

Dorota PAPCIAK, Alicja PUSZKAREWICZ,
Jadwiga KALETA

Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód
Politechnika Rzeszowska

PORÓWNANIE SKUTECZNOŚCI USUWANIA MANGANU(II) I AZOTU AMONOWEGO W PROCESIE BIOFILTRACJI NA ZŁOŻACH CHEMICZNIE AKTYWNYCH

COMPARISON OF REMOVAL EFFICIENCY OF MANGANESE (II) AND AMMONIUM NITROGEN IN THE BIOFILTRATION PROCESS ON THE CHEMICALLY ACTIVE BEDS

The evaluation of removal ammonium and manganese efficiency from water in chalcedonite, Pyrolox and Greensand (MZ-10) beds is presented in this paper. The study were carried out on model mixtures prepared on the basis of tap water enriched with manganese and ammonium nitrogen. Mn(II) and NH_4^+ ions were removed in the filtration process through the use of different mechanisms: manganese - by catalytic oxidation, ammonium nitrogen - by nitrification.

It was stated that the biofiltration in chalcedonite beds is not an effective process for removing manganese ions. It was observed that increasing of the efficiency of ammonium ions removal in the biofiltration process involves increase the value of manganese ions concentration in the water treated. Therefore the use of catalytic filtration beds as a fill of biofilter was proposed. Using both the Pyrolox and MZ-10 were not obtained parameters of the water which should correspond to the drinking water. Water treated in Pyrolox bed was contained oversize manganese and nitrite content, whereas in MZ-10 bed the amount of ammonium and nitrite was inadmissible.

The mass balance of nitrogen compounds and oxygen consumption shows the complexity of both processes. Real oxygen consumption was significantly lower than it appeared from stoichiometric calculations, and it suggests that the removal of ammonia nitrogen in the investigated beds can occur not only in the process of nitrification.

Removal of ammonia nitrogen and manganese from water are competitive processes. The presence of manganese effects on the process of nitrification and therefore ammonia nitrogen removal efficiency. On the other hand the nitrification may interfere with the effectivity manganese removal in the ripening of nitrifying beds.

1. Wprowadzenie

Wody podziemne stanowią obecnie ok. 66% ogólnej ilości wody w Polsce wykorzystywanej na cele wodociągowe [1]. Wg Wichrowskiej i innych [2] ok. 50% użytkowników, korzystających z wodociągów pobierających wodę z ujęć wód podziemnych narażona jest na ponadnormatywną zawartość żelaza i manganu. Technologia ich oczyszczania nie jest tak skomplikowana jak wód powierzchniowych jednak proces ten komplikuje się gdy w wodzie oprócz żelaza (które z reguły dają się łatwo usunąć w tradycyjnym układzie napowietrzania i filtracji) występują również inne domieszki takie jak mangan(II) i azot amonowy. Najczęściej stosowaną technologią oczyszczania wód z ponadnormatywną zawartością żelaza, manganu i azotu amonowego jest technologia oparta na dwustopniowej filtracji. Po usunięciu żelaza w I stopniu filtracji czasami bywa konieczne zastosowanie złóż filtracyjnych posiadających zdolność katalitycznego utleniania manganu takich jak: Braunsztyn, Metallex, Piroluzyt, Defeman, Greensand (MZ-10), Birm, MTM. Proces odmanganiania jest utrudniony w przypadku gdy występuje znaczna dysproporcja pomiędzy stężeniem jonów Mn(II) i NH_4^+ [3].

