

Marian Błażejowski

Zastosowanie nadtlenu wodoru do usuwania związków żelaza i azotu amonowego z wody

Wody podziemne, ujmowane dla potrzeb wodociągowych, oprócz związków żelaza i manganu, niekiedy zawierają także podwyższone stężenia azotu amonowego. Dane szacunkowe wskazują, że problem występowania azotu amonowego w wodach podziemnych, w stężeniach przekraczających wartość dopuszczalną dla wody do picia, dotyczy około 10 procent ujęć czwartorzędowych. W małych stacjach wodociągowych wody podziemne poddawane są uzdatnianiu polegającemu najczęściej na zamkniętym napowietrzaniu i filtracji pospiesznej przez filtry piaskowe. W procesach tych są również usuwane pewne ilości zawartego w wodzie azotu amonowego, przeciętnie od 0,1 do 0,3 gN/m³ [1].

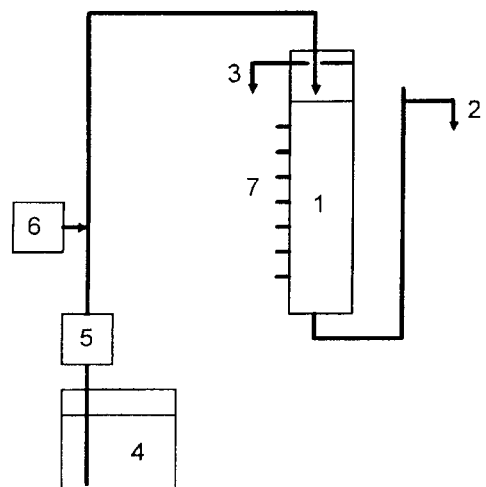
Przemiana azotu amonowego w procesie biologicznej nitryfikacji ulega zakłóceniu w przypadku zawartości w wodzie jonów żelazawych [2,3]. Osadzając się na powierzchni ziaren materiału filtracyjnego wodorotlenki żelazowe zmniejszają powierzchnię dostępną dla bakterii nitryfikacyjnych, w efekcie czego zmniejszają miąższość strefy nitryfikacji w złożu filtracyjnym. Niewątpliwie podobny efekt wywołują odkładające się w złożu wodorotlenki manganowe. W przypadku dwustopniowej filtracji, gdy w złożu filtru pierwszego stopnia zostają usunięte związki żelaza, a drugi filtr służy przede wszystkim do usuwania związków manganu, możliwe jest równoczesne usuwanie z wody wyższych stężeń azotu amonowego. Proces nitryfikacji jest jednak uzależniony od stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie. Na całkowite utlenienie 1 grama azotu amonowego do azotu azotanowego w zalany złożu filtracyjnym teoretycznie konieczne jest zużycie 4,57 grama tlenu [4]. W badaniach eksperymentalnych wystarczające okazały się stężenia w granicach od 3,5 do 4 gO₂/gN-NH₄⁺ [5], zbliżone do rezultatów osiąganych na filtrach suchych, tj. 3,56 gO₂/gN-NH₄⁺ [3]. Jak z powyższego wynika, wprowadzony do wody podczas jej napowietrzania tlen w stężeniu nie przekraczającym 10 gO₂/m³ wystarczy na utlenienie w drodze nitryfikacji maksimum około 2,0 gN-NH₄⁺/m³.

