

Alina PRUSS

*Instytut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska
Poznań*

USUWANIE ZWIĄZKÓW AZOTU Z WODY W PROCESIE BIOFILTRACJI W PRZYPADKU PODWYŻSZONEJ ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

REMOVAL OF NITROGEN COMPOUNDS BY BIOFILTRATION IN CASE OF HIGH CONTENTS OF ORGANIC MATTER

The study was carried out on physical model of biologically activated GAC filter with WG-12 carbon from GRYF-SKAND Company. The water was prepared from chlorine – free tap water by addition of a standard solution of NH_4Cl and in the second cycle a solution of soya extract also.

Two filtration cycles with filtration rates 5,0 m/h and temperature set to 18°C were carried out and analyzed. Water was sampled at inlet, outlet and cross section of the filter and tested for ammonia nitrogen, nitrite, nitrate, oxygen, pH, alkalinity, COD - KMnO_4 . All those tests were carried out according to Polish Standards. Microbiological activity of bacteria was tested also, by FDA method.

The investigation shown that carbon WG-12 was a good base for growth of microorganism. The analysis of oxygen concentration and bioactivity shown that bacteria exist in the bed. Those bacteria were assimilate ammonia nitrogen from water and removed of organic compounds indicated by changes of COD- KMnO_4 . In the higher part of filter bed ammonia was removed in 100 %, independent to concentration of organic compounds at inlet. Concentration of organic matter decreased due to column depth.

1. Wprowadzenie

Istotny wpływ na efektywność pracy filtrów węglowych mają procesy biochemiczne, zachodzące na powierzchni węgla aktywnego przy udziale mikroorganizmów. Biologicznie aktywne złożo filtracyjne pokrywa błona biologiczna, którą tworzy zespół organizmów powiązanych zależnościami troficznymi. W skład błony biologicznej mogą wchodzić bakterie autotroficzne, bakterie heterotroficzne, grzyby, wiciowce, orzęski i pelzaki. Mikroorganizmy te wykorzystują rozpuszczone w wodzie związki organiczne

jako substraty pokarmowe. Ich usuwanie z wody jest natomiast wynikiem utleniania w procesach oddechowych mikroorganizmów oraz przyrostu biomasy drobnoustrojów. O rozwoju mikroorganizmów w złożu świadczy ubytek tlenu oraz wzrost stężenia dwutlenku węgla [1]. Ilość biodegradowalnych związków organicznych usuniętych z wody jest wprost proporcjonalna do ilości mikroorganizmów zasiedlających złoża węgla. Stwierdzono wyraźną pionową stratyfikację biomasy bakteryjnej, której liczebność i aktywność obniżały się wraz ze wzrostem głębokości złoża [2]. W złożach węglowych zachodzi także proces usuwania azotu amonowego prowadzony w warunkach tlenowych przez nityfikacyjne bakterie autotroficzne. Bakterie heterotroficzne zużywając rozpuszczony węgiel organiczny obecny w filtrowanej wodzie również wbudowują część azotu amonowego w swoją biomasę [3,4,5,6,7].

Z uwagi na obecność w złożu biologicznie aktywnych filtrów węglowych zarówno bakterii nityfikacyjnych jak i bakterii heterotroficznych ciekawym wydaje się przeanalizowanie wpływu stężenia biodegradowalnych substancji organicznych obecnych w filtrowanej wodzie na efektywność usuwania z wody azotu amonowego.