Obecność jonów amonowych ogranicza efektywność procesu odmanganiania dlatego proces uzdatniania wody o podwyższonej zawartości manganu i azotu amonowego opiera się na zróżnicowaniu mechanizmów i zastosowaniu biologicznej nityfikacji jako głównego procesu usuwającego azot amonowy [4,5]. Nityfikacja należy do wysokoefektywnych procesów oczyszczania, jednak zależy od wielu czynników m.in. od składu chemicznego wody poddawanej biofiltracji[6]. Wiadomo już, że azot amonowy może wpływać na efektywność procesu odmanganiania, jak również obecność żelaza w uzdatnianej wodzie może przyczyniać się do zwiększenia skuteczności usuwania azotu amonowego. Potwierdzają to badania przeprowadzone przez zespół Woolthorna [7] oraz przez Papciak i innych [8]. Pozostaje jednak pytanie, czy obecność manganu wpływa na skuteczność usuwania azotu amonowego i przebieg procesu nityfikacji. Celem badań było znalezienie odpowiedzi na to pytanie.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej z zastosowaniem biofiltrów wypełnionych:

1. modyfikowanym termicznie chalcedonitem, wstępnie uaktywnionym 0,3% roztworem manganianu(VII) potasu,
2. złożem braunsztynowym znanym pod nazwą handlową Pyrolox,
3. rudą manganową MZ-10, znaną jako zielony piasek wstępnie uaktywnioną 0,3% roztworem manganianu(VII) potasu.

Biofiltrację prowadzono w kierunku od dołu do góry z prędkością 1,5 – 2,0 m/h i czasem kontaktu 20-30 minut. Woda kierowana na biofiltry była preparowana na bazie wody wodociągowej i wzbogacona w azot amonowy w postaci NH_4Cl w ilości 2,0 - 3,0 mg/dm^3 , mangan - w postaci MnCl_2 w ilości 1 mg/dm^3 oraz biopreparat zawierający bakterie nityfikacyjne.

3. Omówienie i dyskusja wyników badań

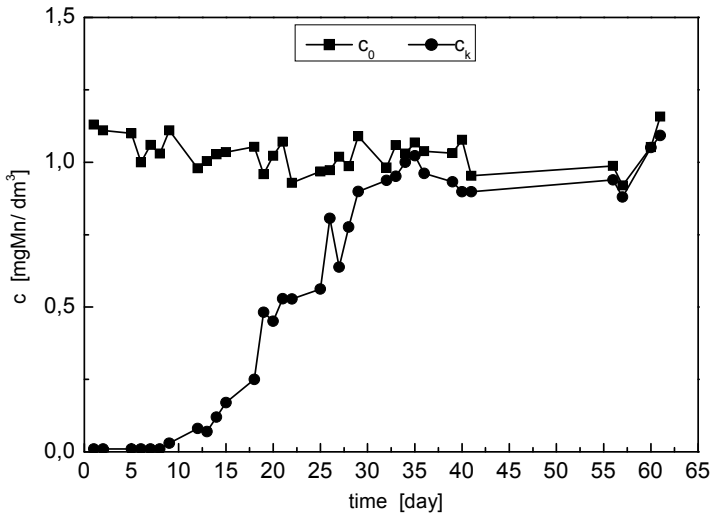
Usuwanie manganu z wody na złożu chalcedonitowym było skuteczne tylko na początku pracy złoża. W pierwszych dwóch dobach efektywność procesu była prawie stuprocentowa. Następnie stopniowo malała, a od około 30 doby złożo pod względem usuwania jonów manganu było nieskuteczne i wartości tego parametru w filtracji były zaledwie o 5% niższe od ich zawartości w wodzie dopływającej do biofiltru (Rys.1). Obniżenie zawartości jonów amonowych w wodzie po procesie biofiltracji zaobserwowano dopiero w 13 dobie pracy złoża, ale wartość dopuszczalną osiągnięto dopiero w dobie 64 (Rys.2). Większą skuteczność usuwania azotu amonowego można było zaobserwować w złożu, na które kierowana była woda zanieczyszczona tylko azotem amonowym. Badania przeprowadzone przez Papciak i innych [9] dowiodły, że usuwanie azotu amonowego rozpoczęło się w dwukrotnie krótszym czasie niż w przypadku wody zawierającej mangan, a jego dopuszczalną zawartość w wodzie oczyszczonej osiągnięto już w 17 dobie trwania eksperymentu [9]. Ilości usuwanego azotu amonowego z wody nie zawierającej manganu były wyższe niż ilości azotu amonowego usuwanego z wody zawierającej mangan.