Istotny wpływ na szybkość nitryfikacji ma także temperatura wody. Optymalna dla nitryfikacji temperatura mieści się w granicach 28+36 °C, ale efektywny przebieg procesu stwierdzono również w temperaturach od 8 do 16 °C [4]. W przypadku wód podziemnych nie powinna ona jednak być czynnikiem limitującym, bowiem w większości przypadków ich temperatury są wyższe od 10 °C. Proces biologicznej nitryfikacji w złożu filtracyjnym przebiega jako reakcja pierwszego rzędu, w której ubytek azotu amonowego zależy od czasu kontaktu wody ze złożem [2]. Zależność ta pozwala, przez podwyższenie wysokości złoża lub zmniejszenie prędkości filtracji, na usuwanie z wody azotu amonowego w stężeniach praktycznie wyższych od 2 gN/m³. To z kolei wskazuje na możliwość usuwania z wody w zalanych

filtrach pospiesznych wyższych stężeń azotu amonowego, pod warunkiem zwiększenia w niej zawartości tlenu rozpuszczonego. Źródłem tlenu może być w tym przypadku nadtlenek wodoru (woda utleniona), który jak wiadomo, w środowisku zasadowym, w obecności MnO₂ i Fe₂O₃, pokrywających ziarna złoża filtracyjnego, ulega rozkładowi na wodę i tlen. O jego wykorzystaniu decydować będzie jednak tempo jego rozkładu w złożu filtracyjnym uaktywnionym tlenkami manganu oraz odporność bakterii nitryfikacyjnych na mogący się okresowo pojawiać nadmiar nadtlenu wodoru w wodzie.

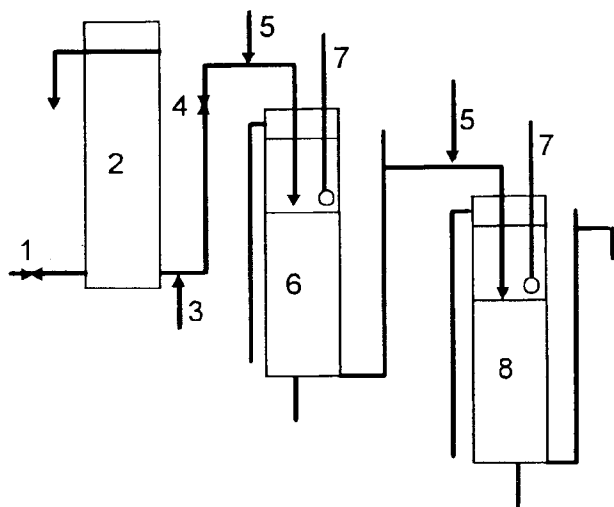
Metodyka badań

Badania przeprowadzono korzystając z wody wodociągowej, którą każdorazowo napełniano zbiornik metalowy o objętości około 30 dm³, wyposażony w dwie grzałki elektryczne o mocy 1 kW. Ogrzewając do wrzenia i utrzymując w tej temperaturze przez około dwie godziny pozabawiano wodę rozpuszczonych w niej gazów i po wprowadzeniu na powierzchnię 2 cm warstwy kulek styropianowych, w celu utrudnienia dyfuzji tlenu z powietrza, ochładzano ją do temperatury pokojowej. Tak przygotowaną wodę podawano przy pomocy pompki membranowej do kolumny filtracyjnej o średnicy 8 cm i wysokości 100 cm, zaopatrzonej w rozmieszczone na ścianie bocznej co 10 cm króćce do poboru prób (rys.1). Wypełnienie kolumny stanowiła 75 cm warstwa



Fys. 1. Schemat stanowiska do badania szybkości rozkładu nadtlenu wodoru w złożu filtracyjnym (1 – filtr z uaktywnionym złożem filtracyjnym, 2 – odpływ filtratu 3 – przelew, 4 – zbiornik wody odgazowanej, 5 – pompka wody odgazowanej, 6 – pompka dawkująca roztwór H₂O₂, 7 – króćce do poboru próbek wody)

wpracowanego złoża filtracyjnego pobranego z filtrów pospiesznych wodociągu poznańskiego. Poziom słupa wody nad złożem wynosił 15 cm i był regulowany wysokością umieszczenia przelewu wody przefiltrowanej. Na powierzchni wody w kolumnie filtracyjnej umieszczono warstwę kulek styropianowych, analogicznie jak w zbiorniku do odgazowania wody. Roztwór wodny nadtlenu wodoru dawkowano przy pomocy pompki infuzyjnej do przewodu tłocznego, którego wylot był umieszczony pod powierzchnią wody, nad złożem filtracyjnym.



