował obserwację stężeń azotu amonowego, azotynowego, azotanowego, manganu, tlenu rozpuszczonego, pH i zasadowości wody surowej oraz wody pobieranej

Tabela 1. Wybrane parametry jakościowe wody użytej do badań

Parametr, jednostka		Wartość
Temperatura	°C	10+14
pH	–	7,00+7,25
Zasadowość	val/m ³	3,8+4,2
Barwa	gPt/m ³	1+5
Twardość	°tw	15,7+18,2
Chlorki	gCl ⁻ /m ³	15+21
Siarczany	gSO ₄ ²⁻ /m ³	40+55
Fosfor ogólny	gP/m ³	nw
Żelazo	gFe/m ³	0,05+0,20
Mangan	gMn/m ³	0,5*
Azot amonowy	gN/m ³	2,0+10,0*
Azot azotynowy	gN/m ³	1,5+2,0
Azot azotanowy	gN/m ³	nw

* po dodaniu wodnego roztworu NH₄Cl + MnSO₄

kolejno z pięciu punktów w przekroju pionowym filtru–reaktora, co pozwalało na obserwację procesu uzdatniania w trakcie przemieszczania się wody przez złożę piroluzytu. Oznaczenia wykonywano metodami opisanymi w Polskich Normach [7-13].

Otrzymane wyniki prezentowano oceniając zależność pomiędzy przyjętymi parametrami technologicznymi a efektywnością i wydajnością procesu. Efektywność procesu definiowano jako stopień usunięcia z wody azotu amonowego lub manganu. Wydajność procesu wyrażano w gramach azotu amonowego lub manganu usuniętego przez złożo o objętości 1 m³ w ciągu godziny i obliczano z zależności:

$$W = \frac{Q(c_0 - c_t)}{V} \quad (1)$$

Ponadto dokonano próby charakterystyki kinetyki procesu nityfikacji i odmanganiania w złożu piroluzytowym.

Dyskusja wyników

Badania prowadzono po tzw. wpracowaniu się złożów w opisanym układzie technologicznym, w warunkach stabilnego działania filtrów–reaktorów, co pozwoliło na niczym nie zakłóconą obserwację wpływu zmian parametrów technologicznych na efektywność i wydajność procesu.

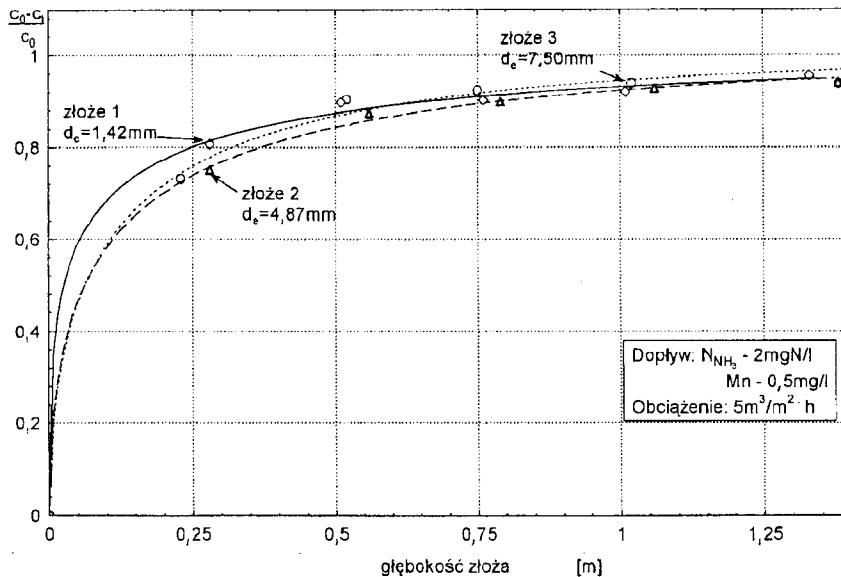
W pierwszej fazie doświadczeń przeprowadzono próbę określenia wpływu granulacji złożów piroluzytu na efektywność i wydajność procesu. Krzywe efektywności nityfikacji (rys.1) i odmanganiania (rys.2) wskazują na brak istotnych różnic pomiędzy złożami o różnym uziarnieniu (w granicach d_e od 1,42 do 7,50 mm). W przypadku nityfikacji różnice te widoczne są jedynie w pierwszej części złoża o miąższości około 50 cm, gdzie krzywa nityfikacji w złożu o d_e=1,42 mm wskazuje na nieco wolniejszy przebieg procesu.

