

**INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

**DENITRYFIKACJA  
AZOTANÓW  
W WODACH PODZIEMNYCH**

Rozprawa doktorska  
mgr Aleksandra Niżyńska

**Promotor**  
**Prof. zw. dr hab. inż. Apolinary L. Kowal**

Słowa kluczowe:  
azotany  
denitryfikacja  
wody podziemne

Wrocław, październik 2005 r.

Panu Profesorowi Apolinaremu L. Kowalowi  
serdecznie dziękuję  
za cenne uwagi przy realizacji pracy  
oraz życzliwe wsparcie

Koleżankom i kolegom  
z Zakładu Technologii Ścieków i Ochrony Wód  
Instytutu Ochrony Środowiska O/Wrocław  
dziękuję za serdeczność i wszechstronną pomoc  
udzielaną mi podczas pracy

## Denitryfikacja azotanów w wodach podziemnych

### Streszczenie

Z analiz ujęć wody w kraju oraz z danych literaturowych wynika, że w wodach podziemnych występują rosnące stężenia azotanów. W wielu zakładach wodociagowych na terenie Polski stwierdzono podwyższone ilości azotanów w ujmowanych wodach podziemnych, czasami przekraczające obowiązujące normy (powyżej 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Źródłem nadmiernego stężenia azotanów w wodach podziemnych jest przede wszystkim nieracjonalne i podwyższone nawożenie w rolnictwie, a także niezorganizowane systemy kanalizacji. Na zanieczyszczenie wód azotanami mają wpływ również wadliwie eksploatowane składowiska odpadów oraz zanieczyszczone opady atmosferyczne. Azotany mogą być usuwane z wody przy zastosowaniu denitryfikacji heterotroficznej, wymiany jonowej, odwróconej osmozy, elektrodializy, denitryfikacji autotroficznej lub redukcji chemicznej.

W pracy zbadano możliwości usuwania azotanów w procesie biologicznej denitryfikacji heterotroficznej *in situ* lub prowadzonym w zakładach uzdatniania wody. Przeprowadzono badania denitryfikacji w skali laboratoryjnej, w dwóch układach technologicznych.

Badania denitryfikacji *in situ* wykonano w reaktorze stanowiącym model gruntu, zawierającym barierę ze słomy owsianej. Stwierdzono niską wydajność denitryfikacji, utrudnione sterowanie procesem, możliwość kolmatacji wypełnienia oraz podwyższoną mętność i utlenialność odpływu.

Po uzyskaniu niezadowalających efektów denitryfikacji *in situ* modelowano proces denitryfikacji w zakładzie uzdatniania wody, w reaktorze o przepływie z dołu do góry, wypełnionym granulowanym węglem aktywnym. Węgiel aktywny zapewnia dobrą immobilizację biomasy. Proces charakteryzuje krótki czas wpracowania, wysoka wydajność oraz łatwe sterowanie jego przebiegiem. Konieczne jest systematyczne płukanie złoża i ponowne wpracowanie po płukaniu. Zbadano stosunek wagowy N:C wystarczający dla niezaburzonego przebiegu procesu dla różnych źródeł węgla organicznego – etanolu, kwasu octowego, kwasu mlekowego oraz melasy. Najwyższą wydajność osiągnięto dla kwasu octowego i etanolu. W badaniach określono zapotrzebowanie biomasy denitryfikacyjnej na fosforany. Obniżenie temperatury powoduje spadek wydajności procesu denitryfikacji, który można kompensować przez wydłużenie czasu retencji.

W pracy podano niezbędny układ doczyszczania wody po denitryfikacji w złożu węglowym, który pozwoli na jej doprowadzenie do sieci wodociagowej.

## Nitrate denitrification of groundwater

### Abstract

Based on the survey results and the available information from the literature, the increase in nitrate concentration in ground water has been observed. According to the Polish drinking water standards, the limit value of nitrate concentration is equal to 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. However the exceeded nitrate concentration in ground water intake have been reported by some number of water supply companies in Poland. It is the result of the excessive and unreasonable fertilizers application in agriculture, the wastewater leakage from sewerage systems and solid waste dumping sites, the discharges from septic tanks and the rain water run-offs from the areas which are heavily polluted with nitrogen compounds. Nitrates can be removed from the polluted water applying heterotrophic biological denitrification, ion exchange, reversed osmosis and electro dialysis or by reduction by autotrophic or chemical denitrification.

The research examined the opportunities of removing the nitrate in the process of biological heterotrophic *in situ* denitrification or in the one conducted in a pilot water treatment plant. The denitrification laboratory tests, in two technological systems were performed.

The *in situ* denitrification analysis was conducted in the reactor being ground's model and having an oat straw made barrier. Low denitrification working capacity was found out, as well as possibility of clogging pore spaces with the gaseous products and raised turbidity, and COD concentration in the effluent from the reactor.

Having obtained poor results *in situ* denitrification process, the heterotrophic denitrification process was modelled in the reactor of reverse flow, filled with the granular activated carbon. The activated carbon ensures proper biomass immobilisation. The process is characterised by short adaptation time, high working capacity and easy control of the process. It was necessary to wash the activated carbon bed and renewed adaptation after washing. Balance proportions N:C was analysed, sufficient for undisturbed course of process for different sources of organic carbon – ethanol, acetic acid, lactic acid and molasses. The highest working capacity was reached for acetic acid and for ethanol. The process has to be supported by addition of phosphates. The process of denitrification is temperature dependent, which requires the prolonging the retention time.

The activated carbon bed reactor was very efficient in reducing nitrate concentrations by biological denitrification and can therefore be recommended for use on a technical scale. After denitrification the water should be treated ahead of discharge to distribution system.

# SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE W JĘZ. POLSKIM

STRESZCZENIE W JĘZ. ANGIELSKIM

SPIS TABEL

SPIS RYSUNKÓW

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. WSTĘP</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1. PRZEDMIOT PRACY .....  | 1         |
| 1.2. CEL PRACY .....  | 1         |
| 1.3. ZAKRES PRACY .....   | 1         |
| <b>2. WPROWADZENIE DO TEMATU</b> .....  | <b>2</b>  |
| 2.1. OBIEG AZOTU W PRZYRODZIE .....   | 2         |
| 2.2. DOMIESZKI WYSTĘPUJĄCE W WODACH PODZIEMNYCH .....   | 3         |
| 2.3. PROCESY BIOCHEMICZNE I CHEMICZNE ROZKŁADU ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH .....                                       | 4         |
| 2.3.1. <i>Amonifikacja</i> .....  | 4         |
| 2.3.2. <i>Nitryfikacja</i> .....  | 4         |
| 2.3.3. <i>Denitryfikacja</i> .....  | 6         |
| 2.4. WYSTĘPOWANIE PODWYŻSZONYCH STĘŻEŃ AZOTANÓW W WODACH PODZIEMNYCH .....                                    | 9         |
| 2.4.1. <i>Wartości normatywne oraz toksyczność azotanów</i> .....   | 9         |
| 2.4.2. <i>Źródła zanieczyszczenia azotanami</i> .....   | 11        |
| 2.4.2.1. <i>Punktowe źródła zanieczyszczenia wód podziemnych</i> .....  | 12        |
| 2.4.2.2. <i>Obszarowe źródła zanieczyszczenia wód podziemnych</i> .....                                       | 15        |
| 2.5. WYSTĘPOWANIE PODWYŻSZONYCH STĘŻEŃ AZOTANÓW W WODACH PODZIEMNYCH NA TERENIE POLSKI .....                  | 19        |
| 2.6. USUWANIE AZOTANÓW Z WÓD PODZIEMNYCH. OPIS PROCESÓW. ....   | 20        |
| 2.6.1. <i>Biologiczna denitryfikacja</i> .....  | 20        |
| 2.6.1.1. <i>Denitryfikacja w zakładach oczyszczania wody</i> .....  | 20        |
| 2.6.1.2. <i>Denitryfikacja in situ</i> .....  | 23        |
| 2.6.1.3. <i>Denitryfikacja skojarzona</i> .....   | 25        |
| 2.6.2. <i>Metody fizyczno-chemiczne</i> .....   | 26        |
| <b>3. BADANIA DENITRYFIKACJI IN SITU W UZDATNIANIU WODY</b> .....   | <b>27</b> |
| 3.1. METODYKA BADAŃ .....   | 27        |
| 3.1.1. <i>Urządzenie doświadczalne</i> .....  | 27        |
| 3.1.2. <i>Metodyka badań technologicznych</i> .....   | 29        |
| 3.1.3. <i>Metody analityczne</i> .....  | 31        |
| 3.2. WYNIKI BADAŃ .....   | 31        |
| 3.2.1. <i>Analiza granulometryczna piasku</i> .....   | 31        |
| 3.2.2. <i>Charakterystyka fizyczno-chemiczna słomy owsianej</i> .....   | 32        |
| 3.2.3. <i>Wpływ obciążenia objętości reaktora ładunkiem azotanów na przebieg denitryfikacji in situ</i> ..... | 33        |
| 3.2.4. <i>Wpływ braku fosforanów na przebieg denitryfikacji in situ</i> .....                                 | 38        |
| 3.2.5. <i>Wpływ stężenia związków węgla organicznego na przebieg denitryfikacji in situ</i> .....             | 41        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.5. Wpływ czasu trwania badań na równomierność przepływu .....     | 44        |
| 3.3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ DENITRYFIKACJI <i>IN SITU</i> .....      | 45        |
| 3.4. WNIOSKI Z BADAŃ DENITRYFIKACJI <i>IN SITU</i> .....              | 48        |
| <b>4. BADANIA DENITRYFIKACJI NA MODELU REAKTORA W ZAKŁADZIE .....</b> | <b>50</b> |
| 4.1. MATERIAŁ BADAWCZY .....  | 50        |
| 4.1.1. Wypełnienie reaktora .....                                     | 50        |
| 4.1.2. Chemikalia .....   | 51        |
| 4.2. METODYKA BADAŃ .....   | 52        |
| 4.2.1. Urządzenie doświadczalne .....                                 | 52        |
| 4.2.2. Metodyka badań technologicznych .....                          | 54        |
| 4.2.3. Metody analityczne .....                                       | 59        |
| 4.3. WYNIKI BADAŃ .....   | 60        |
| 4.3.1. Denitryfikacja z etanolem .....                                | 60        |
| 4.3.1.1. Czas wpracowania biomasy .....                               | 60        |
| 4.3.1.2. Wpływ czasu retencji na przebieg denitryfikacji .....        | 62        |
| 4.3.1.3. Wpływ stężenia etanolu na przebieg denitryfikacji .....      | 66        |
| 4.3.1.4. Wpływ stężenia fosforanów na przebieg denitryfikacji .....   | 70        |
| 4.3.1.5. Wpływ temperatury na przebieg denitryfikacji .....           | 72        |
| 4.3.2. Denitryfikacja z kwasem octowym .....                          | 76        |
| 4.3.3. Denitryfikacja z kwasem mlekowym .....                         | 81        |
| 4.3.4. Denitryfikacja z udziałem melasy .....                         | 84        |
| 4.4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ .....                                    | 88        |
| <b>5. WNIOSKI .....</b>   | <b>94</b> |
| 5.1. BADANIA DENITRYFIKACJI <i>IN SITU</i> .....                      | 94        |
| 5.2. BADANIA NA MODELU REAKTORA W ZAKŁADZIE .....                     | 95        |
| <b>LITERATURA .....</b>   | <b>97</b> |

# 1. Wstęp

## 1.1. Przedmiot pracy

Przedmiotem pracy była analiza możliwości usuwania azotanów na ujęciach i w zakładach uzdatniania wody oraz ustalenie przyczyn występowania nadmiaru azotanów w wodach podziemnych.