Rys. 2. Schemat stanowiska do badania nadtlenu wodoru jako źródła tlenu w procesie nityfikacji (1 – zawór czerpalny wody gruntowej, 2 – zbiornik przelewowy, 3 – miejsce dawkowania roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 4 – zawór regulujący natężenie przepływu wody, 5 – miejsce dawkowania roztworu H_2O_2 , 6 – filtr piaskowy pierwszego stopnia filtracji, 7 – perkolatory do alternatywnego napowietrzania wody, 8 – filtr węglowy drugiego stopnia filtracji)

Stanowisko do badania wpływu nadtlenu wodoru na przebieg nityfikacji składało się ze zbiornika przelewowego wyrównującego ciśnienie doprowadzanej do układu wody podziemnej oraz dwóch połączonych szeregowo filtrów (rys.2). Filtry stanowiły dwie rury szklane o średnicy wewnętrznej 7 cm i wysokości 150 cm. Pierwszy filtr zasypano 100 cm warstwą wpracowanego złoża pobranego z filtrów pospiesznych wodociągu poznańskiego, a w drugim umieszczono 100 cm warstwę granulowanego węgla aktywnego. Minimalny poziom wody nad złożami w obu filtrach wynosił około 15 cm i był regulowany wysokością przelewu wody przefiltrowanej. W miarę zwiększania strat ciśnienia mógł się on podnosić maksymalnie do około 45 cm ponad złożo,

a nadmiar wody odpływał przelewami poza układ. W każdym z filtrów, bezpośrednio nad złożami filtracyjnymi, umieszczono perkolatory służące w razie potrzeby do napowietrzania wody. Zawartość azotu amonowego w badanej wodzie modelowano siarczanem amonu, którego mianowany roztwór w ilości proporcjonalnej do obciążenia filtrów dawkowano do przewodu pomiędzy zbiornikiem przelewowym a pierwszym stopniem filtracji. Roztwór 30% nadtlenu wodoru dawkowano przy pomocy pompki infuzyjnej do przewodu w odległości około 50 cm po siarczanie amonu albo do przewodu przed filtrem węglowym.

Oznaczenia zawartości w wodzie tlenu rozpuszczonego, azotu amonowego, azotynowego i azotanowego wykonywano zgodnie z metodyką Polskich Norm. Zawartość nadtlenu wodoru określano po zakwaszeniu próbki, miareczkując ją mianowanym roztworem nadmanganianu potasu.

Wyniki badań

Szybkość rozkładu nadtlenu wodoru w złożu filtracyjnym

Badania przeprowadzono w trzech seriach. Ze względu na ograniczoną objętość zbiornika do odgazowania wody eksperyment trwał każdorazowo około 2 godzin. Stosowano prędkości filtracji od 2,6 m/h do 4,2 m/h, co z kolei związane było z maksymalną wydajnością pompki tłoczącej wodę na układ modelowy. Nadtlenek wodoru w postaci wody utlenionej po oznaczeniu jej miana dawkowano do odgazowanej wody w ilościach zapewniających po jego rozkładzie wzrost stężenia tlenu rozpuszczonego o $18\pm 32 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Otrzymane rezultaty zestawiono w tabeli 1.

Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że w złożu, którego ziarna pokryte były tlenkami żelaza i manganu, rozkład nadtlenu wodoru zachodził bardzo szybko. W pierwszej serii zachodziło prawdopodobnie uaktywnianie się centrów katalitycznych, bowiem po 30 cm warstwie złoża woda zawierała jeszcze $1 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{m}^3$. W drugiej serii, w przypadku dawki nadtlenu wodoru ($37 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{m}^3$), odpowiadającej dodatkowej zawartości w wodzie tlenu rozpuszczonego w ilości $18 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, całkowity rozkład następował już po około 4-minutowym czasie kontaktu, tj. po filtracji przez 20 cm warstwę złoża. Efektem rozkładu H_2O_2 było wydzielenie tlenu cząsteczkowego i podwyższenie ogólnej zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie do $21 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Zwiększenie w trzeciej serii dawki nadtlenu wodoru do $66 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{m}^3$, zapewniającej po rozłożeniu wzrost stężenia tlenu rozpuszczonego o $32 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ oraz zwiększenie prędkości filtracji o około 30%, spowodowało rozszerzenie strefy jego katalitycznego rozkładu.