Tabela 2. Wpływ granulacji złoża na przebieg nityfikacji i odmanganiania

Parametry technologiczne	d _e mm	Liczba pomiarów	Wydajność				Efektywność usuwania, %			
			nityfikacji, gN/m ³ h		odmanganiania, gMn/m ³ h		N		Mn	
			W	σW	W	σW	R	σR	R	σR
N–NH ₄ ⁺ = 2 Mn = 0,5 v _f = 5	1,42	10	7,51	1,10	1,91	0,33	95,5	3,3	95,3	10,4
	4,87	10	7,13	1,14	1,90	0,23	94,0	5,6	98,7	1,9
	7,50	10	7,11	1,16	1,88	0,22	93,7	6,2	97,9	2,3

Tabela 3. Przebieg nityfikacji i odmanganiania przy różnych obciążeniach hydraulicznych

Parametry technologiczne	Liczba pomiarów	Wydajność				Efektywność usuwania, %			
		nityfikacji, gN/m ³ h		odmanganiania, gMn/m ³ h		N		Mn	
		W _{śr}	σW	W _{śr}	σW	R _{śr}	σR	R _{śr}	σR
N–NH ₄ ⁺ = 4 Mn = 0,5 v _f = 5	12	14,4	4,77	1,86	0,24	86,8	26,2	94,9	4,1
N–NH ₄ ⁺ = 4 Mn = 0,5 v _f = 7,5	15	21,0	2,24	2,88	0,32	96,2	6,1	92,3	3,0



Rys. 1. Krzywe efektywności nityfikacji dla trzech granulacji ziół

Odmanganianie przebiegało w całym ziołu niemal identycznie. Dane dotyczące wydajności (tab.2) wskazują również na bardzo niewielkie różnice, zarówno w przypadku nityfikacji, jak i odmanganiania. Na podstawie tych danych można wnioskować, że w procesie przebiegającym w ziołu zalany o przepływie od dołu ku górze, ze współprądowym doprowadzeniem sprężonego powietrza, granulacja zióła w stosowanych granicach nie ma wpływu na efektywność i wydajność procesu. Jest to wynik identyczny z tym, jaki uzyskano w badaniach z filtrami–reaktorami o grawitacyjnym kierunku przepływu i bez doprowadzenia sprężonego powietrza [1].

W dalszej części badań określono zależność pomiędzy efektywnością procesu a obciążeniem hydraulicznym filtrów–reaktorów oraz zawartością azotu amonowego w wodzie wprowadzanej na zioło. Zależności pomiędzy efektywnością usuwania azotu amonowego i manganu a obciążeniem hydraulicznym filtrów–reaktorów ilustrują wykresy na rysunkach 3 i 4.

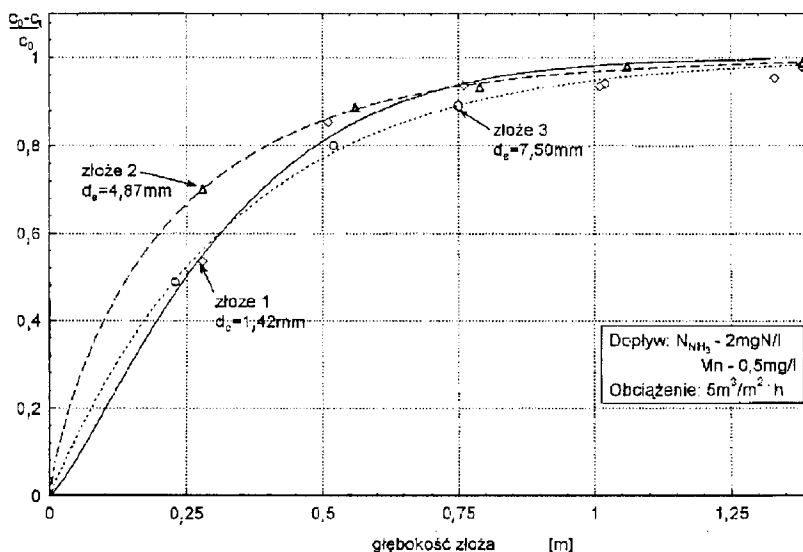
Na wykresach tych na osi rzędnych odłożono stopień usunięcia azotu amonowego lub manganu, a na osi odciętych czas retencji wody w ziołu filtru–reaktora. Czas ten obliczono z uwzględnieniem porowatości ziół, stosując zależność:

$$T_n = 3600h_n/v_{rE} \quad (2)$$

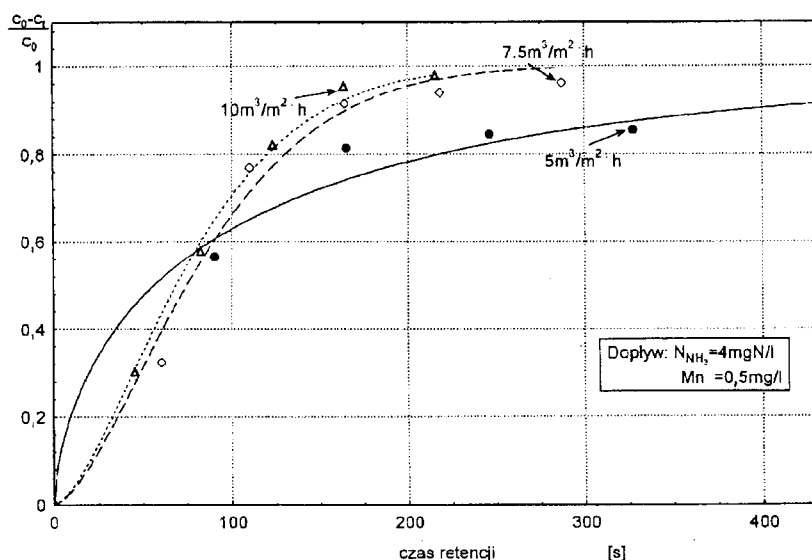
co oznacza, że jest to rzeczywisty czas retencji wody w przestrzeni międzyziarnowej, który dla obciążeń hydraulicznych 5,0, 7,5 i 10,0 m³/m²h wynosił odpowiednio 430 s, 285 s i 215 s.

Jak widać na rysunku 3, zwiększenie obciążenia hydraulicznego, a tym samym skrócenie czasu retencji wody w ziołu nie zmniejszyło efektywności usuwania azotu amonowego. Była ona nawet wyższa przy obciążeniach wynoszących 7,5 i 10,0 m³/m²h, niż przy 5,0 m³/m²h. Nie znaleziono wytłumaczenia dla takiego kształtowania się efektywności nityfikacji.

Natomiast z rysunku 4, ilustrującego wpływ obciążenia hydraulicznego na efektywność odmanganiania, wynika zmieniony



Rys. 2. Krzywe efektywności odmanganiania dla trzech granulacji ziół



Rys. 3. Wpływ obciążenia hydraulicznego złoża na efektywność nityfikacji

przebieg krzywej dla obciążenia $10 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$. Można by było to interpretować jako nieznaczny wpływ obciążenia hydraulicznego na efektywność usuwania manganu z uzdatnianej wody. Wpływ obciążenia hydraulicznego złoża na wydajność procesów nityfikacji i odmanganiania ilustrują dane zebrane w tabeli 3.

Jak widać, w miarę wzrostu obciążenia hydraulicznego złoża rosły wydajności procesów nityfikacji i odmanganiania. Oznacza to, że bezwzględna ilość azotu amonowego ulegającego nityfikacji rośnie w miarę zwiększania obciążenia złoża. Podobną prawidłowość stwierdzono w przypadku odmanganiania, przebiegającego w tych warunkach. Tabela 3 zawiera jednak również dane dotyczące efektywności procesu, tj. obniżenia stężeń azotu amonowego lub manganu w wyniku zastosowanego procesu uzdatniania. Dane te, podobnie jak na rysunkach 3 i 4, wskazują na bardzo niewielki, mieszczący się w granicach błęd wzrost efektywności nityfikacji wraz ze zwiększaniem obciążenia złoża oraz na podobnie mały spadek efektywności odmanganiania w miarę zwiększania obciążenia złoża. W praktyce oznacza to raczej brak wpływu zmian obciążenia hydraulicznego (w granicach od $5,0$ do $10,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$) na efektywność obu procesów.