Ze względu na niewystarczającą skuteczność usuwania manganu na złożu chalcedonitowym proces biofiltracji prowadzono również na złożach katalitycznych przeznaczonych głównie do odmanganiania wody. Uzyskane wyniki badań wskazywały na większą skuteczność i stabilność procesu odmanganiania na złożu MZ-10. Już od 5 doby eksperymentu złożo skutecznie obniżało zawartość manganu do wartości normatywnej ($0,05 \text{ mg Mn/dm}^3$) i utrzymywało tą skuteczność do końca eksperymentu (Rys.3). W przypadku złoża Pyrolox usuwanie manganu było wystarczające tylko do 17 doby. Od 18-53 doby zawartość manganu wahała się w przedziale od $0,07 - 0,24 \text{ mg Mn/dm}^3$ po czym ponownie odnotowano stężenia oscylujące wokół wartości normatywnej $0,05 \text{ mg Mn/dm}^3$.

Porównując zmiany stężeń manganu do zmian zawartości azotu amonowego w wodzie po procesie biofiltracji zauważono, że w pierwszych dobach pracy złożo skuteczność usuwania azotu amonowego była bardzo wysoka co spowodowane było właściwościami katalitycznymi i sorpcyjnymi badanych złożo (Rys.4). W miarę wyczerpywania się tych zdolności w wodzie po biofiltracji następował wzrost stężenia azotu amonowego i dopiero po ukształtowaniu się biofilmu nityfikacyjnego ponownie obserwowano obniżenie stężenia azotu amonowego w wodzie oczyszczonej (Rys.4).

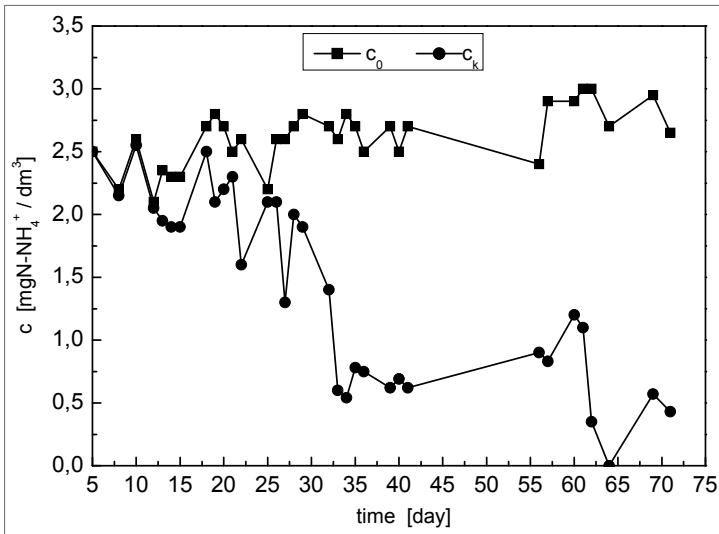
Wzrost efektywności usuwania azotu amonowego w procesie biofiltracji nastąpił wówczas, gdy zmalała skuteczność usuwania manganu (Rys.4).

Najszybciej wartości normatywne $0,39 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$ osiągnięto w przypadku chalcedonitu (22 doba), następnie Pyroloxu (53 doba) i 55 doby MZ-10. W przypadku złoża MZ-10 stężenie azotu w wodzie po uzdatnieniu osiągnęło najmniejsze wartości po 55 dobach pracy złożo, ale przekraczało wartości dopuszczalne dla wody przeznaczonej do spożycia i oscylowało w przedziale $0,5-0,7 \text{ mg N/dm}^3$ (Rys.5). We wszystkich analizowanych przypadkach odnotowano wzrost zawartości jonów azotanowych(III), co świadczyło o rozpoczynającym się procesie nityfikacji. Wraz ze wzrostem azotanów(III) malała skuteczność usuwania manganu co może wskazywać, że proces nityfikacji może zakłócać skuteczność odmanganiania w okresie wpracowywania złożo nityfikacyjnych (Rys.6,7).