Tabela 1. Rozkład nadtlenu wodoru podczas filtracji wody przez wpracowane złożo filtracyjne

Prędkość filtracji m/h	Czas kontaktu ze złożem min	Miąższość złoża cm	Zawartość tlenu, gO_2/m^3		Dawka H_2O_2 g/m^3
			ogółem met. Winklera	jako H_2O_2	
2,6	0	–	–	27	56
	~2,5	10	29	4	
	~7	30	28	1	
3,1	0	–	21	18	37
	~3,9	20	21	0	
	~7,7	30	18	0	
4,2	0	–	33	32	66
	~1,4	10	31	4	
	~4,3	30	31	0	

Tabela 2. Wybrane wskaźniki jakości wody gruntowej

Temp. °C	Zasad. val/m ³	Tward. og. val/m ³	pH	Ca g/m ³	Mg g/m ³	Fe g/m ³	Mn g/m ³	NH ₄ ⁺ gN/m ³	NO ₃ ⁻ gN/m ³	Utlen. gO ₂ /m ³
13	3,7	4,64	7,3	71,5	13,0	0,7	0,0	0,37	0,006	2,9

Po 10 cm warstwie złoża i 1,4-minutowym czasie kontaktu woda zawierała jeszcze nierozłożony nadtlenek wodoru. Jego całkowity rozkład stwierdzono jednak już po filtracji przez 30 cm warstwę złoża i około 4,3-minutowym czasie kontaktu.

Wpływ nadtlenu wodoru na proces nitryfikacji

Badania nad wykorzystaniem nadtlenu wodoru jako źródła tlenu w procesie nitryfikacji przeprowadzono korzystając z naturalnej wody gruntowej, której jakość charakteryzują wskaźniki przedstawione w tabeli 2.

Na wstępie przystąpiono do biologicznego wpracowania złóż filtracyjnych. Pomimo zasypania filtru pierwszego stopnia uaktywnionym złożem filtracyjnym, które na wodociągu poznańskim zapewniało usuwanie do 1,0 gN-NH₄⁺/m³, proces ten trwał około pięciu tygodni. Jak wynika z tabeli 3, w pierwszej serii badań w szóstym tygodniu ekspozycji, pomimo niewielkiego stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie, usuwane z niej było od 1,16 do 1,4 gN-NH₄⁺/m³. Proces ten zachodził głównie w złożu filtru węglowego.

Przyczyną braku aktywności złoża w filtrze pierwszego stopnia było prawdopodobnie odrywanie biologicznie aktywnej warstwy z powierzchni ziaren piasku podczas przeprowadzanych dwa razy na dobę płukań. Tak częste płukania złoża były konieczne ze względu na jego szybką kolmatację wydzielającymi się z wody gazami.

Wprowadzenie w drugiej serii dwustopniowego napowietrzania przyczyniło się do zwiększenia efektywności nitryfikacji. Stężenie azotu amonowego uległo obniżeniu o 1,8÷1,88 gN/m³. Proces nitryfikacji zachodził jednak nadal głównie w złożu filtru węglowego. Godnym zauważenia jest fakt, że w obu seriach sumy ładunków azotu azotynowego i azotanowego nie bilansowały się z ładunkami usuniętego azotu amonowego. Świadczy to o zachodzącym w złożu węglowym procesie denitryfikacji. Równocześnie nastąpiło usunięcie z wody części związków organicznych, czego konsekwencją było obniżenie jej utlenialności o 1,3 gO₂/m³. Efekt ten prawdopodobnie był jednak głównie wynikiem ich adsorpcji na węglu aktywnym.