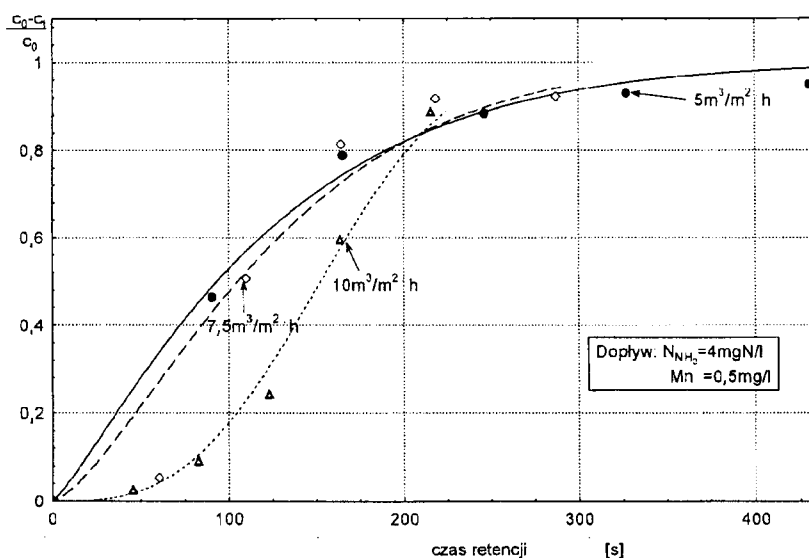
Zależność pomiędzy efektywnością procesów nityfikacji i odmanganiania a początkową zawartością azotu amonowego, przy obciążeniu hydraulicznym złoża wynoszącym $10 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$, przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

Jedynie przy początkowej zawartości azotu amonowego, wynoszącej $4,0 \text{ gN/m}^3$, efektywność nityfikacji i odmanganiania można uznać za zadowalającą, tj. taką, która zapewnia uzdatnienie wody do wymaganego poziomu [14]. Przy zawartościach azotu amonowego wyższych od $6,0 \text{ gN/m}^3$ efekt oczyszczania wody nie był wystarczający. Stwierdzone zależności (rys. 5, 6) wskazują, że uzyskanie zadowalającej jakości filtratu wymaga zwiększenia miąższości złóż w filtrach–reaktorach. Potwierdzeniem takiego wniosku może być wstępna analiza danych charakteryzujących kinetykę obu procesów, co jednak będzie przedmiotem odrębnej publikacji.

Podane w tabeli 4 wyniki obliczeń wydajności procesów nityfikacji i odmanganiania wskazują, że wydajność nityfikacji rosła w miarę wzrostu początkowej zawartości azotu amonowego w uzdatnianej wodzie, natomiast wydajność odmanganiania malała. Można sądzić, że w miarę rozwoju kolonii bakterii nityfikacji

Tabela 4. Wpływ zawartości azotu amonowego na przebieg nityfikacji i odmanganiania

Parametry technologiczne	Liczba pomiarów	Wydajność				Efektywność usuwania, %			
		nityfikacji, $\text{gN/m}^3 \text{ h}$		odmanganiania, $\text{gMn/m}^3 \text{ h}$		N		Mn	
		W	σW	W	σW	R	σR	R	σR
$N\text{-NH}_4^+ = 4$ $\text{Mn} = 0,5$ $v_f = 10$	8	29,4	0,2	3,99	0,33	97,9	0,6	88,9	3,9
$N\text{-NH}_4^+ = 6$ $\text{Mn} = 0,5$ $v_f = 10$	8	31,0	15,7	3,00	0,65	90,5	5,8	71,0	15,5
$N\text{-NH}_4^+ = 8$ $\text{Mn} = 0,5$ $v_f = 10$	7	33,4	13,8	2,48	0,71	61,1	23,5	59,5	14,3
$N\text{-NH}_4^+ = 10$ $\text{Mn} = 0,5$ $v_f = 10$	7	44,5	17,5	1,96	1,08	60,8	17,5	51,4	26,8