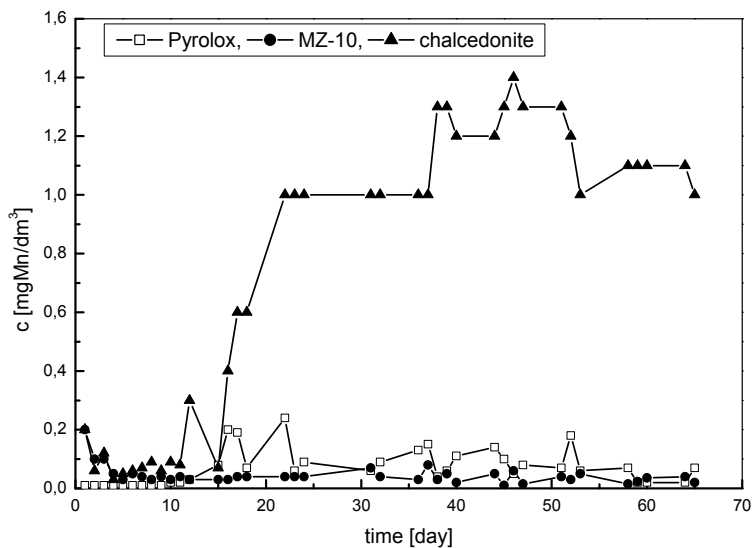
Rys.1. Zmiany zawartości manganu w procesie biofiltracji na złożu chalcedonitowym

Fig.1. Comparison of changes manganese concentration in raw water (c_0) and treated (c_x) in chalcedonite bed



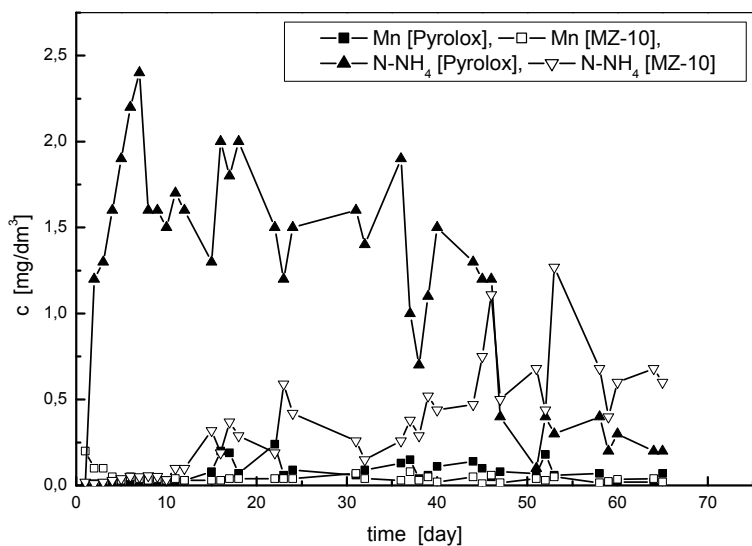
Rys.2. Zmiany zawartości azotu amonowego w procesie biofiltracji na złożu chalcedonitowym

Fig.2. Comparison of changes ammonium nitrogen concentration in raw water (c_0) and treated (c_x) in chalcedonite bed