W trzeciej serii badań, przyjmując, że złoża są już w pełni biologicznie aktywne, zaprzestano napowietrzania wody i w jego miejsce rozpoczęto dawkowanie nadtlenu wodoru. Jego roztwór w postaci perhydrolu wprowadzano do wody surowej przed pierwszym stopniem filtracji. Początkowo zamierzano stosować jego dawki zapewniające po rozłożeniu stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie około 15 gO₂/m³. Okazało się jednak, że szybki rozkład nadtlenu wodoru powodował już po upływie dwóch godzin tak intensywną kolmatację gazową złoża, że prędkość filtracji spadała poniżej 2 m/h. Metodą doświadczalną ustalono, że dawka perhydrolu, zapewniająca stężenie tlenu około 10÷11 gO₂/m³, pozwala na 8÷10-godzinny cykl pracy filtru z prędkością około 6 m/h. Po ustaleniu się warunków pracy filtrów, efektywność usuwania azotu amonowego wzrosła początkowo do 2,01 gN/m³, a następnie osiągnęła 2,45 gN/m³. Ładunek powstającego azotu azotanowego nadal nie bilansował się z usuniętym azotem amonowym, osiągając 30÷38% jego wartości. Godnym zauważenia był także fakt biologicznego uaktywnienia się złoża w filtrze drugiego stopnia, czego wynikiem było usunięcie od 0,14 do 0,31 gN-NH₄⁺/m³. Wskazuje to, że w złożu filtracyjnym, którego ziarna pokryte są związkami żelaza i manganu, proces rozkładu nadtlenu wodoru był na tyle szybki, że nie wpływał on dezaktywując na bakterie nitryfikacyjne zasiedlające dolne partie filtru.

Zmierzając do wykorzystania nadtlenu wodoru tylko do intensyfikacji nitryfikacji zmieniono miejsce jego dawkowania. Podjęto powtórnie napowietrzanie wody przed filtrem pierwszego stopnia, co podczas filtracji miało zapewnić usunięcie z niej związków żelaza oraz przeniesiono punkt dawkowania roztworu nadtlenu wodoru do przewodu przed filtrem węglowym. Eksperyment, którego wyniki przedstawiono jako serię 4 w tabeli 3, trwał tylko jedną dobę. Okazało się bowiem, że rozkład nadtlenu wodoru w złożu granulowanego węgla aktywnego zachodził dość wolno i stwierdzono jego obecność w wodzie po filtrze. Konsekwencją kontaktu całej masy złoża z tym silnym utleniaczem była dezaktywacja bakterii nitryfikujących i brak zmian stężenia azotu amonowego podczas filtracji wody. Po przerwaniu cyklu filtracyjnego przeniesiono miejsce dawkowania roztworu nadtlenu wodoru ponownie przed filtr pierwszego stopnia. Okazało się, że

Tabela 3. Zmiany składu wody podczas filtracji dwustopniowej

Czas pracy tyg. (seria)	NH ₄ ⁺ gN/m ³			NO ₂ ⁻ gN/m ³			NO ₃ ⁻ gN/m ³			O ₂ g/m ³			Utlenialność gO ₂ /m ³			v _f m/h
	Sur.	I°	II°	Sur.	I°	II°	Sur.	I°	II°	Sur.	I°	II°	Sur.	I°	II°	
6 (1)	1,60	0,85	0,44	0,004	—	0,009	0,005	0,001	0,004	5,0	—	0,0	—	—	—	4,7
	1,60	1,60	0,20	0,018	0,055	0,019	0,025	0,228	0,578	—	—	—	—	—	—	4,7
7 (2)	3,80	3,65	2,00	0,036	0,040	0,036	0,010	0,026	0,045	—	—	—	—	—	—	6,2
	4,08	3,91	2,20	0,005	0,005	0,001	0,030	0,100	0,500	3,0	6,2	0,4	2,40	2,30	1,1	7,0
8 (3)	4,11	3,80	2,10	0,006	0,032	0,005	0,500	0,120	0,770	10,8	—	—	—	—	1,5	6,2
	4,04	3,90	1,59	0,003	0,019	0,010	0,060	0,110	0,750	11,5	10,6	—	—	—	—	—
9 (4)	4,30	—	4,25	—	—	0,005	—	—	0,005	3,0	10,5	1,5*	2,26	—	1,5	6,2
	—	3,95	2,15	—	0,040	0,006	—	0,100	0,860	10,8	—	1,0	2,10	—	1,6	6,2