2. Metodyka badań

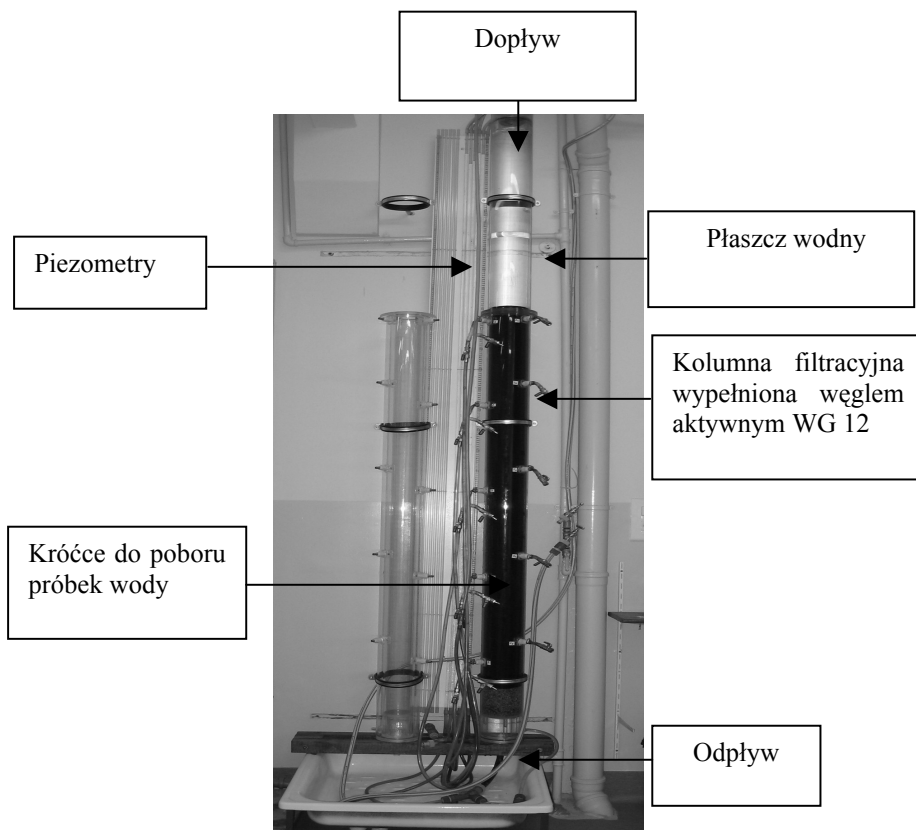
2.1. Opis stanowiska badawczego

Badania przeprowadzono na modelu fizycznym filtru pospiesznego. Kolumnę filtracyjną stanowiła rura z polimetakrylanu metylu o średnicy wewnętrznej 10 cm i wysokości 300 cm, w której na 12 cm żwirowej warstwie podtrzymującej umieszczono 177 cm świeżego formowanego węgla aktywnego WG 12 firmy GRYF – SKAND. Złoża uaktywniono biologicznie. W tym celu zaszczerpiono je bakteriami obecnymi w popłuczynach, które pobrano bezpośrednio po wypłukaniu otwartych filtrów pospiesznych pracujących na Stacji Uzdatniania Wody w Mosinie. W celu zapewnienia stałej temperatury, kolumnę filtracyjną umieszczono w „płaszczu wodnym”. Na kolumnie filtracyjnej umieszczono w odległości 40 cm króćce do poboru próbek wody. W celu wyeliminowania wpływu światła na pracę złoża, filtr zaciemniono.

Filtrowano pozbawioną chloru poznańską wodę wodociągową, która była napowietrzana, podgrzewana do temperatury 18°C, zanieczyszczona azotem amonowym o stężeniu około 2 mg N/L. Dodatkowo, w drugim cyklu filtracyjnym, dawkując do wody roztwór soku sojowego podwyższano zawartość związków organicznych w wodzie dopływającej do filtru. Prędkość filtracji wynosiła 5 m/h, co odpowiadało około 21 minutowemu czasowi kontaktu.

Przeprowadzono 2 cykle filtracyjne różniące się zawartością związków organicznych w wodzie dopływającej do filtru. Próbkę wody pobierano w odstępach kilkudobowych w przekroju pionowym złoża filtracyjnego. W próbkach wody oznaczano: stężenie azotu mineralnego, tlenu rozpuszczonego, pH, zasadowość, CHZT (KMnO₄) oraz aktywność mikrobiologiczną przy użyciu testu esteraz [8,9,10,11].

Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Stanowisko badawcze

Fig. 1. Investigation model

3. Wyniki badań

Na rys. 2 i 3 przedstawiono zmiany stężeń azotu amonowego w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w analizowanych dwóch cyklach filtracyjnych. W obu cyklach azot amonowy był usuwany praktycznie ze 100 % efektywnością w górnej 50 cm warstwie węgla aktywnego. Niewątpliwie było to wynikiem zachodzącego w złożu procesu nityfikacji oraz asymilacji części azotu amonowego przez bakterie nityfikacyjne i bakterie heterotroficzne, które rozwinęły się w złożu [12,13,14,15]. O zachodzącym procesie nityfikacji świadczyły powstające azotany, co obrazują odpowiednio rysunki nr 4 i 5.