Rys. 3. Porównanie skuteczności usuwania manganu

Fig. 3. Comparison of manganese removal effectivity



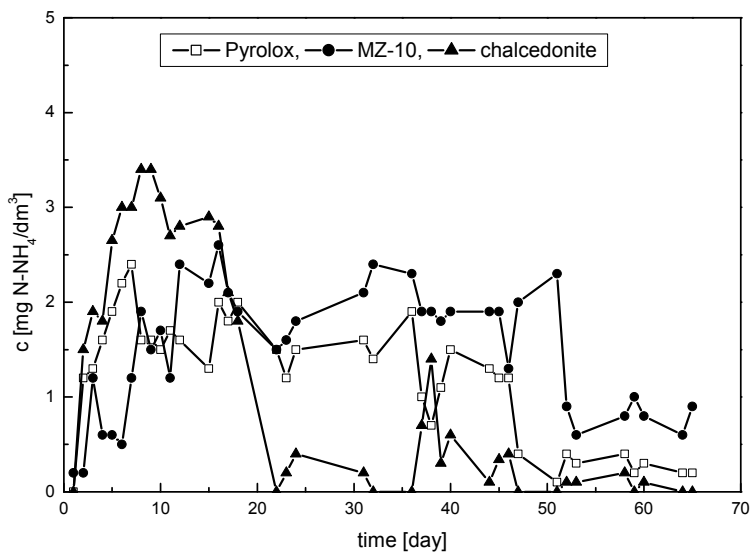
Rys. 4. Porównanie skuteczności usuwania manganu i azotu amonowego

Fig. 4. Comparison of manganese and ammonium nitrogen removal effectivity on Pyrolox and Greensand (MZ-10) beds

Istnieje hipoteza, że azotany(III) powstałe w pierwszym etapie procesu nityfikacji powodują redukcję ditlenku manganu same zaś ulegają chemicznemu utlenieniu do azotanów(V) [6]. Warstwa tlenków manganu wchodzących w skład materiału wypełniającego biofiltr posiada właściwości sorpcyjne i autokatalityczne w stosunku do jonów manganu(II). Ich redukcja mogła spowodować obniżenie skuteczności usuwania manganu. Stwierdzono, że znaczącą rolę w procesie formowania katalitycznej warstwy tlenków manganu mogą odgrywać mikroorganizmy. Dowiedziono również, że usuwanie manganu z wody jest wynikiem nie tylko zachodzenia procesów fizyko-chemicznych, ale również udziału bakterii utleniających mangan. [10] Inne źródła podają, że mikroorganizmy mogą odgrywać znaczącą rolę w procesie formowania katalitycznej warstwy tlenków manganu, ale po zakończeniu kształtowania tej warstwy, bakterie utleniające mangan nie wpływają na skuteczność usuwania manganu z wody [11]. Niewielkie zmiany stężenia azotanów i zmniejszona skuteczność usuwania manganu wskazują na opóźnienie procesu nityfikacji z powodu reakcji azotynów z ditlenkiem manganu.