Rys. 4. Wpływ obciążenia hydraulicznego złoża na efektywność odmanganiania

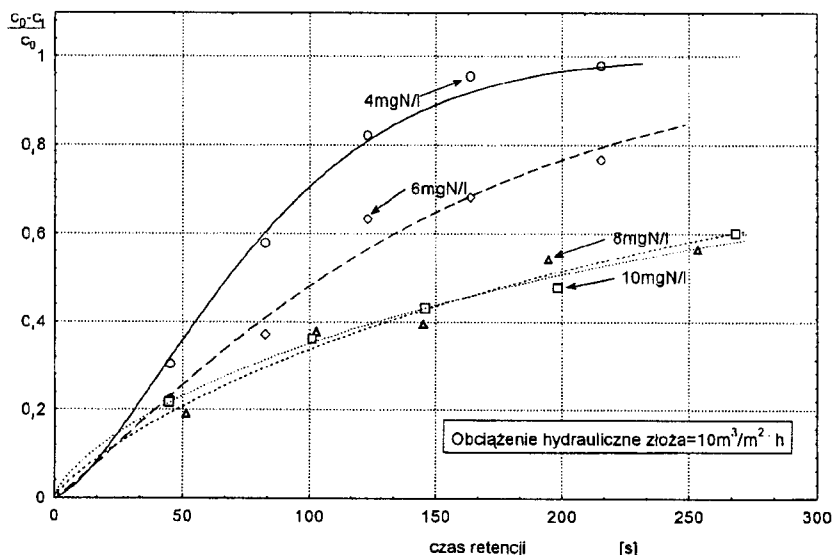
jących w złożu pogarszały się warunki, w jakich przebiegało usuwanie manganu na drodze sorpcji.

Wnioski

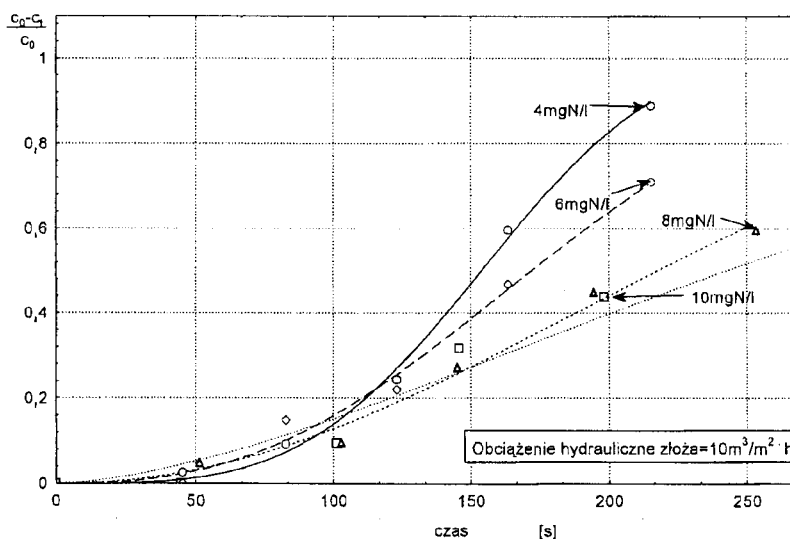
♦ Korekta jednoczesnego usuwania azotu amonowego i odmanganiania, polegająca na zastosowaniu filtracji od dołu ku górze ze współprądowym doprowadzeniem powietrza, pozwala na podwyższenie górnej granicy stężenia azotu amonowego w wodzie surowej do 10 gN/m³. Uzyskanie jednak zadowalającej efektywności nitryfikacji, przy stężeniach azotu amonowego >4,0 gN/m³ oraz manganu 0,5 gMn/m³, wymaga zwiększenia miąższości złoża w filtrach–reaktorach ponad stosowaną wysokość 130 cm.

♦ Efektywność usuwania azotu amonowego i manganu nie zależy od granulacji złoża (w granicach d_e od 1,42 do 7,50 mm) i ich obciążenia hydraulicznego (w granicach od 5 do 10 m³/m² h), maleje jednak wraz ze wzrostem stężenia azotu amonowego w uzdatnianej wodzie.