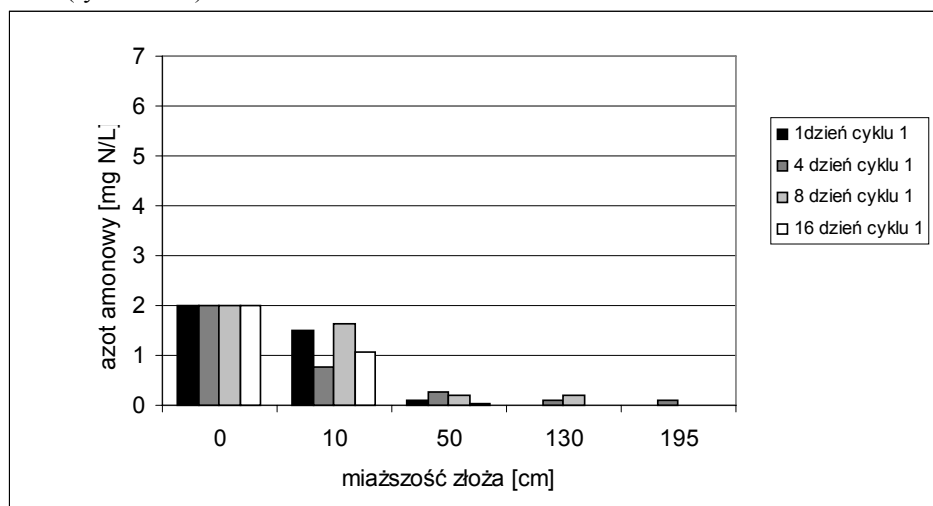
Wyższe stężenia powstałego azotu azotanowego zaobserwowano w cyklu 2, który charakteryzował się wyższym stężeniem biodegradowalnych związków organicznych dopływających do filtru. W cyklu tym, praktycznie już od 1 dnia cyklu w znaczących stężeniach powstawał azot azotanowy (rys. 5). W cyklu 1 podwyższone stężenia azotu

azotanowego zaobserwowano dopiero od 8 dnia pracy filtru, co sugeruje, że na początku pracy filtru azot amonowy był głównie asymilowany przez bakterie nityfikacyjne i bakterie heterotroficzne, które zaczynały tworzyć błonę biologiczną (rys. 4).

O zachodzących w złożu węgla aktywnego procesach biologicznych świadczył ubytek tlenu rozpuszczonego w wodzie (rys. 6 i 7) jak również odnotowana aktywność mikrobiologiczna (rys. 10 i 11). W cyklu 1 obniżenie stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie zaobserwowano w całym przekroju pionowym filtru, z tym, że jego największy pobór miał miejsce w górnych 50 cm złoża. W przypadku cyklu 2 duży ubytek tlenu w całym przekroju pionowym filtru zaobserwowano dopiero od 5 dnia trwania cyklu.

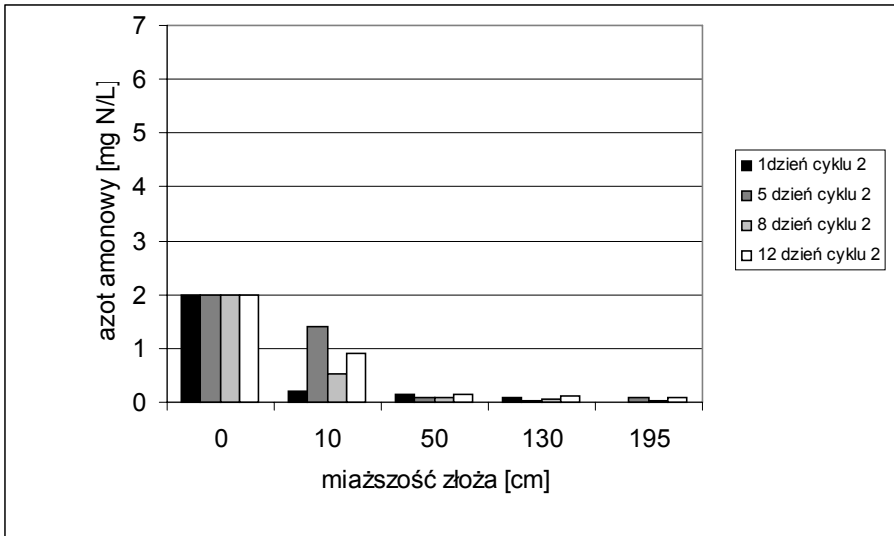
Obniżenie ChZT (KMnO_4) w cyklu 1 przebiega głównie w dolnych partiach złoża, miąższość warstwy 50 – 130 cm (rys. 8). Natomiast w cyklu 2, w którym w wodzie dopływającej do filtru było więcej biodegradowalnych substancji organicznych ich eliminacji była widoczna głównie w górnej 50 cm warstwie złoża (rys. 9). Równoczesne niskie zużycie tlenu w pierwszych dniach tego cyklu sugeruje, że na początku substancje organiczne obecne w filtrowanej wodzie były sorbowane. Potwierdza to test Emberhardt'a, Madsen'a i Sontheimer'a (EMS) [16], którego wyniki przedstawiono w tabeli 1.