*stwierdzono obecność H₂O₂

dezaktywacja złoża była zjawiskiem odwracalnym i już w następnym cyklu filtracyjnym (seria 4), po jednej dobie bakterie nityfikacyjne zapewniały usunięcie $1,8 \text{ gN-NH}_4^+/\text{m}^3$, przy jednocześnie zmniejszonej efektywności denitryfikacji do około 50% stężenia azotu amonowego. Prawdopodobnie efektem działania nadtlenu wodoru było w tej serii także zmniejszenie aktywności bakterii heterotroficznych utleniających związki organiczne. Okazało się bowiem, że po filtracji utlenialność wody uległa obniżeniu tylko o $0,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$.

Wnioski

♦ Nadtlenek wodoru może być stosowany jako źródło tlenu rozpuszczonego w procesach nityfikacji przebiegających w filtracji dwustopniowej, podczas której w złożu filtru pierwszego stopnia usuwane są z wody związki żelaza i manganu, a w złożu filtru drugiego stopnia zachodzi nityfikacja.

♦ W przypadku, gdy złożo filtru drugiego stopnia stanowi węgiel aktywny, roztwór nadtlenu wodoru należy dawkować przed filtrem pierwszego stopnia, w miejsce aeracji wody. Nie-

dopuszczalne jest dawkowanie go przed złożem węgla aktywowanego, w którym ze względu na powolny rozkład, dezaktywuje on bakterie nityfikacyjne.

LITERATURA

1. A.L. KOWAL: Zanieczyszczenie wód związkami azotowymi. Ochrona Środowiska, 1986, nr 3(29), ss. 3-6.
2. U. RATHSACK: Neue Aspekte der Ammoniumeliminierung durch Filtration. Wasserwirtsch.-Wassertechn., 1988, H. 8, S. 185.
3. J. MAĆKIEWICZ: Badania nad usuwaniem azotu amonowego w procesie filtracji suchej. Mat. konf. „Współczesne problemy gospodarki wodno-ściekowej”, Kołobrzeg 1993. WSI, Koszalin 1993, s. 261-267.
4. B. SHARMA, R.C. AHLERT: Nitrification and nitrogen removal. Water Research, 1977, Vol. 11, No. 10, p. 897-925.
5. 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.

On the Utility of Hydrogen Peroxide in Removing Iron Compounds and Ammonia Nitrogen from Groundwater

The problem of efficient ammonia nitrogen removal pertains to about 10% of the Quarternary water taken in for the needs of municipal supply. Conventional treatment trains comprising aeration and single-stage or two-stage filtration provided insufficient removal efficiencies, so it seemed advisable to investigate the utility of hydrogen peroxide as the oxygen source for nitrification on an activated carbon bed. Model-scale experiments substantiated its usefulness as an oxygen source for the nitrification

process in a two-stage filtration system, with iron and manganese removal at the first stage, and nitrification of ammonia nitrogen at the second stage of the process. It was found that when the second stage involved an activated carbon bed, it was advantageous to replace the aeration process by the application of hydrogen peroxide before passage to the first-stage filter. Addition of hydrogen peroxide prior to passage through the activated carbon bed will deactivate nitrifying bacteria.