## 1.2. Cel pracy

Praca miała na celu analizę biologicznych procesów denitryfikacji *in situ* oraz w zakładzie uzdatniania wody - w reaktorze wypełnionym granulowanym węglem aktywnym. Celem badań laboratoryjnych było określenie warunków przebiegu procesu, stosunku azotu do węgla i fosforu niezbędnego do przebiegu procesu biologicznej denitryfikacji oraz opracowanie wytycznych do wdrożenia procesu do skali technicznej na ujęciach i w zakładach uzdatniania wody.

## 1.3. Zakres pracy

Zakres badań obejmował następujące zagadnienia:

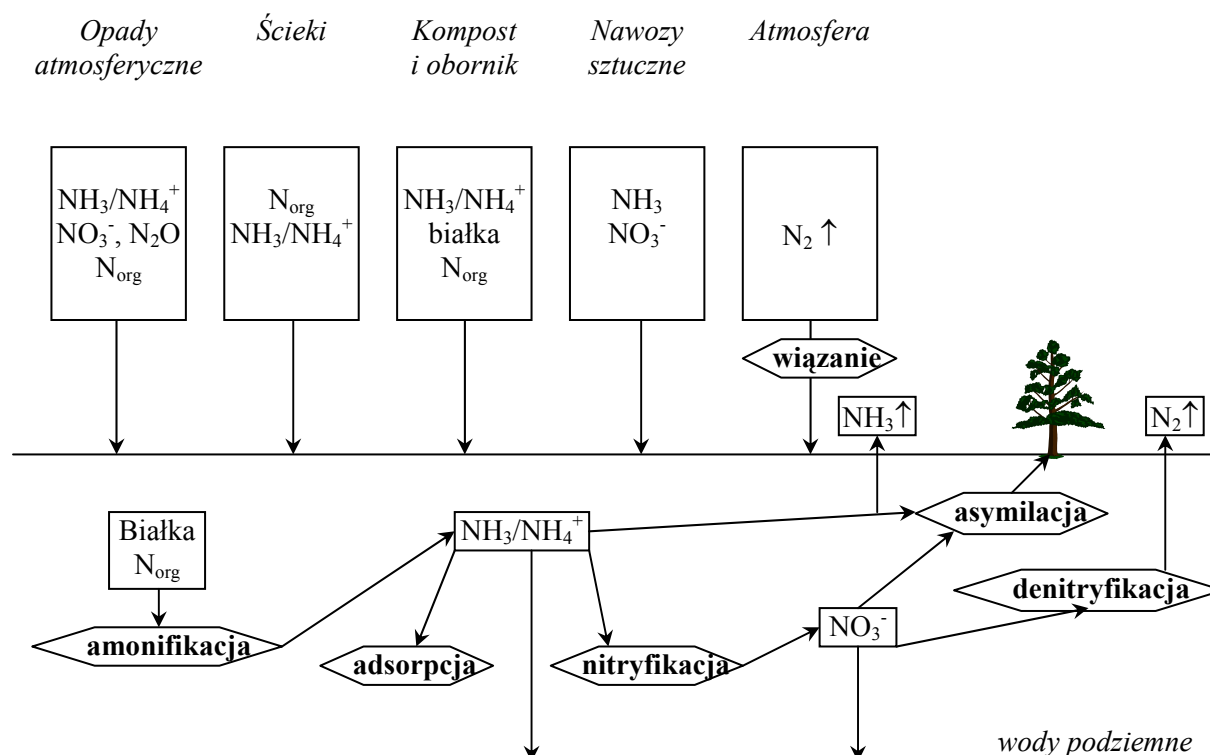
- analizę danych literaturowych dotyczących przyczyn występowania podwyższonych stężeń azotanów w wodach podziemnych,
- opis procesów biochemicznych i chemicznych rozkładu związków azotowych do denitryfikacji włącznie,
- analizę zbadanych i stosowanych metod usuwania azotanów z wód podziemnych na podstawie danych literaturowych,
- przygotowanie modelowych stanowisk badawczych do badań denitryfikacji *in situ* i w układach technologicznych zakładu uzdatniania wody, wraz z metodycznym przygotowaniem badań,
- rozruch i wpracowanie procesu denitryfikacji w układach technologicznych,
- określenie zależności sprawności procesu denitryfikacji od stosunku N:P:C w wodzie surowej przy wykorzystaniu różnych źródeł węgla organicznego oraz w zróżnicowanym zakresie obciążenia hydraulicznego i przy różnych czasach retencji,
- badania porównawcze w obniżonej temperaturze charakterystycznej dla wód podziemnych,
- zdefiniowanie i ustalenie optymalnych parametrów technologicznych prowadzenia procesu,

- opracowanie wytycznych technologicznych stosowania i kontroli procesu.

## 2. Wprowadzenie do tematu

### 2.1. Obieg azotu w przyrodzie

Azot jest podstawowym składnikiem białka, nieodzownym pierwiastkiem w życiu roślin i zwierząt. Uproszczony schemat przemian, jakie zachodzą w przyrodzie z udziałem związków azotowych przedstawia rys. 1.



**Rysunek 1.** Obieg azotu w przyrodzie (Kowal 1997b)

Azot przedostaje się do wód gruntowych ze ściekami, spływami z terenów rolniczych oraz opadami atmosferycznymi. Źródłem azotu jest również atmosfera. W wodach gruntowych azot występuje w różnych formach: głównie jako azot organiczny ( $\text{N}_{\text{org}}$ ), azot amonowy ( $\text{NH}_4^+$ ), azotany ( $\text{NO}_3^-$ ) i rozpuszczony azot cząsteczkowy ( $\text{N}_2$ ).

Azot organiczny w wyniku hydrolizy przechodzi w formę amonową.

Azot amonowy może być wiązany na powierzchni płytek materiałów ilastych. Wzrost pH powyżej 8,5 może powodować uwalnianie amoniaku do atmosfery. Azot amonowy może być także asymilowany przez rośliny lub mikroorganizmy. W odpowiednich warunkach azot amonowy podlega nitryfikacji do azotu azotanowego.





- III klasa jakości 50 mg NO<sub>3</sub>/l
- IV klasa jakości 100 mg NO<sub>3</sub>/l
- V klasa jakości >100 mg NO<sub>3</sub>/l

Azotany oraz pozostałe wskaźniki uwzględnione w zał. nr 3 do rozporządzenia (Rozp. Min. Środowiska z dn. 11 lutego 2004 r) wskazują na istotne zanieczyszczenie wód podziemnych, szczególnie w klasach IV i V.

Procesy uzdatniania wód podziemnych (usuwanie żelaza i manganu) przebiegają w warunkach tlenowych. Ilość tlenu potrzebna do utlenienia poszczególnych wskaźników przedstawia się następująco:

- utlenienie 1 mg Fe<sup>2+</sup> - 0,29 mg O<sub>2</sub>,
- utlenienie 1 mg Mn<sup>2+</sup> - 0,28 mg O<sub>2</sub>,
- utlenienie 1 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - 3,6 mg O<sub>2</sub>,
- utlenienie 1 mg CH<sub>4</sub> - 4,0 mg O<sub>2</sub>,
- utlenienie 1 mg H<sub>2</sub>S - 1,4 mg O<sub>2</sub>.

Wynika z tego, że obecność azotu amonowego, metanu i siarkowodoru może istotnie zakłócić proces odżelaziania i odmanganiania.

W odróżnieniu od procesów odżelaziania i odmanganiania oraz utleniania azotu amonowego, metanu i siarkowodoru, proces biologicznej denitryfikacji zachodzi w warunkach anoksycznych.

### **2.3. Procesy biochemiczne i chemiczne rozkładu związków azotowych**

#### **2.3.1. Amonifikacja**

Amonifikacja jest procesem polegającym na przemianie organicznych związków azotowych oraz białek do azotu amonowego pod wpływem mikroorganizmów heterotroficznych:



Przemiana ta nie wymaga udziału tlenu i może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych.

#### **2.3.2. Nitryfikacja**

Proces nitryfikacji jest następnym etapem rozkładu azotu organicznego. Nitryfikacja to dwustopniowy proces przemiany azotu amonowego do azotanów. Podstawową rolę w biologicznej nitryfikacji odgrywają bakterie *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*. Są to tlenowe

bakterie autotroficzne uzyskujące energię z utleniania odpowiednio amoniaku do azotynów, a następnie azotynów do azotanów. Źródłem węgla dla tych bakterii jest dwutlenek węgla.

Pierwszy etap to utlenienie azotu amonowego do azotynów przez bakterie *Nitrosomonas* (Stickstoffkreislauf... 1988):



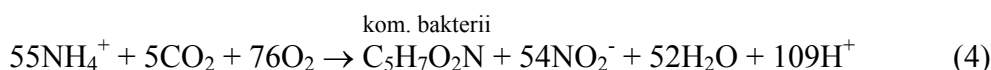
Drugi etap to utlenienie azotynów do azotanów przez bakterie *Nitrobacter*:



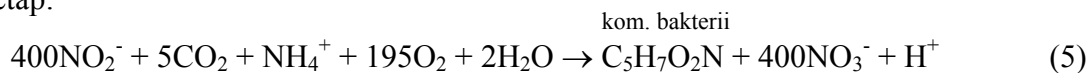
Szybkość reakcji w drugim etapie jest znacznie większa niż w etapie pierwszym, co powoduje w normalnych warunkach niską zawartość azotynów w wodzie.

Uwzględniając produkcję biomasy ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ) równania reakcji dla obu etapów można przedstawić następująco:

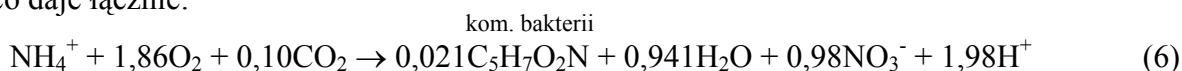
- I etap:



- II etap:



co daje łącznie:



Proces nityfikacji przebiega w środowisku utleniającym przy wysokim potencjale redox. Dla prawidłowego przebiegu reakcji niezbędna jest obecność tlenu w stężeniu wynoszącym optymalnie 2 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ . Przy niewystarczającej ilości tlenu proces może zatrzymać się po I etapie i w wodzie obecne będą azotyny. Z ostatniej, sumarycznej reakcji wynika, że do utlenienia 1 g N- $\text{NH}_4^+$  w procesie nityfikacji niezbędne jest 4,25 g tlenu oraz 0,31 g dwutlenku węgla. Randall i wsp. (1992) podają, że minimalne stężenie tlenu rozpuszczonego, poniżej którego nityfikacja nie przebiega, wynosi 0,3 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ .

W efekcie nityfikacji 1 g N- $\text{NH}_4^+$  przyrost biomasy wynosi 0,170 g.

W wyniku utlenienia 1 mola  $\text{NH}_4^+$  uwalnia się 1,98 mola protonów, co może powodować zmniejszenie zasadowości lub, w przypadku wód miękkich przy niewystarczającej zasadowości wody, zakwaszenie środowiska. Wolny kwas ( $\text{H}^+$ ), powstający w wyniku nityfikacji, reaguje z wodorowęglanami zgodnie z równaniem reakcji:



Uwzględniając syntezę biomasy zużycie zasadowości na 1 g N- $\text{NH}_4^+$  wynosi 7,07 g  $\text{CaCO}_3$ .

Odczyn środowiska ma duży wpływ na intensywność przebiegu nityfikacji. Optymalne pH mieści się w granicach 7÷8, a już przy pH = 6,6 szybkość nityfikacji zmniejsza się o połowę.

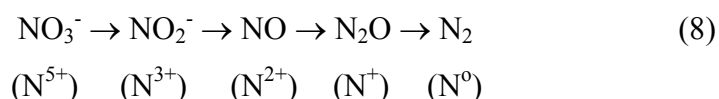
Optymalna temperatura wzrostu bakterii nityfikacyjnych wynosi 28–30 °C (Olańczuk-Neyman 2001). Wraz ze wzrostem temperatury intensywność utleniania azotu amonowego rośnie. Poniżej zaś temperatury 2 °C proces nityfikacji ulega całkowitemu zahamowaniu (Wąsowski 1992).

Bakterie nityfikacyjne występują zwykle w glebach. Ich liczba w środowisku podpowierzchniowym jest od dwóch do trzech rzędów wielkości niższa (Chapelle 1993). Przyczyną ich ograniczonej aktywności jest prawdopodobnie niskie stężenie jonów amonowych.

Proces nityfikacji przebiega bardzo sprawnie w wyniku infiltracji wód powierzchniowych do wód podziemnych (Kowal 1999). Zachodzi również przy odżelazianiu i odmanganianiu w procesie filtracji napowietrzonych wód podziemnych.

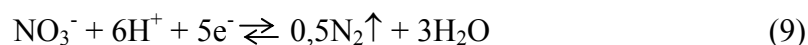
### 2.3.3. Denityfikacja

Azotany występujące w wodach podziemnych mogą być częściowo asymilowane przez system korzeniowy roślin lub denityfikowane. Proces denityfikacji to biochemiczna redukcja azotanów do azotu gazowego:



Redukcja azotanów do azotu gazowego przebiega wieloetapowo. Większość bakterii denityfikacyjnych występujących w przyrodzie jest heterotroficzna i zdolna do wykorzystania różnorodnych związków węgla (węglowodany, kwasy organiczne, aminokwasy i in.) jako źródła elektronów. Bakterie *Pseudomonas* występują powszechnie i mogą być uważane za najaktywniejsze denityfikanty w środowisku naturalnym. Inne grupy denityfikantów heterotroficznych to: *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Alcaligenes* i *Flavobacterium*. Typowym autotroficznym gatunkiem denityfikującym jest: *Thiobacillus denitrificans*.

Denityfikacja przebiega w środowisku anoksyicznym. Oddychanie aerobowe jest wówczas zastępowane anaerobowym, a tlen - alternatywnym akceptorem elektronów, np.: azotanami, azotynami, tlenkami azotu (Knowles 1982). Po wyczerpaniu zapasów tlenu zredukowane są azotany wg reakcji:

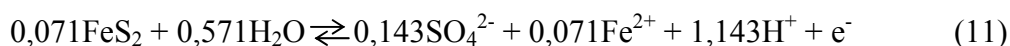


Denitryfikacja przebiega przy udziale szczepów bakterii heterotroficznych lub autotroficznych. Bakterie heterotroficzne uzyskują energię w wyniku utleniania związków organicznych, natomiast autotroficzne – związków nieorganicznych.

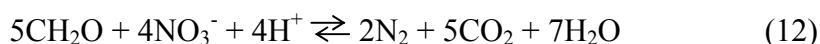
Reakcja utleniania związków organicznych (węglowodanów) przebiega następująco:



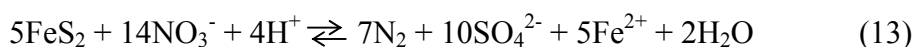
Proces utleniania związków nieorganicznych (np. pirytu) ma przebieg:



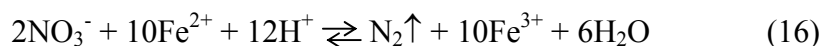
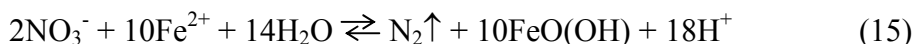
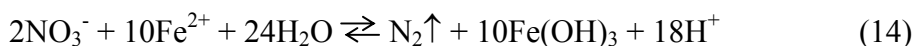
Łącząc równania (9) i (10) otrzymuje się równanie reakcji denitryfikacji heterotroficznej:



Równania (9) i (11) dają sumaryczne równanie reakcji denitryfikacji autotroficznej:



W wyniku dalszego utleniania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w obecności azotanów mogą przebiegać w warstwie wodonośnej następujące reakcje (Kowal, Świdorska-Bróz 1997):



Oprócz jonów żelaza (II) także obecny często w wodach podziemnych siarkowodór ( $\text{H}_2\text{S}$ ) oraz pośrednio metan ( $\text{CH}_4$ ) mogą redukować azotany do azotu gazowego.

Tlen jest ważnym inhibitorem procesu denitryfikacji. Flora bakteryjna w warunkach aerobowych wykorzystuje tlen jako akceptor elektronów. W warunkach anoksycznych, przy niskim potencjale redox, rolę akceptora elektronów przejmują azotany. Przyjmuje się, że stężenie tlenu rozpuszczonego powinno być niższe niż 0,5 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  (Kowal 1997a). Dla niektórych szczepów bakterii wzrost stężenia tlenu rozpuszczonego już powyżej 0,13 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  powoduje zahamowanie procesu denitryfikacji (Randall i wsp. 1992).

W wyniku redukcji 1 mola azotanów do azotu gazowego powstaje 1 mol sumy jonów wodorotlenowych ( $\text{OH}^-$ ) i wodorowęglanowych ( $\text{HCO}_3^-$ ). Przebieg procesu powoduje zwiększenie zasadowości wody. Przy redukcji 1 g  $\text{N-NO}_3^-$  zasadowość wzrasta o 3,57 g  $\text{CaCO}_3$ . Jest to ok. połowa zasadowości zużywanej w procesie biologicznej nityfikacji 1 g  $\text{N-NH}_4^+$ .

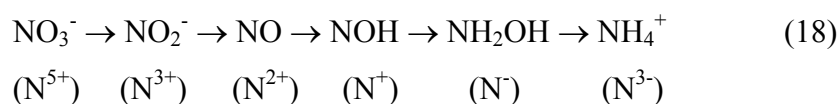
Denitryfikacja prowadzi do mniejszego lub większego wzrostu pH środowiska wodnego. Optymalne pH, w którym przebiega biologiczna redukcja azotanów, wynosi 7÷8. Przy zmianie pH od 8 do 9,5 oraz od 7 do 4 stwierdzono liniowy spadek szybkości denitryfikacji (Randall i wsp. 1992).

W niskiej temperaturze szybkość denitryfikacji wyraźnie się zmniejsza, ale jest mierzalna nawet przy 0-5 °C (Gauntlett, Craft 1979). Ze wzrostem temperatury wydajność procesu rośnie.

Wykazano, że związki siarki hamują przebieg procesu biologicznej redukcji azotanów do azotu gazowego (Myers 1972). Siarczki wprowadzone do gleby w postaci Na<sub>2</sub>S w warunkach beztlenowych hamują redukcję azotanów do azotu gazowego, stymulują natomiast redukcję azotanów do azotu amonowego (reakcja 17) i, w mniejszym stopniu, do azotu azotynowego.



Proces w którym azotany redukowane są do amoniaku, nazywany jest redukcją asymilacyjną. Amonifikacja azotanów może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, w obecności węgla organicznego. Składa się na nią następujący cykl przemian (Kowal 1997a):



Jony siarczanowe (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) są w beztlenowych warunkach konkurencyjne dla azotanowych i ich obecność, w odpowiednio wysokim stężeniu, może wpływać na zmniejszenie wydajności denitryfikacji.

Acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) jest znanym inhibitorem redukcji podtlenku azotu (N<sub>2</sub>O) do azotu gazowego (N<sub>2</sub>) - jednego z etapów procesu denitryfikacji.

Biologiczna redukcja azotanów do azotu gazowego przebiega w obecności odpowiednio wysokiego stężenia biodegradowalnych związków organicznych (lub niektórych nieorganicznych) i fosforanów. Ze stechiometrii reakcji procesu denitryfikacji z udziałem różnych źródeł węgla organicznego, uwzględniających produkcję biomasy wynika, że niezbędny stosunek wagowy N:C wynosi 1:1÷1,4 (Stickstoffkreislauf...1988). Zbadana proporcja wagowa C:N:P:S w komórce bakteryjnej wynosi 100:20:4:1 (Spector 1956), dlatego do rozwoju biomasy w procesach biologicznej redukcji azotanów korzystny jest stosunek N:P = 5:1.

Zbyt niska zawartość związków organicznych i fosforanów, szczególnie w głębokich wodach podziemnych, powoduje zmniejszenie wydajności denitryfikacji. Badania naturalnie przebiegającej denitryfikacji w środowisku warstw wodonośnych wykazują, że bakterie denitryfikacyjne występują powszechnie zarówno w wodach podziemnych płytkich, jak i

głębinowych (Gamble i wsp. 1977). Ich namnażanie jest ograniczone jedynie dostępnością odpowiednich pożywek.

W 1985 r. w USA (Thurman 1985) zbadano około stu źródeł wód podziemnych i stwierdzono zawartość rozpuszczonego węgla organicznego równą  $\sim 0,7$  mg/l w warstwach wodonośnych umiejscowionych na podłożu piaskowym i żwirowym. W 1984 r. w pfn. Illinois w 11 płytkich formacjach niezanieczyszczonej warstwy wodonośnej stężenie ogólnego węgla organicznego wynosiło 2,95 mg/l (Barcelona 1984). Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że w naturalnych warunkach tylko  $\sim 3$  mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l mogą ulegać denitryfikacji.

Brak rozpuszczonych związków węgla organicznego na dużych głębokościach spowodowany jest faktem, że znaczna część węgla organicznego ulega wcześniej utlenieniu do dwutlenku węgla, często przed osiągnięciem poziomu wód podziemnych. Zawartość węgla pochodzącego z utworów geologicznych budujących warstwy wodonośne jest również niska.