W obu cyklach od samego początku procesu filtracji obserwowano aktywność mikrobiologiczną, która świadczyła o obecności żywych organizmów heterotroficznych w złożu (rys. 10 i 11).



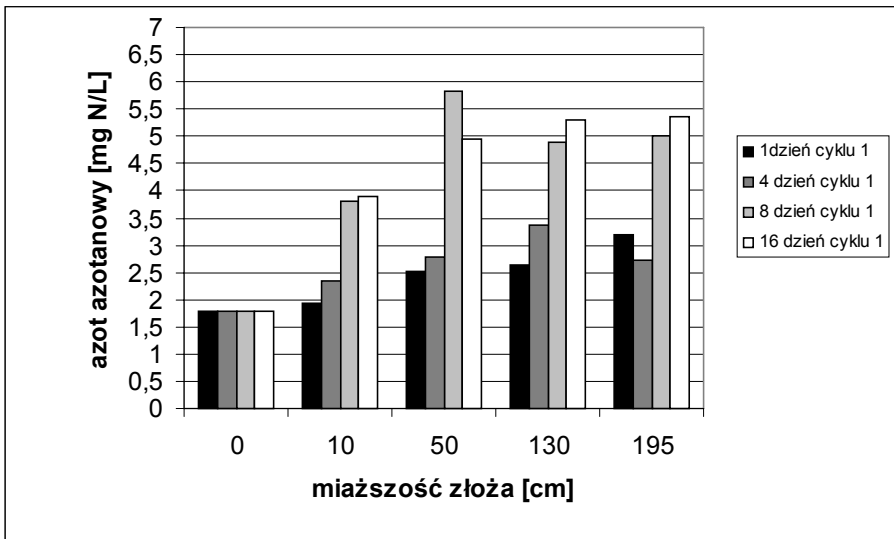
Rys.2. Zmiany stężenia azotu amonowego w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 1.

Fig. 2. Change of ammonium concentration in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 1.



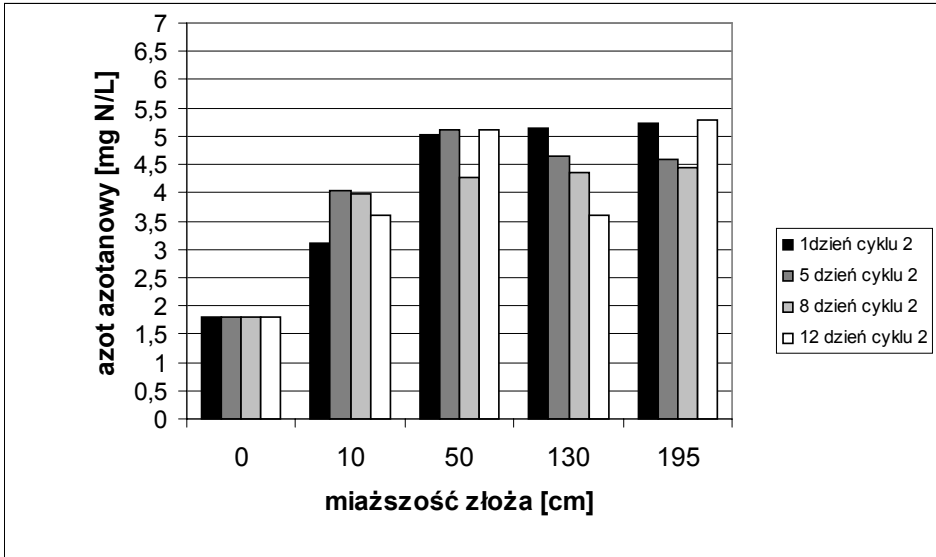
Rys. 3. Zmiany stężenia azotu amonowego w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 2.

Fig. 3. Change of ammonium concentration in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 2.