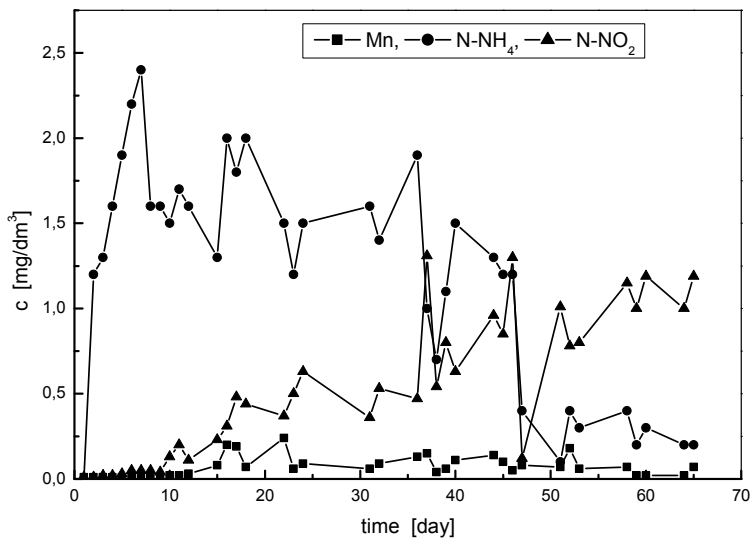
W przypadku chalcedonitu zaobserwowano charakterystyczne obniżenie stężenia azotanów(III), prowadzące do wzrostu stężenia azotanów(V) co potwierdzało II fazę procesu nityfikacji. Rozpoczęcie II fazy procesu nastąpiło: w 56 dobie pracy złoża. W porównaniu do złoża chalcedonitowego usuwającego tylko azot amonowy II etap nityfikacji odnotowano już w 36 dobie [9]. W wodzie zawierającej jony manganu po procesie biofiltracji często zamiast wzrostu, odnotowywano obniżenie zawartości jonów NO_3^- . Jeżeli już taki wzrost wystąpił to był nieznaczny i mniejszy od zawartości azotanów(V) w wodzie bez manganu [9]. W wodzie poddawanej biofiltracji na złożach Pyrolox i MZ-10 zaobserwowano duże wahania w ilości azotanów(V) i towarzyszący im niewielki wzrost po biofiltracji, co świadczyło o trudnościach z wpracowaniem złoża nityfikacyjnych (Rys. 8).

Analizując ilość usuniętego azotu amonowego i zmian zawartości tlenu w wodzie po biofiltracji stwierdzono, że rzeczywista ilość tlenu przypadająca na usunięcie 1mg azotu amonowego różniła się od wartości wynikającej z obliczeń stechiometrycznych. Zawartość tlenu w wodzie dopływającej do biofiltrów wahała się od 7,2-10,5 mgO_2/dm^3 . Stężenie tlenu w wodzie po procesie biofiltracji ulegało obniżeniu o 0,7-3,5 mgO_2/dm^3 i nie było stechiometryczne do ilości usuniętego azotu amonowego. Rzeczywiste zużycie tlenu na każdy mg N usunięty w procesie biofiltracji wynosiło: od 1-2 mgO_2/mgN . W każdym z badanych przypadków, rzeczywiste zużycie tlenu było ok. dwa razy mniejsze od teoretycznego: i sporadycznie przekraczało 2 mgO_2 na każdy usunięty w procesie biofiltracji mg N. Dla porównania w procesie biofiltracji w złożu piaskowym o przepływie grawitacyjnym zużycie tlenu na każdy 1 g usuwanego azotu amonowego wynosiło od 50 –150% teoretycznego zapotrzebowania na tlen [12]. Tak duże zużycie tlenu tłumaczono biodegradacją martwej substancji organicznej nagromadzonej w złożu. W omawianym przypadku zastosowano przepływ odwrotny do grawitacyjnego, co sprzyjało naturalnej regulacji grubości biofilmu i powodowało sukcesywne usuwanie z biofiltru martwej materii organicznej, a w konsekwencji ograniczenie konsumpcji tlenu.



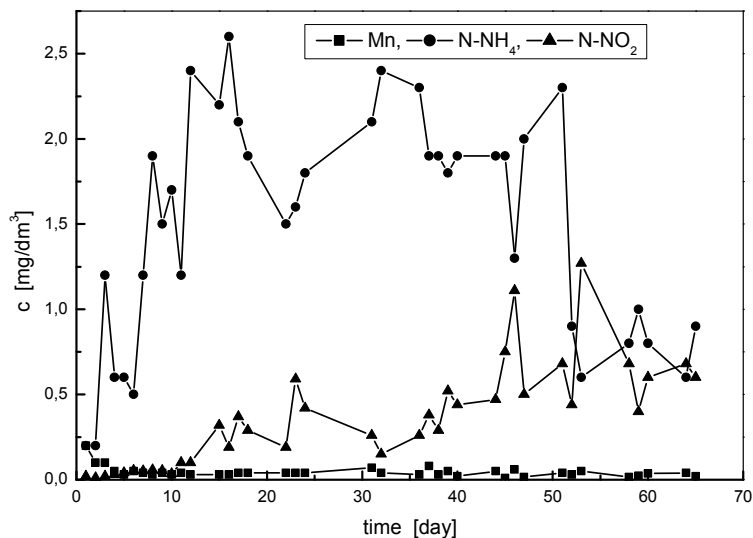
Rys 5. Porównanie skuteczności usuwania azotu amonowego na badanych złożach