Naturalnie przebiegająca denitryfikacja autotroficzna (np. FeS<sub>2</sub> jako źródło elektronów) rzadko występuje w wodach podziemnych.

## **2.4. Występowanie podwyższonych stężeń azotanów w wodach podziemnych**

### **2.4.1. Wartości normatywne oraz toksyczność azotanów**

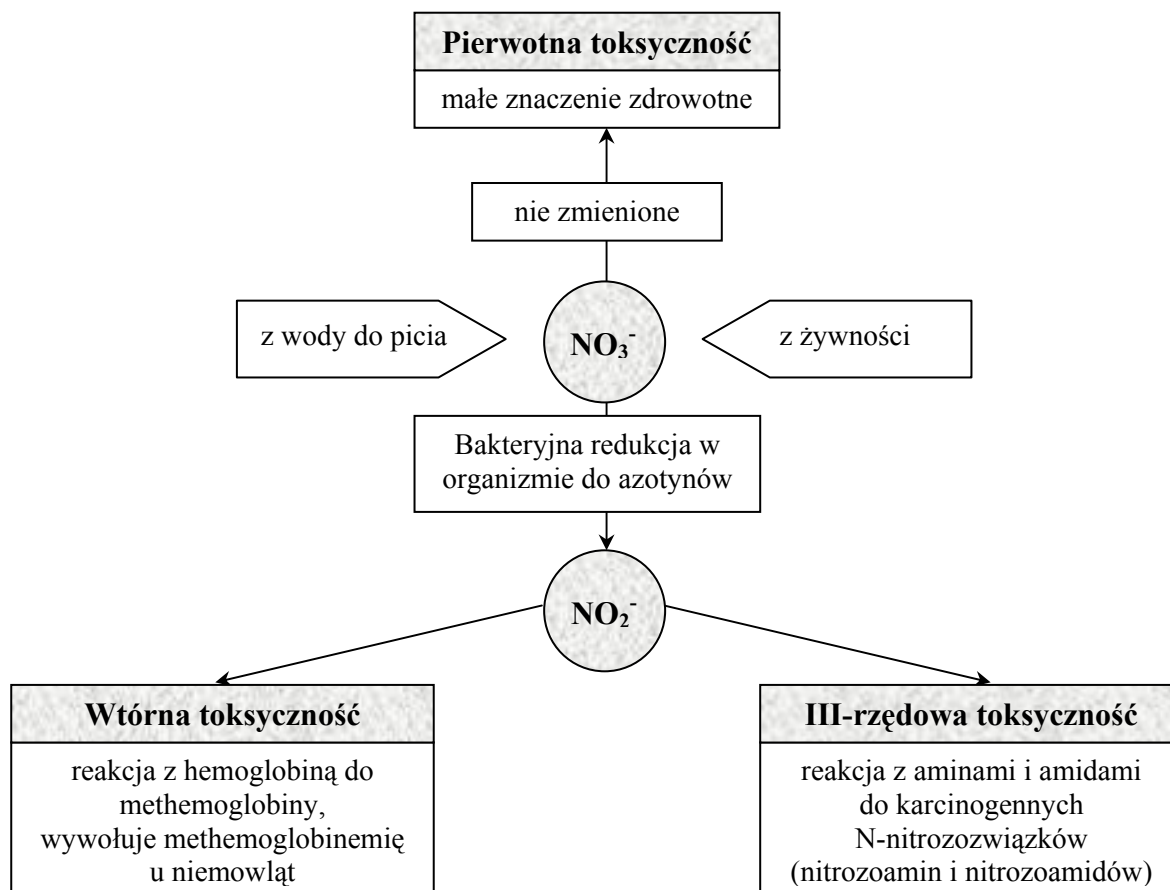
Najwyższe dopuszczalne stężenia składników występujących w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze w Polsce określa załącznik nr 2 do Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dziennik Ustaw Nr 203, poz. 1718.

Dopuszczalne stężenie azotanów w wodzie do picia wynosi 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l (11,3 mg N/l), azotynów 0,5 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l (0,152 mg N/l), amoniaku 0,5 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l (0,64 mg N/l) (Rozp. Min. Zdrowia z dn. 19 list. 2002 r.).

Ograniczenie stężenia azotanów w wodzie do picia wynika z ich wpływu na zdrowie człowieka. Na rys. 2 przedstawiono przegląd potencjalnych mechanizmów oddziaływania azotanów na człowieka.

Toksyczność azotanów spowodowana jest przede wszystkim przez możliwość ich bakteryjnej redukcji w organizmie do azotynów. Azotany, przyjęte drogą doustną mogą pod wpływem flory jelitowej ulec redukcji do azotynów oraz wywołać typowy obraz zatrucia azotynami. Zasadniczym toksycznym działaniem azotynów jest wywoływanie methemoglobinemii (WHO 2004, Fewtrell 2004, Seńczuk 1994). Jon azotynowy utlenia

żelazo hemoglobiny do trójwartościowego, powstaje methemoglobina, która powoduje utratę zdolności hemoglobiny do transportu tlenu. Problem występowania methemoglobinemii dotyczy głównie małych dzieci i niemowląt, szczególnie poniżej 3 miesiąca życia.



**Rysunek 2.** Toksyczność azotanów i azotynów dla człowieka (Rohmann, Sontheimer 1985)

Azotyny mogą być również przyczyną problemów zdrowotnych u osób dorosłych. Na skutek ich reakcji z II-rzędowymi aminami i amidami w organizmie powstają związki potencjalnie karcinogenne, odpowiednio N-nitrozoaminy i N-nitrozoamidy.

Azotany przedostają się do organizmu człowieka nie tylko w wyniku spożywania wody, ale przede wszystkim żywności – głównie produktów pochodzenia roślinnego. Szacuje się, że warzywa zawierają ok. 86,3% ogólnej liczby azotanów i azotynów dostarczanych do organizmu w wyniku spożywania pokarmów (National Academy of Sciences 1977). Światowa Organizacja Zdrowia podaje, że dorosły człowiek może bez skutków ubocznych spożywać w ciągu doby 5 mg NaNO<sub>3</sub>/kg masy ciała. Przyjmując przeciętną wagę dorosłego człowieka za 60 kg odpowiada to 220 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/d. Ustalono, że średnio 75 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/d



pochodzi z innych źródeł żywności, więc przy spożywaniu ok. 2 l/d wody do picia może ona zawierać maksymalnie ~72 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l (16,3 mg N/l) (Stickstoffkreislauf...1988).

#### 2.4.2. Źródła zanieczyszczenia azotanami

Ilości ujmowanych wód podziemnych z nadmiarem azotanów wynoszą w Holandii 20 %, w RFN 15 %, we Francji, Szwajcarii, Włoszech i Anglii po 10 %, a w Danii i Szwecji 8 % (Kowal 1999).

Badano stężenia azotanów w wodach podziemnych w 17 krajach europejskich (EEA 1999). Wg raportu Europejskiej Agencji Ochrony Środowiska z czerwca 1999 r. w siedmiu krajach, w ok. 25% badanych wód podziemnych zostało przekroczone stężenie 25 mg NO<sub>3</sub>/l. W Rumunii w 35% badanych wód stężenie azotanów przekraczało dopuszczalne normy (50 mg NO<sub>3</sub>/l). Z badanych 96 obszarów wód podziemnych w Europie tylko w 20 nie stwierdzono ponadnormatywnych stężeń azotanów.

W Polsce ok. 62 % wody do zaopatrzenia ludności jest pobierana z ujęć wód podziemnych. Stopień degradacji tych wód zależy od ilości dopływających zanieczyszczeń oraz budowy geologicznej obszarów występowania złóż wodonośnych. Ilość zanieczyszczeń docierających do wód podziemnych ulega istotnemu zmniejszeniu na skutek przebiegu naturalnych procesów oczyszczania. Jednak w przypadku denitryfikacji brak odpowiednich warunków do przebiegu procesu (ograniczona ilość węgla organicznego w glebie, środowisko beztlenowe) oraz wysoka mobilność jonów azotanowych powodują niewystarczającą redukcję dużych ilości zanieczyszczeń. Ważnym czynnikiem wpływającym na stopień degradacji wód podziemnych jest przepuszczalność gleby nad warstwą wodonośną. Płytkie wody czwartorzędowe przeważnie nie są przykryte warstwą nieprzepuszczalną i dlatego narażone na bezpośrednie oddziaływanie zanieczyszczeń z powierzchni.

Rodzaj związków azotowych występujących w wodach podziemnych jest wskaźnikiem ich zanieczyszczenia. Duże stężenie azotu amonowego przy nieobecności azotanów i azotynów świadczy o świeżym zanieczyszczeniu ściekami. Występowanie wszystkich nieorganicznych form azotu wskazuje na trwałe zanieczyszczenie, natomiast dominacja azotu azotanowego świadczy o zanieczyszczeniu odległym w czasie.

Związki azotowe, występujące w wodach podziemnych, pochodzą z różnych źródeł. Źródła te można podzielić na dwie grupy:

1) punktowe, lokalne źródła związków azotowych:

- infiltracja ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych,
- odcieki z niewłaściwie zorganizowanych składowisk odpadów.

2) obszarowe źródła pochodzenia azotanów:

- spływy z intensywnie nawożonych terenów wykorzystywanych rolniczo,
- suche i mokre opady atmosferyczne,
- infiltracja zanieczyszczonych wód powierzchniowych.

W niektórych wodach podziemnych mogą występować związki azotowe (azot amonowy, azotany) pochodzenia naturalnego.

W wodach podziemnych z terenów bagiennych mogą występować duże ilości związków humusowych, których biodegradacja prowadzi do zużycia tlenu i powstania azotu amonowego w ilości do 2 mg N/l. W wodach zawierających związki zredukowane, w obecności węgla organicznego, może dochodzić do amonifikacji azotanów.

W głębokich i nienarażonych na obce zanieczyszczenia wodach obecność azotu amonowego oraz azotanów w niewielkich stężeniach świadczy o pochodzeniu geologicznym tych związków, typowym dla danej warstwy wodonośnej.

#### **2.4.2.1. Punktowe źródła zanieczyszczenia wód podziemnych**

Zanieczyszczenie wód podziemnych ściekami bytowo-gospodarczymi oraz z hodowli zwierząt dotyczy głównie terenów wiejskich, na których brak zbiorczej kanalizacji. Usuwanie ścieków z pojedynczych gospodarstw wiąże się z eksploatacją osadników gnilnych i podziemnego nawadniania ściekami, np. drenażem. Przy niewłaściwym zastosowaniu tego typu rozwiązań zanieczyszczenia często docierają do wód podziemnych z pominięciem wierzchniej, biologicznie czynnej warstwy gleby.