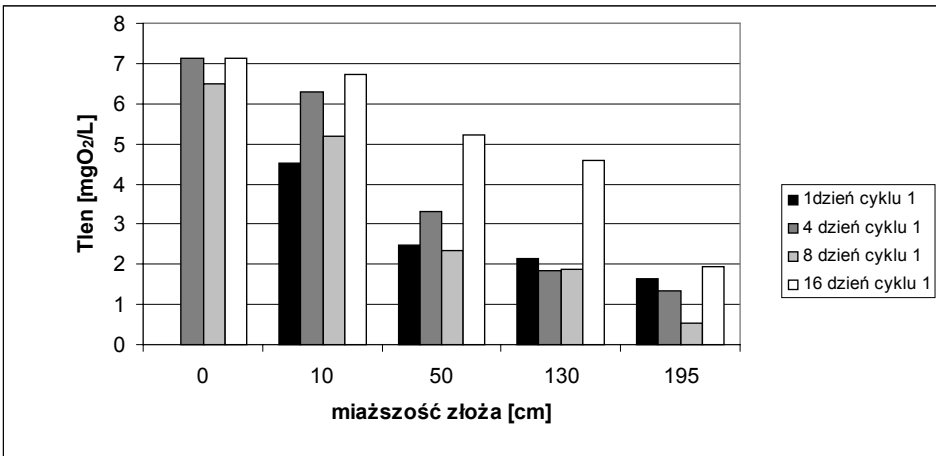
Rys. 4. Zmiany stężenia azotu azotanowego w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 1.

Fig. 4. Change of nitrate concentration in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 1.



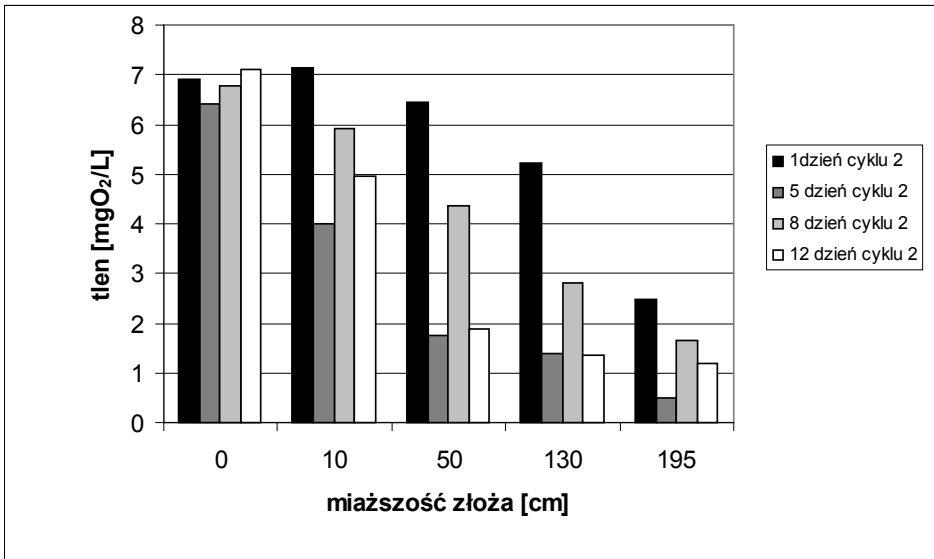
Rys.5. Zmiany stężenia azotu azotanowego w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 2.

Fig. 5. Change of nitrate concentration in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 2.



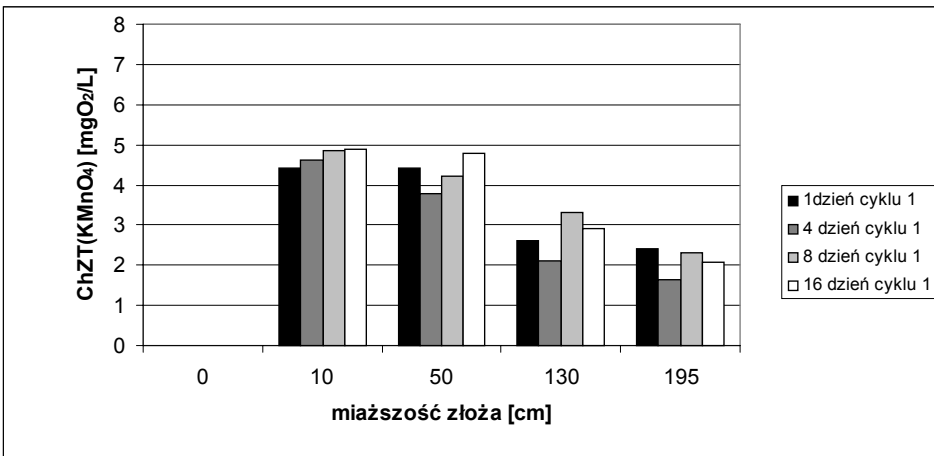
Rys.6. Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 1.