Fig. 5. Comparison of ammonium nitrogen removal effectivity on investigated beds



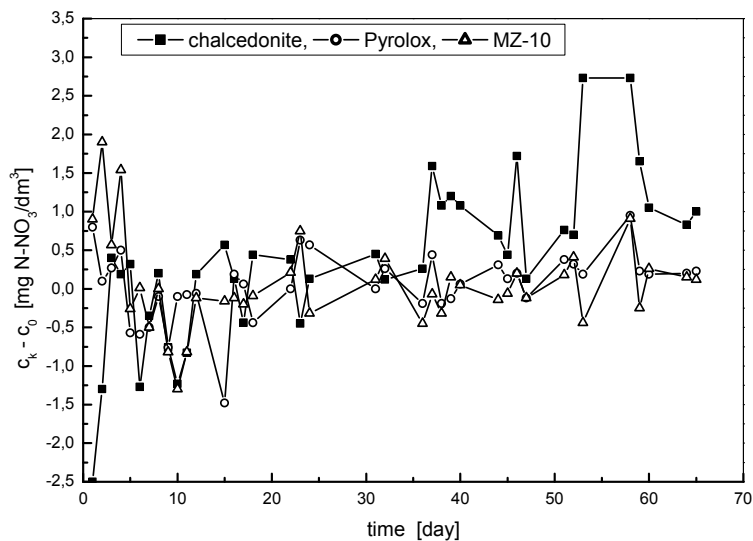
Rys 6. Przebieg procesu biofiltracji na złożu Pyrolox

Fig. 6. Biofiltration process on Pyrolox



Rys. 7. Przebieg procesu biofiltracji na żożu MZ-10

Fig. 7. Biofiltration process on Greensand (MZ-10)



Rys. 8. Zmiany stężenia azotanów w procesie biofiltracji na badanych żożach

Fig. 8. Changes of nitrates concentration during biofiltration process on investigated beds

Zjawisko niestechiometrycznego zużycia tlenu mogło być spowodowane usuwaniem azotu amonowego na drodze innej niż nityfikacja. Jedną z nich jest proces asymilacji azotu przez komórki mikroorganizmów tworzących biofilm, które wbudowują część azotu amonowego w swoją biomasę wykorzystując obecny w wodzie dwutlenek węgla. Błażejewski i Prus podają, że udziały procesu asymilacji zależą od prędkości filtracji (im mniejsza prędkość tym większy udział procesu asymilacji) [13].

Innym mechanizmem usuwania azotu amonowego mogło być połączenie skróconej nityfikacji i Anammoxu [14]. Hipoteza ta wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań.

4. Wnioski

Obecność manganu w wodzie poddawanej procesowi biofiltracji miała wpływ na przebieg procesu nityfikacji i skuteczność usuwania azotu amonowego.

Mangan nie wpływał korzystnie na aktywność bakterii nityfikacyjnych, wydłużał czas kształtowania biofilmu i opóźniał rozpoczęcie drugiej fazy procesu nityfikacji.

Na jakość wody po procesie biofiltracji miały wpływ właściwości wypełnień biofiltrów i sposób ich przygotowania:

- woda uzdatniona na złożu Pyrolox charakteryzowała się ponadnormatywną zawartością manganu i azotanów(III);
- woda uzdatniona na złożu MZ-10 charakteryzowała się ponadnormatywną zawartością azotu amonowego i azotanów(III);
- woda uzdatniona na złożu chalcedonitowym nie spełniała wymagań pod względem zawartości manganu.