Ścieki powstające przy hodowli zwierząt zawierają znaczne ilości związków azotowych - stężenie azotu ogólnego wynosi ok. 1350 mg N/l (Kowalik 2001). Jest to wartość wielokrotnie wyższa od stężenia azotu ogólnego w ściekach komunalnych (ok. 50 mg N/l). Gnojowica zawiera azot organiczny w postaci protein i aminokwasów oraz mocznika. Związki te podlegają amonifikacji i nitryfikacji do azotu azotanowego, dlatego stężenie azotanów w gnojowicy jest wysokie. Maksymalna obsada bydła w gospodarstwie, przy której gnojowica i obornik mogą być wykorzystane jako nawóz organiczny w produkcji rolnej wynosi 2 – 3 sztuki / ha. Hodowla dużej ilości zwierząt na niewielkiej powierzchni uprawnej powoduje gromadzenie znacznych ilości obornika często w źle zabezpieczonych zbiornikach, co może być przyczyną zanieczyszczenia wód gruntowych azotanami. Analizy wody pochodzącej z tych studzien wykazały, że ponad połowa miała skład wody nieodpowiadający przepisom sanitarnym (Kowal 1997b). Na terenach wiejskich dochodzi także do

niewłaściwego magazynowania nawozów mineralnych. Czynniki te powodują znaczne podwyższenie zawartości związków azotowych w studniach wiejskich.

Typowym przykładem niewłaściwej gospodarki wodno-ściekowej w strefie zabudowy wiejskiej oraz w konsekwencji zanieczyszczenia ujmowanych wód podziemnych związkami azotu są Lipiany, gm. Bolesławiec (Paluch, Duciak 2000). Wysokie zużycie wody na terenie wsi spowodowało konieczność budowy oczyszczalni zagrodowych z drenażami rozsączającymi, wykonywanymi często poniżej biologicznie czynnej warstwy gleby. Rozwój przydomowej hodowli drobiu i zwierząt gospodarskich na własne potrzeby wywołał konieczność magazynowania znacznych ilości obornika, często w niewłaściwych warunkach. Budowa geologiczna terenu (utwory czwartorzędowe) wskazywała na brak ciągłej warstwy ochronnej nad warstwą wodonośną ujmowaną w trzech studniach. Prędkość filtracji zmieniała się w granicach 10,7 – 24,2 m/d. Przy takich parametrach (po uwzględnieniu grubości warstwy gleby nad formacją wodonośną) woda z powierzchni terenu po 1-2 dobach mogła osiągać poziom wodonośny. Analizy jakości wody w okresie pompowań próbnych (1979/1980 r) wykazywały niskie stężenia związków azotu (0,02 mg N-NO<sub>2</sub>/l i 0,6 mg N-NO<sub>3</sub>/l). W trakcie dwudziestoletniej eksploatacji ujęcia stężenia azotanów wzrosły i w wodzie uzdatnionej osiągnęły 12,65-13,7 mg N/l. Wyniki te były podstawą do wyłączenia jednej ze studzien z eksploatacji. W listopadzie 1999 r. i styczniu 2000 r. wykonano w laboratorium Instytutu Ochrony Środowiska Oddział we Wrocławiu analizy próbek wody pochodzącej ze studzien w Lipianach. Badania wykazały w dwóch studniach podwyższone stężenia azotanów w granicach 5,8 – 9,2 mg N/l. W studni wyłączonej z eksploatacji stwierdzono spadek stężenia azotu azotanowego do wartości śladowych – 0,06 mg N/l. Zmniejszenie stężenia azotanów połączone było z obniżką potencjału redox. Spadek stężenia azotanów wynikał z wydłużenia czasu przepływu wody w gruncie po zaprzestaniu eksploatacji studni oraz ze zmiany stosunków wodno – powietrznych w glebie.

W Strzelcach Opolskich w ciągu ok. 30 lat zawartość azotanów w podziemnych wodach triasowych wzrosła z ułamka do 15,3 mg N/l. Powodem wzrostu zanieczyszczenia azotanami było oczyszczanie ścieków na polach filtracyjnych oraz brak ciągłego, nieprzepuszczalnego przykrycia nad warstwą wód triasowych, których wychodnie nie miały warstwy nieprzepuszczalnej. Podobne problemy występują w innych ujęciach wody z opolskiego zbiornika triasowego (Kryza 1996).

Eksploatacja osadników gnilnych na nieskanalizowanych przedmieściach i osiedlach może być również przyczyną podwyższenia stężenia związków azotowych. Szczelność tego typu osadników często budzi wątpliwości. O zanieczyszczeniu wody pochodzącym ze

ścieków sanitarnych świadczy, oprócz podwyższonej zawartości związków azotowych, także obecność trudno rozkładalnych detergentów.

W Lesznie zaniechano ujmowania wód podziemnych, ponieważ zanieczyszczone były one związkami azotowymi wskutek infiltracji z pól irygowanych oraz z osiedla, na którym eksploatowano osadniki gnilne (Kowal 1997b).

W ujęciu wody dla miejscowości Lgota koło Trzebini w woj. śląskim na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych obserwowano powolny wzrost zawartości jonów azotanowych, aż do ilości średnio 12 mg N/l i maksymalnie 20 mg N/l. Na podstawie badań przeprowadzonych w rejonie ujęcia stwierdzono, że potencjalnymi ogniskami skażeń były: ścieki komunalne, uprawy rolnicze i „dzikie” składowiska odpadów (Filipek, Korczak 1997).

Zakłady przemysłowe mogą oddziaływać na wody podziemne przez odprowadzane ścieki. Niektóre ścieki przemysłowe zawierają nawet kilkaset mg N/l, a w ściekach z wytwórni mączki rybnej mogą wystąpić stężenia do 10 000 mg N/l (Dojlido 1995). Przemysł wpływa na zbiorniki wodne także na skutek skażenia i zanieczyszczenia terenu samych zakładów. Na terenie występowania zakładów przemysłowych wody podziemne są często w znacznym stopniu skażone (pH = 3-10) i występuje konieczność centralnego zaopatrzenia ludności tych obszarów w wodę (Kowal 1997b).

Składowiska odpadów mogą także stanowić źródło zanieczyszczenia wody związkami azotu, przede wszystkim azotem amonowym. W przypadku nieszczelności składowiska istnieje niebezpieczeństwo przesiąkania odcieków do wód gruntowych. Stopień zanieczyszczenia wód zależy głównie od rodzaju gromadzonych odpadów i wieku składowiska oraz sposobu jego przygotowania do eksploatacji.

Analizy odcieków ze składowisk odpadów komunalnych w Wielkiej Brytanii, USA i Polsce wykazały znaczne ilości azotu ogólnego i amonowego, których stężenia zmniejszały się z wiekiem składowisk. Jak podaje Szyc (2003), na podstawie badań odcieków z ok. 50 składowisk odpadów komunalnych, wartości stężeń azotu ogólnego Kjeldahla i amonowego w odciekach wahają się w bardzo szerokim zakresie (azot ogólny Kjeldahla 2,4-2746 mg N/l; azot amonowy 0,1-2470 mg N/l).

W miejscowości Sianów k. Koszalina zbadano wpływ odległości składowiska na jakość wody podziemnej. W odległości 100 m od składowiska stężenie azotu amonowego w wodzie wynosiło ok. 26 mg N/l, a azotu organicznego 31 mg N/l, natomiast w odległości 300m od składowiska stężenia zmniejszyły się i wynosiły odpowiednio: 2 mg N/l i 10 mg N/l (Szymański, Thomas 1987).

#### **2.4.2.2. Obszarowe źródła zanieczyszczenia wód podziemnych**

##### **Wpływ gospodarki rolnej**

Na obszarowe zanieczyszczenia związkami azotu ma wpływ przede wszystkim gospodarka rolna. Źródłem azotanów są głównie nawozy sztuczne. Wg informacji podanych przez ONZ w latach siedemdziesiątych ich produkcja gwałtownie zwiększała się – w latach 1961-1966 wynosiła 15,8 mln ton, zaś w latach 1974-1975 aż 42,3 mln ton.

W latach 1994-1995 w rolnictwie europejskim stosowano 11.768 tys. ton nawozów azotowych rocznie (EEA 1999). W wysokorozwiniętych krajach zachodnioeuropejskich stosowano 9.71 tys. ton nawozów azotowych, natomiast tylko 2.058 tys. ton w krajach Europy wschodniej.

Stosowanie nawozów azotowych przyczyniło się do znacznego wzrostu produkcji rolniczej na świecie. W USA ok. 25 % produkcji rolniczej jest wynikiem nawożenia azotowego (Thompson 1996). Na terenie USA koszt zakupu nawozów azotowych w porównaniu z zyskami ze sprzedaży plonów jest niski, dlatego nawozy azotowe stosuje się w nadmiarze, aby uzyskać odpowiednio wysokie plony. Wykorzystanie przez rośliny azotu dostarczanego przez nawożenie jest bardzo zróżnicowane i waha się w granicach 30-70 %, w zależności od rodzaju upraw i zabiegów agrotechnicznych (Kowalik 2001). Wysokie, jednorazowe dawki łatwo rozpuszczalnych nawozów mineralnych powodują gromadzenie się azotu w glebie i w konsekwencji silne zanieczyszczenie wód podziemnych. Ważnym czynnikiem jest jakość gleb i podglebia. Płytkie wody czwartorzędowe są szczególnie narażone na zanieczyszczenia azotanami. Wykazano natomiast, że penetracja jonów azotanowych do wód podziemnych na terenach upraw rolnych charakteryzujących się dużą miąższością urodzajnego humusu praktycznie nie występuje.

W wielu krajach obserwuje się ścisłą zależność między przyrostem azotanów w wodach podziemnych a intensywnym nawożeniem terenów uprawnych.

Dane Służby Geologicznej USA (USGS) (Kowalik 2001) wskazują, że w 20 stanach charakteryzujących się największą sprzedażą produktów rolnych w 7,1 % studzien występowały przekroczenia dopuszczalnych wartości stężeń azotanów. W pozostałych stanach problem ten występował w 3,0 % studzien. Duże obszary zanieczyszczeń azotanami były ściśle związane z bardzo intensywną produkcją rolną oraz z płytkim poziomem występowania wód podziemnych. W Nebrasce przekroczenia stężeń azotanów powiązane były z intensywną uprawą kukurydzy oraz płytkim poziomem wód podziemnych. Wokół miasta Phoenix w środkowej Arizonie przyczyną zanieczyszczeń było najprawdopodobniej przeszłe i obecne bardzo intensywne nawadnianie roślin uprawnych.

W wodociągach Bruchsal (Rohmann, Sontheimer 1985) w Niemczech w latach 1973-1983 badano skład wód podziemnych pochodzących z wielu studzien. Część studzien umiejscowiona była w lesie, część na granicy lasu i pól uprawnych oraz część na terenie pól uprawnych. Woda pochodząca ze studzien położonych w lesie zawierała śladowe ilości azotanów. W wodzie ze studzien umiejscowionych na granicy lasu i pól uprawnych stwierdzono w latach 1973-1981 stężenie azotanów wynoszące ok. 6 mg N/l, które w roku 1983 wzrosło do ok. 10 mg N/l. W wodzie ze studzien położonych na terenie pól uprawnych stężenie azotanów w tym samym okresie wzrosło z ok. 12 do 25 mg N/l.