Fig. 6. Change of oxygen concentration in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 1.



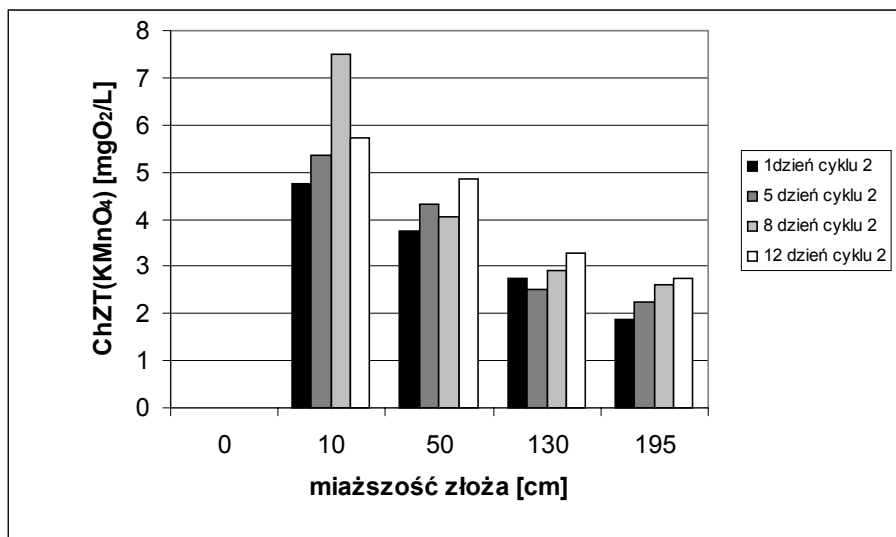
Rys.7. Zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 2.

Fig. 7. Change of oxygen concentration in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 2.



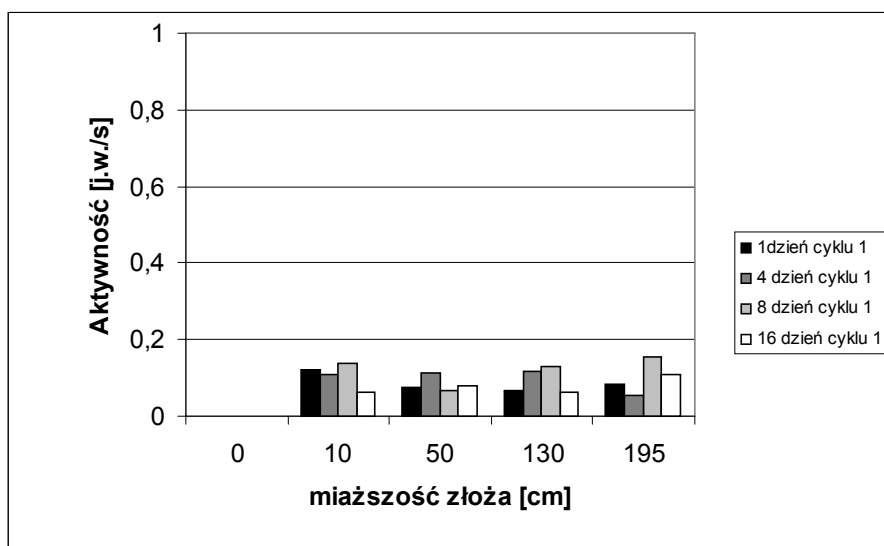
Rys.8. Zmiany CHZT- KMnO4 w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 1.

Fig. 8. Change of COD- KMnO4 in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 1.