♦ Wydajność nitryfikacji nie zależy od uziarnienia złoża (w podanych wyżej granicach), rośnie natomiast wraz ze wzrostem ich obciążenia hydraulicznego (w podanych wyżej granicach) i wraz ze wzrostem początkowego stężenia azotu amonowego. Wydajność odmanganiania również nie zależy od uziarnienia złoża, natomiast rośnie wraz ze wzrostem obciążenia hydraulicznego złoża, jednak maleje wraz ze wzrostem stężenia azotu amonowego w uzdatnianej wodzie.



Rys. 5. Wpływ początkowej zawartości azotu amonowego na efektywność nitryfikacji



Rys. 6. Wpływ początkowej zawartości azotu amonowego na efektywność odmanganiania

Oznaczenia

c_0 – stężenie azotu amonowego lub manganu w wodzie surowej [g/m^3],

c_t – stężenie azotu amonowego lub manganu w wodzie uzdatnionej po czasie kontaktu t [g/m^3],

d_e – średnica równoważna [mm],

h_n – odległość punktu poboru od początku złoża [m],

K – stała prędkości reakcji,

Q – natężenie przepływu wody [dm^3/h],

$R = (c_0 - c_t)/c_0$ – efektywność usuwania azotu amonowego lub manganu [%],

T_n – czas retencji z uwzględnieniem porowatości złoża [s],

V – objętość złoża filtracyjnego [dm^3],

v_f – obciążenie hydrauliczne złoża [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$],

W – wydajność nitrifikacji lub odmanganiania [$\text{g}/\text{m}^3 \text{ złoża h}$],

ε – porowatość złoża,

σ_R, σ_W – odchylenia standardowe parametrów R i W .

LITERATURA

1. 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.

2. B. SHARMA, R.C. AHLER: Nitrification and nitrogen removal. Wat. Res., 1977, Vol. 10, No. 11, pp. 897-926.

3. U. RATHSACK: Neue Aspekte der Ammoniumeliminierung durch Filtration. Wasserwirtsch. – Wassertechn., 1988, No. 8, pp. 185-186.

4. A. LEPRINCE, C. FERAY: Closed circuit nitrification: A highly instructive experiment. IWSA, Zurich 1982.

5. J. SIBONY: Techniques et procedes d'elimination des produits azotes dans les eaux potables. La Technique d l'eau, 1983, No. 4, pp. 47-54.

6. Y. RICHARD, G.P. FAUP: The removal of nitrogen compounds by fixed cultures in upflow beds. IWSA, Zurich 1982.

7. PN-76/C-04576/01. Oznaczanie azotu amonowego metodą kolorymetryczną indofenolową.

8. PN-73/C-04576/06. Oznaczanie azotu azotynowego metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i alfa-naftyloaminą.

9. PN-82/C-04576/08. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym.

10. PN-75/C-04590/01. Oznaczanie manganu metodą kolorymetryczną nadmanganianową.

11. PN-72/C-04545/02. Oznaczanie rozpuszczonego tlenu metodą Winklera.

12. PN-74/C-04540/01. Oznaczanie wartości pH metodą elektrometryczną.

13. PN-74/C-04540/03. Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania wobec wskaźników.

14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 r., Dz.U. nr 35, poz. 205.

Co-Removal of Manganese and Ammonia Nitrogen on a Pyrolusite Filter Bed

The process was run in filters-reactors with bottom supply and co-current feed of compressed air. The filter beds were made of crushed pyrolusite. The treatment process involved nitrification of ammonia nitrogen, as well as autocatalytic oxidation and adsorption of manganese. Influent concentrations of ammonia nitrogen and manganese equalled 2.0 to 10.0 gN/m^3 and 0.5 gMn/m^3 , respectively, at a hydraulic load of 5.0, 7.5 or 10.0 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$, and an air to water volume ratio of 1 to 1. At initial concentrations as those mentioned above, the removal of NH_4^+ and Mn^{2+} from drinking water was

found to be effective due to the availability of oxygen along the whole profile of the filter-reactor. Kinetic evaluation of both nitrification and manganese removal made it possible to predict the bed depth required for an effective treatment of the water. Hydraulic load and grain size distribution ($d_e = 1.42$ to 7.50 mm) had no distinct influence on the efficiencies of nitrification and manganese removal. This is an indication that the growth of nitrifying bacteria may have an adverse influence on the efficiency of manganese removal from water.