We Francji, w rejonach intensywnych upraw rolniczych, stosowano wysokie dawki nawozów azotowych - do 170 kg N/ha. Plony pszenicy na tych terenach wzrosły do 70 q z ha, ale równocześnie stężenie azotanów w wodach podziemnych osiągnęło wartość ok. 25 mg N/l (Kowal 1997b).

W Anglii i Walii w 1970 r. przekroczenia dopuszczalnych wartości stężeń azotanów w wodzie do picia ( $>11,3$  mg N/l) stwierdzono w 60 publicznych źródłach zaopatrzenia w wodę. W 1980 r. liczba takich źródeł wzrosła do ok. 90, a w 1987 r. do ok. 142 (Hiscock i wsp. 1991).

W USA na terenie Illinois na skutek intensyfikacji nawożenia odpływ azotanów z terenu zlewni do rzek wzrastał od 2,33 kg/ha-r w latach 1900-1902 przez 8,6 kg/ha-r w latach 1956-1966 do 16,7 kg/ha-r w latach 1966-1971 (National Academy of Sciences 1977).

Wpływ gospodarki rolnej na stężenia azotanów w rzekach badano w latach 1977-79 w zlewni rzeki Pomorki we wsi Paryż w pn. Polsce (Kowalik, Kulbik 1997). Zlewnia o pow. 4 km<sup>2</sup> pokryta była ornymi glebami gliniastymi. W zlewni miało miejsce tylko użytkowanie rolnicze, bez zabudowy wiejskiej lub miejskiej, czyli bez punktowych źródeł zanieczyszczeń. W zlewni rzeki Pomorki zużycie nawozów mineralnych jako dawki NPK (3:1:1) wynosiło 280 kg/ha. Przyjęto, że opady atmosferyczne dostarczały azotany w ilości 15 kg/ha-r. Na terenie zlewni wykopane zostały rowy melioracyjne w celu odprowadzania nadmiaru wody opadowej. W czasie badań stwierdzono sezonową zmienność stężenia azotanów w wodzie rzecznej. Najniższe stężenia występowały w miesiącach letnich – lipiec, sierpień, najwyższe jesienią i w zimie – styczeń i marzec. W okresie letnim zapotrzebowanie roślin uprawnych na azot było wysokie, zaistniały też korzystne warunki do przebiegu denitryfikacji na dnie rzeki. Efektem tych czynników było niskie stężenie azotanów w wodzie rzecznej. W okresie późnej jesieni miały miejsce intensywne opady. Po zakończeniu okresu wegetacyjnego znaczne ilości azotanów pozostały w środowisku glebowym. Spływy powierzchniowe dostarczały wówczas

do rzeki dużych ilości azotanów wypłukanych z gleby. W czasie mrozów stężenie azotanów w rzece zmniejszało się. Odpływ azotanów z terenu zlewni wynosił 14,6 kg/ha-r. Stwierdzono ścisłą zależność między stężeniem azotanów w rzece i przepływem wody na terenie zlewni.

W celu ograniczenia zanieczyszczenia wód podziemnych azotanami na skutek niewłaściwej gospodarki rolnej konieczne są zmiany. Rada Wspólnoty Europejskiej przyjęła w 1991 r. Dyrektywę azotanową - 91/676/EWG, która ma na celu zmniejszenie zanieczyszczenia wody spowodowanego lub wywołanego przez azotany pochodzące ze źródeł rolniczych oraz zapobieganie dalszemu zanieczyszczeniu. Wdrożenie przepisów dyrektywy do polskiego prawodawstwa dokonane zostało poprzez ustawę z dnia 18 lipca 2001 r. - Prawo wodne, która zaczęła obowiązywać od 1 stycznia 2002 roku oraz poprzez rozporządzenia wykonawcze do tej ustawy (Rozp. Min. Środowiska z dn. 23 grudnia 2002 r.)

W Dyrektywie stwierdzono, że stosowanie nawozów sztucznych i naturalnych zawierających azot jest niezbędne dla rolnictwa wspólnotowego, ale nadmierne stosowanie nawozów stanowi ryzyko dla środowiska. Dlatego potrzebne jest wspólne działanie poszczególnych państw w celu kontrolowania problemu wynikającego z intensywnej produkcji zwierzęcej oraz prowadzenie polityki rolnej w większym stopniu uwzględniającej cele ochrony środowiska. Ważne jest podjęcie środków dotyczących składowania i rolniczego wykorzystania wszelkich związków azotu, oraz dotyczących tego praktyk zagospodarowania gruntów.

Państwa wspólnotowe zobowiązane zostały do wyznaczania stref zagrożenia oraz ustanowienia i wprowadzenia w życie programów działania w celu zmniejszenia zanieczyszczenia wody związkami azotu w tych strefach.

W Polsce do końca 2002 roku Rejonowe Zarządy Gospodarki Wodnej (RZGW) wykonały we własnym zakresie prace badawcze, które posłużyły do wyznaczenia projektów granic obszarów szczególnie narażonych. Uszczegółowiono dane monitoringowe dotyczące zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych azotanami, w tym szczególnie wód wykorzystywanych i przewidzianych do wykorzystania dla zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia. Oceniono stopień i przyczyny eutrofizacji wód powierzchniowych płynących i stojących oraz wód przybrzeżnych morskich. Rozpoznano i oszacowano wielkość i rodzaj produkcji rolnej oraz ustalono zakres wpływu rolnictwa na jakość wód. W wyniku tych prac wyznaczono 21 obszarów szczególnie narażonych na zanieczyszczenie wód azotanami. Łączna powierzchnia tych terenów wynosi około 6263,25 km<sup>2</sup>, co stanowi 2% powierzchni Polski. Jest to niewielki procent w porównaniu na przykład z Anglią - 55%, Szkocją - 15%, ale większy niż w Irlandii - 1%. Problem zanieczyszczenia wód azotanami występuje na

terenie 6 RZGW z wyjątkiem RZGW Kraków. W latach 1991-2003 na terenie województwa dolnośląskiego prowadzono badania monitoringowe wód podziemnych - w 8 % badanych wód stwierdzono stężenie azotanów przekraczające 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l (Inspekcja Ochrony Środowiska 2004).

Zostały opracowane zbiory zasad dobrej praktyki rolniczej dla poszczególnych państw. Monitoring stanu środowiska w okresie realizacji programu ma pozwolić na oszacowanie efektów zastosowanych środków zaradczych i decyzje, co do dalszych działań na terenie wyznaczonego obszaru szczególnie narażonego.

Na potrzeby kontroli i monitorowania oraz dokumentowania stosowania środków zaradczych, określonych w programach działań są sporządzane przez odpowiednie służby kontrolne bilanse azotu w gospodarstwach oraz plany nawożenia.

Przy stosowaniu nawozów azotowych należy uwzględniać zapotrzebowanie roślin na azot w poszczególnych fazach wzrostu. W początkowym okresie wzrostu rośliny potrzebują niewiele azotu, potem więcej, a następnie, w okresie dojrzewania, coraz mniej. Zbyt wczesne stosowanie nawożenia azotowego w wysokich dawkach, przed siewem powoduje znaczne stężenia nie wykorzystywanych przez rośliny azotanów w glebie. Stosowanie nawożenia azotowego w zależności od zapotrzebowania przez rośliny, w znacznym stopniu ograniczyłoby zanieczyszczenie wód podziemnych azotanami.

Należy uwzględniać także ilość pozostałego azotu w glebie. Zaleca się takie nawożenie, aby nie przekraczać wartości 50 kg N/ha·r (Kowal 2001) azotu pozostałego w glebie.

Stosowanie nawożenia organicznego na przemian z mineralnym oraz ograniczenie mineralnego w znacznym stopniu poprawiłoby efektywność denitryfikacji nadmiernych ilości azotanów.

W USA, w celu zminimalizowania strat nawozów azotowych produkuje się nawozy wolno uwalniające azot przez okres dni lub tygodni. Są to związki słabo rozpuszczalne – pochodne mocznika, substancje o sztucznie obniżonej rozpuszczalności lub nawozy rozpuszczalne pokryte nierozpuszczalną powłoką. Produkcja tego typu nawozów jest jednak stosunkowo kosztowna i dlatego stosowane są one jedynie w przypadku drogich upraw.

Gospodarowanie wodą w rolnictwie ma także istotny wpływ na zanieczyszczenie wód podziemnych azotanami. Równomierne i efektywne zasilanie w wodę może prowadzić do zmniejszenia strat azotanów.

Stosowanie płodozmianu oraz usuwanie pozostałości poźniwnych również wpływa korzystnie na ograniczenie stężenia azotanów w wodach podziemnych.



### **Opady atmosferyczne źródłem związków azotowych w wodach podziemnych**

Opady atmosferyczne są istotnym źródłem zanieczyszczenia związkami azotowymi. W Europie, w wyniku działalności człowieka, do atmosfery przedostaje się rocznie ok. 6,7 mln ton azotu w postaci tlenków azotu. Znaczna ich ilość po przemianach zachodzących w fazie gazowej, powraca na powierzchnię ziemi w postaci kwasu azotowego. Ocenia się, że kwasowość opadów atmosferycznych w jednej trzeciej wynika z obecności kwasu azotowego (za pozostałą część odpowiedzialny jest kwas siarkowy). Opady powodują obniżenie pH środowiska wodno-glebowego oraz wzrost stężenia azotanów.

Stężenia azotanów w wodzie deszczowej na terenie Polski północnej i zachodniej wynosiły 0,12 – 0,35 mg N/l. W części południowej, w pobliżu dużych ośrodków przemysłowych 1 – 8 mg N/l (Pawlik-Dobrowolski 1983). Wartości ładunków azotanów, azotynów i azotu ogólnego w opadach atmosferycznych w latach 1997-2003 na terenie województwa dolnośląskiego wynosiły: azotany + azotyny – 4,32÷5,82 kg N/ha-rok, azot ogólny – 13,93÷20,53 kg N/ha-rok (Inspekcja Ochrony Środowiska 2004).

W rejonie Krakowa, na skutek zanieczyszczenia atmosfery, opad suchy i mokry dostarczał do 40 kg N/ha.

### **2.5. Występowanie podwyższonych stężeń azotanów w wodach podziemnych na terenie Polski**

Wg danych Izby Gospodarczej Wodociągi Polskie w Bydgoszczy z 2002 r. w 23 zakładach wodociągowych na terenie Polski stwierdzono podwyższone stężenia azotanów w wodach podziemnych (Niżyńska 2002). Zanieczyszczona woda pochodzi z ujęć o zróżnicowanej charakterystyce, zarówno położonych na wiejskich terenach wykorzystywanych rolniczo (Czatkowice, Klonowo, Lipiany), jak i na terenach zabudowanych miast (Baborów, Czeladź, Kielce).