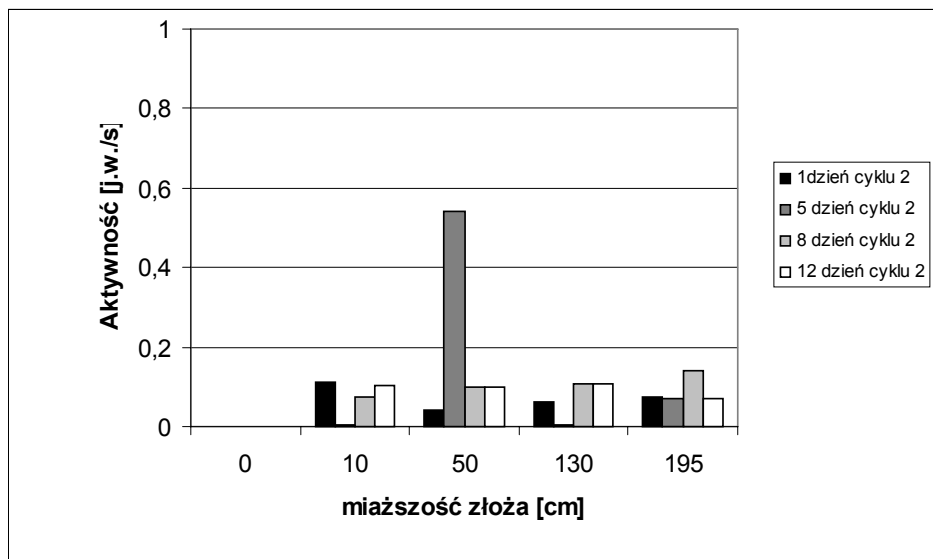
Rys.9. Zmiany CHZT- KMnO₄ w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 2.

Fig. 9. Change of COD- KMnO₄ in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 2.



Rys.10. Zmiany aktywności mikrobiologicznej w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 1.

Fig. 10. Change of metabolic activity in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 1.



Rys.11. Zmiany aktywności mikrobiologicznej w przekroju pionowym złoża filtracyjnego w cyklu 2.

Fig. 11. Change of metabolic activity in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 2.

Ocenę rozwoju aktywności biologicznej w złożach węglowych przybliża test Emberhardt’a, Madsen’a i Sontheimer’a (EMS), który opiera się na obserwacji ubytku substancji organicznych wyrażonych jako ChZT względem ubytku tlenu rozpuszczonego w wodzie odpływającej ze złoża [16]. Wyniki tego testu przedstawiono w tabeli nr 1. W tabeli pogrubiono wyniki świadczące o dominacji procesu adsorpcji. Uzyskane wyniki wskazują, iż w cyklu 1 proces adsorpcji dominował na głębokości poniżej 50 cm, powyżej tej głębokości dominującym procesem była biodegradacja. Natomiast w cyklu 2, w którym woda dopływająca do filtru charakteryzowała się wyższą zawartością łatwo przyswajalnych substancji organicznych, proces biodegradacji dominował, w zależności od czasu filtracji, raz w górnych innym razem w dolnych partiach złoża.

Tab. 1. Wyniki testu Emberhardt’a, Madsen’a i Sontheimer’a (EMS) w przekroju pionowym złoża – cykl 1 i 2.

Tab. 1. Change of Emberhardt’a, Madsen’a i Sontheimer’a tests (EMS) in the vertical section of the filter bed - filtration cycle 1 and 2.

Cykl	EMS	
Cykl 1	Miaższność złoża	Miaższność złoża

	10 - 50 cm	50 - 130 cm
Cykl 1		
1 dzień	0,00	5,59
4 dzień	0,28	1,15
8 dzień	0,23	1,91
16 dzień	0,07	2,94
Cykl 2		
1 dzień	1,39	0,82
5 dzień	0,46	5,20
8 dzień	2,20	0,74
12 dzień	0,29	2,89

EMS > 1 dominującym procesem jest adsorpcja
 EMS < 1 dominującym procesem jest biodegradacja

4. Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły wcześniej wyrażany pogląd, iż węgiel aktywny WG-12 stanowi dobre podłoże do rozwoju mikroorganizmów. Świadczyło o tym obniżenie stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie, zachodzący proces nityfikacji i asymilacji części azotu amonowego z wody, jak również proces biodegradacji części związków organicznych dopływających wraz z filtrowaną wodą. Oznaczona aktywność mikrobiologiczna potwierdziła obecność mikroorganizmów heterotroficznych w całym przekroju pionowym filtru.

Azot amonowy obecny w filtrowanej wodzie w stężeniu około 2 mg N/dm³ był usuwany prawie ze 100 % efektywnością, niezależnie od stężenia biodegradowalnych substancji organicznych, głównie w górnej 50 cm warstwie filtru. Substancje organiczne były natomiast eliminowane w całym przekroju pionowym złoża.