Rzeczywiste zużycie tlenu sporadycznie przekraczało 2 mgO₂ na każdy mg azotu usunięty w procesie biofiltracji było mniejsze od teoretycznego zużycia niezależnie od rodzaju wypełnienia biofiltru.

Przyczyną niestechiometrycznego zużycia tlenu mogło być usuwanie azotu amonowego na drodze innej niż nityfikacja.

Bibliografia

- [1] Witczak S., Wody podziemne jako bezpieczne źródło wody pitnej- problemy implementacji dyrektyw Unii Europejskiej dotyczących ochrony wód podziemnych. VI Międzynarodowa Konferencja : *Water Supply and Water Quality*, t.1 s.203-222, Poznań, 2004
- [2] Wichrowska B., Kozłowski J., Ranke-Rybicka B.: Zmiana oceny jakości wody do picia w świetle poprzednio i obecnie obowiązujących przepisów. *Ochrona Środowiska* 1, s. 13-16, 2002
- [3] Bray R. Olańczuk-Neyman K., Oczyszczanie wody podziemnej o podwyższonym stężeniu manganu i azotu amonowego z wykorzystaniem aktywnych złóż filtracyjnych. V Międzynarodowa Konferencja: *Water Supply and Water Quality*, t.1 s. 627-638, Poznań-Gdańsk, 2002

- [4] Nowak R., Anielak A.M., Filtracyjne złoża stosowane do odmanganiania wody. *Szkola Jakości Wody*, Ustronie Morskie 1998, s. 311-3325
- [5] Biłozor S. Ilecki W., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J., Jednoczesne usuwanie związków manganu i azotu amonowego z wody na złożu piroluzytowym. *Ochrona Środowiska* 4(59) 1995.
- [6] Łomotowski J., Haliniak J, Usuwanie azotu amonowego z wody na filtrach biologicznie aktywnych, *Ochrona Środowiska* 3(66), 15-17,1997
- [7] Woolthorn A., Temminghoff E.J.M., Van Riemsdijk W., Effect of synthetic iron colloids on the microbiological NH_4^+ removal process during groundwater purification. *Water Research* vol.38, pp.1884-1892, 2004
- [8] Papciak D, Zamorska J., Piech A., Effect of iron(III) on effectiveness of ammonium nitrogen removal in process of nitrification on chalcedonite beds, VIII Międzynarodowa Konferencja : *Water Supply and Water Quality*, t.1 s.579-590, Poznań-Gniezno, 2008
- [9] Papciak D, Zamorska J., Kaleta J., Puzskarewicz A., Effect of manganese(II) on the time of biofilm formation and on the effectiveness of ammonium nitrogen removal from water in biofiltration process, *Polish Journal Of Environmental Studies* vol.2: series of monographs , pp. 43-50, 2009
- [10] Olańczuk-Neyman K., Prejzner J., Zastosowanie procesów biologicznych do eliminacji manganu z wód podziemnych. *Biotechnologia* 4(27) s. 154-163, 1994
- [11] Bray R.: Rola mikroorganizmów przy wpracowywaniu kwarcowych złóż odmanganianjących. *Materiały II Kongresu Inżynierii Środowiska* t.1 s 155-162 , Lublin 2005
- [12] Pruss A., Badania wpływu zmian grubości błony biologicznej na ziarnach złoża filtracyjnego na zużycie tlenu podczas usuwania azotu amonowego z wody. *Ochrona Środowiska* 1(29), 35-39, 2007
- [13] Błażejewski M, Pruss A., Ocena udziału procesu asymilacji w usuwaniu azotu amonowego z wody. *Ochrona Środowiska* 4(75), 17-20, 1999
- [14] Yu X., Qi Z., Zhang X., Yup., Liu B., Zhang L., Fu L.: Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment, *Water Research* vol. 41, pp.1455-1464, 2007