Jedną z przyczyn podwyższonego stężenia azotanów w wodach podziemnych jest prawdopodobnie wykorzystywanie rolnicze terenów wokół ujęcia wody przy jednoczesnym braku warstwy izolującej wodonosiec (Niżyńska 2004). Źródło zanieczyszczenia wody azotanami może stanowić również eksploatacja szamb przydomowych, często niewłaściwie zabezpieczonych (Ujejsce, Baków) oraz składowanie gnojowicy i obornika pochodzących z ferm oraz z hodowli bydła (Klonowo, Czatkowice). Źródło związków azotowych przedostających się do wód podziemnych mogą stanowić także nieuporządkowane składowiska odpadów (Ujejsce, Trzebieszewice).

W ujęciach wód podziemnych stwierdzono systematyczny wzrost zawartości azotanów na przestrzeni ostatnich lat. Zakłady wodociągowe zmuszone zostały do ograniczenia poboru wody z ujęć zanieczyszczonych. Stosują mieszanie w zbiornikach magazynowych wody zawierającej znaczne ilości azotanów z wodą o ich niskiej zawartości (Kostrzyn n/O). W niektórych przypadkach konieczne było wyłączenie z eksploatacji studzien z powodu zanieczyszczenia azotanami (Lipiany, Kostrzyn n/O). Wykonuje się tranzyty sieci wodociągowych z ujęć o niskiej zawartości azotanów (Czatkowice, Klonowo, Baborów) lub uruchamia nowe stacje uzdatniania wody na ujęciach wolnych od azotanów.

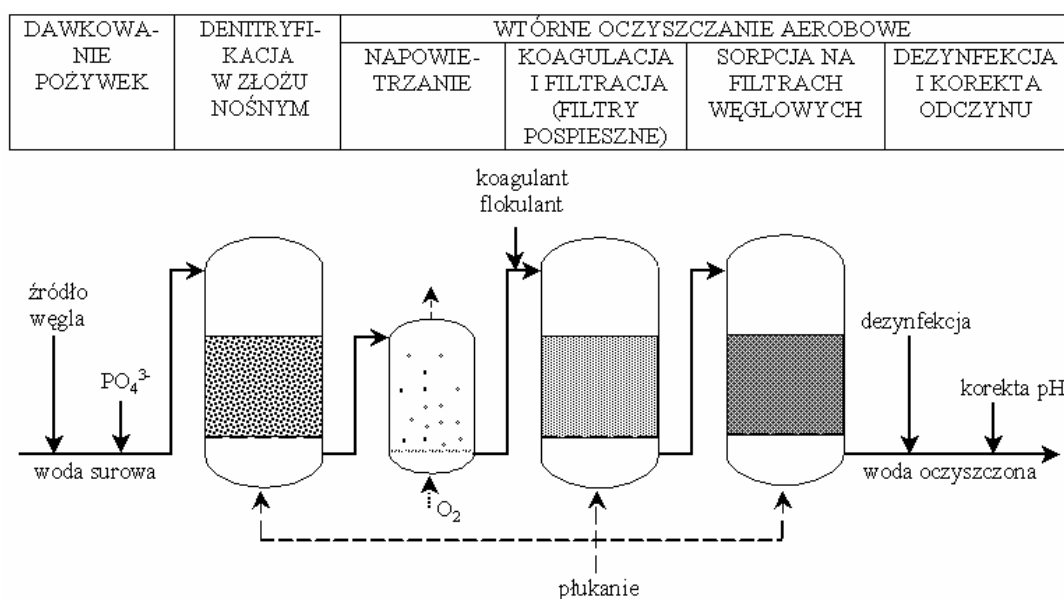
## 2.6. Usuwanie azotanów z wód podziemnych. Opis procesów.

### 2.6.1. Biologiczna denitryfikacja

Biologiczna denitryfikacja stanowi efektywną i stosunkowo tanią metodę usuwania azotanów z zanieczyszczonych wód. W celu osiągnięcia wysokiej wydajności procesu konieczne jest zapewnienie odpowiedniego stężenia biodegradowalnego węgla organicznego (AOC) i fosforanów. Związki te muszą być dodawane do wody ze źródeł obcych. W praktyce stosuje się metody uzdatniania wody z wykorzystaniem biologicznej denitryfikacji prowadzonej w zakładach oczyszczania wody lub *in situ* w warstwie wodonośnej.

#### 2.6.1.1. Denitryfikacja w zakładach oczyszczania wody

Na rys.3 przedstawiono schematyczny układ urządzeń stosowanych do oczyszczania wody z udziałem złoża kontaktowego, w którym prowadzona jest biologiczna denitryfikacja.



**Rysunek 3.** Schemat procesu technologicznego usuwania azotanów z zastosowaniem biologicznej denitryfikacji (Rohmann, Sontheimer 1985)

Proces uzdatniania wody z udziałem biologicznej denitryfikacji prowadzonej w złożu kontaktowym, w zakładzie oczyszczania wody, składa się z następujących etapów:

- a) Wzbogacanie odtlenionej wody podziemnej w łatwo rozkładalne związki organiczne i fosforany,
- b) Denitryfikacja w złożu kontaktowym - w celu uruchomienia procesu, materiał kontaktowy (granulat z tworzywa, węgiel aktywny) należy zaszczyć denitryfikantami lub wpracować bez zaszczenia,
- c) Oczyszczanie wody po procesie denitryfikacji. Zdenitryfikowana woda zawiera pewne ilości wypłukanej biomasy, azotynów oraz związków organicznych. Wodę poddaje się zatem aeracji w celu wprowadzenia tlenu i usunięcia dwutlenku węgla. Następnie, po ewentualnym dodaniu flokulantu (mineralnego lub organicznego), filtracji na pospiesznym filtrze, potem sorpcji na filtrze z węgla aktywnego. Filtracja pospieszna prowadzi do usunięcia żelaza i manganu oraz zawiesin, a węgiel aktywny sorbuje pozostałe zanieczyszczenia. Oczyszczona woda jest dezynfekowana, czasami stosuje się również korektę pH.

Złoże denitryfikacyjne, filtr pospieszny i sorpcyjny płucze się, aby usunąć nadmiar biomasy. Do tego celu używa się zwykle 2–5 % uzdatnianej wody. Popłuczyny poddaje się odrębnemu oczyszczaniu.

### ***Proces NEBIO***

W latach 1992-2000 prowadzono, w skali technicznej, badania nad usuwaniem azotanów z wody podziemnej w Zakładach Wodociągowych Coswig (Böhler i wsp. 2002). Zastosowano układ: reaktor beztlenowy wypełniony spiekany porowatym polistyrenem (dawkowanie do wody etanolu i fosforanów) z recyrkulacją; filtr ze złożem wielowarstwowym z dodatkiem pyłowego węgla aktywnego (PAC) przed filtracją; napowietrzanie; filtr węglowy; odgazowanie; chlorowanie. Po czasie retencji w reaktorze z denitryfikacją wynoszącym 17 min. uzyskano obniżkę stężenia azotanów z 17,4-22,1 do 3,61-8,58 mg N/l oraz śladowe ilości azotynów i azotu amonowego w wodzie uzdatnionej. Pozostałe wskaźniki zanieczyszczenia mieściły się w granicach dopuszczalnych normami.

### ***Proces DENIPOR***

W Niemczech, w zakładzie oczyszczania wody Langenfeld - Mannheim, w 1988 r. uruchomiono układ technologiczny uzdatniania wody z zastosowaniem denitryfikacji

heterotroficznej (Stöwer, Roennefahrt 1990). Zakładana przepustowość urządzeń wynosiła 300 m<sup>3</sup>/h.

W układzie technologicznym wodę surową wzbogacano w etanol, fosforany oraz pierwiastki śladowe. Denitryfikacja przebiegała w dwóch reaktorach DENIPOR wypełnionych granulowanym tworzywem sztucznym o średnicy ziaren 2-3 mm. Zdenitryfikowaną wodę natleniano i filtrowano na dwóch filtrach pospiesznych antracytowo-piaskowych. Wodę poddawano sorpcji na złożu z granulowanego węgla aktywnego oraz dezynfekowano chlorem.

W wyniku uzdatniania wody zawartość azotanów zmniejszyła się z 10,2-13,5 mg N/l w wodzie surowej do 0,45-0,68 mg N/l w oczyszczonej. Woda uzdatniona zawierała śladowe ilości azotynów (<0,01 mg/l), fosforanów (0,1-0,3 mg/l) oraz ogólnego węgla organicznego (0,3-0,8 mg/l).

### ***Proces NITRAZUR***

Proces NITRAZUR zastosowano w 1983 r. w zakładach wodociągowych Chateau Landon we Francji (Frick, Richard 1985). Zakładana przepustowość układu wynosiła 50 m<sup>3</sup>/h.

Wodę surową wzbogacano w kwas octowy oraz fosforany. Reaktor wypełniony był substancją Biolite L (glinokrzemiany). Po procesie denitryfikacji wodę napowietrzano na kaskadach. Po dodaniu flokulantu (FeCl<sub>3</sub>) wodę poddawano sorpcji na filtrze z węgla, następnie dezynfekowano chlorem.

Przy prędkości filtracji 4,1-8,2 m/h w reaktorze z denitryfikacją uzyskano obniżkę stężenia azotu azotanowego z 16,9-19,2 mg N/l do 5,6-7,9 mg N/l. Woda uzdatniona zawierała 1,1-1,3 mg/l OWO, nie stwierdzono obecności azotynów.

### ***Proces BIODENIT***

Proces BIODENIT został zastosowany we Francji w miejscowościach Eragny (Richard 1989, Philipot i wsp. 1985) (przepustowość 80 m<sup>3</sup>/h) i Dennemont k. Paryża (przepustowość 400 m<sup>3</sup>/d) (Rogalla i wsp. 1990).

Do wody surowej dawkowano etanol oraz związki fosforu. Zastosowano bioreaktor wypełniony złożem mineralnym (Biodagene). Zdenitryfikowaną wodę napowietrzano, następnie filtrowano na dwuwarstwowym filtrze wypełnionym węglem aktywnym i piaskiem. Stosowano koagulację siarczanem glinu i ozonowanie. Przy prędkości filtracji 8,2 m/h w

reaktorze z denitryfikacją uzyskano obniżkę stężenia azotanów z 15,4 mg N/l do 5,6 mg N/l (Eragny) oraz z 14,7 mg N/l do 3,8 mg N/l (Dennemont).

### ***Proces DENITROPOUR***

W systemie DENITROPOUR wykorzystano proces denitryfikacji autotroficznej. System uruchomiono w München Gladbach w Niemczech w 1986 r. (Gros i wsp. 1986). Wodę surową wzbogacano w wodór (donor elektronów) oraz dwutlenek węgla (źródło węgla). Denitryfikacja przebiegała w serii filtrów pospiesznych. Po czasie retencji 1h, przy przepustowości 50 m<sup>3</sup>/h uzyskano redukcję azotu azotanowego z 18 mg N/l do <1 mg N/l, obecności azotynów nie stwierdzono.

### ***Proces MBfR***

Bowman (2004) zbadał przebieg procesu autotroficznej denitryfikacji w membranowym bioreaktorze (MBfR) wykorzystując wodór jako donor elektronów. Uzyskał 76-92% redukcji azotanów przy początkowych stężeniach 10-12,5 mg N/l, po czasie retencji 40 min. Prace są w fazie badań.