Badania potwierdziły zachodzące w złożu węgla WG-12 procesy adsorpcji i biodegradacji związków organicznych. Wzajemna korelacja tych dwóch procesów, podczas równoczesnego usuwania związków azotu z wody, zależała od głębokości złoża oraz stężenia związków organicznych w wodzie dopływającej do filtru.

Podziękowania

Autorka chciałaby podziękować Paniom mgr inż. Annie Misiak oraz mgr inż. Agnieszce Woźniak za wykonanie analiz oraz firmie GRYF-SKAND Zakład Produkcji Węgla Aktywnych w Hajnówce za bezpłatne udostępnienie użytego do badań formowanego węgla aktywnego WG 12.

Bibliografia

- [1] Sozański M.M., Sozańska Z., Sobczyński T.: Usuwanie mikrozanieczyszczeń w biologicznie aktywnych filtrach węglowych w warunkach podwyższonego zasolenia wody. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 3 (50), s. 57-60
- [2] Falkus B., Handzik A., Kajas E.: Liczebność mikroorganizmów zasiedlających złoża filtrów w ZPW „Dziewkowice”. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 2 (73), s. 29-33
- [3] Lipponen M.T.T., Pertti J., Martikainen P.J., Ritva E., Vasara R.E., Servomaa K., Outi Zachevska O., Kontroa M.H. Occurrence of nitrifiers and diversity of ammonia-oxidizing bacteria in developing drinking water biofilms. *Water Research*, 2004, Vol. 38, pp. 4424-4434
- [4] Summerfelt S., Sharrer M.J. Design implication of carbon dioxide production within biofilters contained in recirculating salmonid culture systems. *Aquacultural Engineering*. 2004, vol. 32, pp 171 – 182
- [5] Summerfelt S., Sharrer M.J. Design implication of carbon dioxide production within biofilters contained in recirculating salmonid culture systems. *Aquacultural Engineering*. 2004, vol. 32, pp 171 – 182
- [6] Ebeling J.M., Timmons M.B., Bisogni J.J Engineering analysis of the stoichiometry of photoautotrophic, autotrophic, and heterotrophic removal of ammonia-nitrogen in aquaculture systems. *Aquaculture* 2006, vol. 257, pp 346-358
- [7] Pruss A., Błażejowski M.: The influence of velocity gradient on removal of ammonia nitrogen from water. // *Environmental engineering: proceedings of the second national congress of environmental engineering*, Lublin, Poland, / ed by. Lucjan Pawłowski, Marzenna Dudzińska and Artur Pawłowski. – London: Taylor & Francis Group, 2007. s. 159-164
- [8] Pruss A.: Bakterie heterotroficzne podczas usuwania z wody azotu amonowego. // XIX Krajowa, VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Zakopane 18-21 czerwca 2006 r., s. 693-703
- [9] Kijowska E., Leszczyńska M., Sozański M.M: Testy aktywności metabolicznej w badaniach biodegradacji materii organicznej w złożach biologicznie aktywnych filtrów węglowych. IV Międzynarodowa Konferencja „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”. Kraków 2000, s. 477-488
- [10] Grabowski J., Leszczyńska M: Zastosowanie dwuoctanu fluoresceiny do oznaczania biomasy mikroorganizmów. IV Konferencja Naukowo – Techniczna Wydziału Budownictwa Lądowego, Poznań 1985, s. 97 – 103
- [11] Kijowska E., Leszczyńska M., Sozański M.M. (2001) Metabolic activity test in investigation of biodegradation in biological filters. *Wat.Sci.Tech.* 1(2), 151-158
- [12] Leszczyńska M., Oleszkiewicz J.A. (1996) Application of the fluoresceine hydrolysis as an acute toxicity test. *Envir. Technol.* 17, 79 - 85
- [13] Bouwer Edward J., Crowe Patricia B. Biological Processes in Drinking Water Treatment // *Journal AWWA* vol.80, no.9, 1988

- [14] Liu Y., Capdeville B. 1996. Specific activity of nitrifying biofilm in water nitrification process. *Wat. Res.* Vol. 30 no. 7, pp. 1645-1650
- [15] Olańczuk-Neyman K.: Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001
- [16] Perchuc M.: Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych na biologicznie aktywne filtry węglowe. II Konferencja Naukowo – Techniczna „Uzdatnianie wód podziemnych – badanie, projektowanie, eksploatacja. Warszawa 1997, str.122- 129