#### **2.6.1.2. Denitryfikacja *in situ***

Intensywność przebiegu naturalnej biologicznej denitryfikacji *in situ* zwiększa się po dostarczaniu do wód podziemnych odpowiednich pożywek. W warstwie wodonośnej, oprócz redukcji azotanów do azotu gazowego, następuje naturalna filtracja oraz biodegradacja związków organicznych.

Badania przebiegu denitryfikacji w warstwie wodonośnej zostały przeprowadzone w Holandii (Kruithof i wsp. 1985) i Czechosłowacji (Chalupa 1985, Janda i wsp. 1988). Kruithof (1985) badał denitryfikację w układzie „dwóch studni”, w którym jedna studnia służyła do dawkowania metanolu (49 mg/l) do wody zawierającej 18,1 mg N/l azotanów i 8,5 mg/l tlenu, druga do ujmowania oczyszczonej wody. W wyniku punktowego dawkowania metanolu, uzyskano niejednorodne warunki, powstawały obszary wysokiego przyrostu biomasy denitryfikacyjnej, gdzie tworzyły się znaczne ilości produktów gazowych. Powodowało to kolmatację warstwy wodonośnej i niską efektywność denitryfikacji (30% redukcji azotanów, azotyny - 0,17 mg N/l).

Chalupa (1985) badał proces denitryfikacji w podobnym układzie. Do wody zawierającej 14 mg N/l azotanów wprowadzano przez studnię iniekcyjną 24 mg/l etanolu. Po czasie retencji wynoszącym 2-5 dób uzyskano 97% redukcji azotanów, w wodzie stwierdzono

obecność azotynów w ilości 0,02-0,3 mg N/l. Podczas 5 miesięcy badań nie odnotowano zjawiska kolmatacji wodonośca.

W dalszych badaniach zastosowano cztery studnie dawkujące etanol (z 5% dodatkiem metanolu), umiejscowione w odległości 12-15 m wokół studni ujmującej oczyszczoną wodę (system „Daisy” – Janda i wsp. 1988). W celu równomiernego rozprowadzenia związków węgla stosowano recyrkulację wody. Przy początkowym stężeniu azotanów 22,6 mg/l i czasie retencji 1-2 doby, redukcja azotanów wynosiła 40 %, stężenie azotynów w odpływie - 0,13mgN/l. Nie stwierdzono kolmatacji wodonośca.

Metodę Nitredox wykorzystującą proces denitryfikacji *in situ* badali Braester i Martinell (1988). Metoda bazuje na dwóch pierścieniach studzien satelitarnych wywierconych wokół studni ujmującej oczyszczoną wodę. Do zewnętrznego (redukującego) pierścienia 16 studzien, oddalonych o 18 m od studni centralnej, dawkowano źródło węgla organicznego. Wokół tych studzien rozwijała się biomasa denitryfikacyjna redukująca azotany do azotu gazowego. Woda po denitryfikacji była odgazowywana, napowietrzana i wtłaczana do warstwy wodonośnej poprzez drugi pierścień 8 studzien, rozmieszczonych bliżej studni ujmującej, w odległości 10 m. Wokół tych studzien tworzyła się strefa utleniająca, w której przebiegało ewentualne utlenianie azotynów oraz usuwanie pozostałego azotu gazowego. W badaniach uzyskano 74,8% redukcji azotanów przy przepływie 215 m<sup>3</sup>/h, stężeniu azotanów w wodzie surowej 22,6 mg N/l. Uzdatniona woda zawierała azotyny w ilości poniżej 0,01 mg N/l.

Hamon i Fustec (1991) badali denitryfikację *in situ* w układzie 30 studni iniekcyjnych, służących do dawkowania etanolu, rozmieszczonych koncentrycznie w odległości 25 m wokół studni ujmującej wodę. Przy przepływie 30 m<sup>3</sup>/h uzyskano spadek stężenia azotanów o ok. 16 mg N/l. Badania zakłócała kolmatacja warstwy wodonośnej. Stwierdzono, że kolmatację minimalizuje cykliczna praca układu (1h praca, 1h przerwa).

Soares (2000), na podstawie badań laboratoryjnych denitryfikacji *in situ* z udziałem różnych źródeł węgla organicznego stwierdził, że kolmatacja gruntu powodowana jest intensywną produkcją gazu w procesie denitryfikacji, a nie namnażaniem bakterii. Korzystne jest pulsacyjne dawkowanie substratu organicznego w celu ograniczenia kolmatacji (Soares i wsp. 1991).

Nową metodę wykorzystującą przebieg denitryfikacji w warstwie wodonośnej stanowi stosowanie przepuszczalnych reaktywnych „stref” (Grooterhorst i wsp. 2001). Zanieczyszczona woda przepływa grawitacyjnie przez reaktywną „strefę”, gdzie następuje biodegradacja zanieczyszczeń, ich absorpcja i adsorpcja.

Rozpatrywano trzy sposoby osiągnięcia denitryfikacji w reaktywnych „strefach”:

- wbudowanie żelaza zero-wartościowego (proces chemiczny),
- wbudowanie żelaza zero-wartościowego i dodatek źródła węgla (proces chemiczno/mikrobiologiczny),
- wbudowanie materiału reaktywnego uwalniającego węgiel lub dodatek źródła węgla (proces mikrobiologiczny).

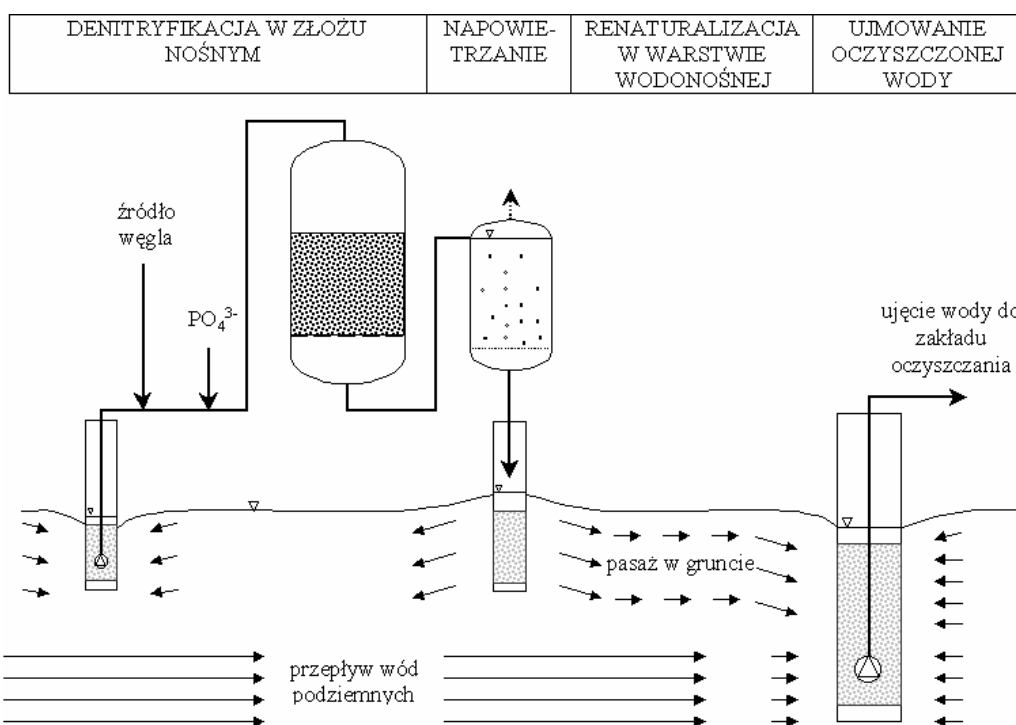
W wypadku stosowania żelaza, jako jedyne źródła elektronów, stwierdzono przebieg amonifikacji azotanów, zamiast ich denitryfikacji. Po dodaniu źródła węgla i wprowadzeniu denitryfikantów, dominował proces redukcji azotanów do azotu gazowego. Źródło węgla w reaktywnych „strefach” było wprowadzane na całej powierzchni przepływu wody do ujęcia, co powodowało homogeniczne warunki przebiegu procesu denitryfikacji i znikomą kolmatację. Zminimalizowanie przyrostu biomasy w gruncie wpływa korzystnie na efektywność procesu. Jakość ujmowanej wody zależy od obecności w niej pozostałego węgla i materii biologicznej. Ważne jest właściwe umiejscowienie reaktywnych „stref”, w odległości zapewniającej odpowiednio długi czas retencji.

### **2.6.1.3. Denitryfikacja skojarzona**

Metoda denitryfikacji skojarzonej stanowi połączenie procesu denitryfikacji przebiegającego w zakładzie oczyszczania wody i następnie, po natlenieniu, renaturalizacji wody w warstwie wodonośnej (rys.4).

Denitryfikację skojarzoną badano w Niemczech (Stickstoffkreislauf... 1988). Ujmowaną wodę surową wzbogacano w kwas octowy i fosforany. Denitryfikacja przebiegała w filtrze wypełnionym węglem aktywnym. Zdenitryfikowaną wodę natleniano i wprowadzano ponownie do gruntu w celu jej renaturalizacji. Szybkość redukcji azotanów wynosiła 1,5 – 3 kg N/m<sup>3</sup>·d, przy prędkości filtracji ok. 10 m/h.

We Francji, w aluwialnym złożu przylegającym do rzeki Vilaine koło Renu, prowadzono denitryfikację w bioreaktorach wypełnionych mieszaniną słomy (źródło węgla), piasku i fosforanu wapnia (Boussaid i wsp. 1988). Zdenitryfikowana woda była następnie infiltrowana w gruncie. Po pierwszym miesiącu badań uzyskano obniżenie stężenia azotanów z 14 do 9-12 mg N/l (ok. 20%) przy czasie retencji 3 h. Woda po infiltracji zawierała znikome ilości azotanów (<0,02 mg N/l), nie stwierdzono obecności OWO. W późniejszym okresie badań pojawiły się problemy związane ze zniekształceniem bioreaktorów i tworzeniem kanałów przepływowych przez mieszaninę słomy w wyniku powstawania azotu gazowego, co spowodowało obniżenie efektywności usuwania azotanów w bioreaktorach.



**Rysunek 4.** Schemat układu denitryfikacji z wtórnym, aerobowym pasażem w gruncie (Rohmann, Sontheimer 1985)

Volokita i wsp. badali w warunkach laboratoryjnych przebieg procesu denitryfikacji przy udziale alternatywnych źródeł węgla organicznego – strzępy gazet (1996b) i nieprzetworzona bawełna (1996a). Uzyskano całkowitą redukcję azotanów w kolumnach, nie stwierdzono obecności azotynów w odpływie, a stężenie DOC (dissolved organic carbon) wynosiło 4-10 mg/l. Wydajność denitryfikacji przy udziale związków celulozy obniżała się znacznie ze spadkiem temperatury (dwukrotna obniżka wydajności przy spadku temperatury od 30 do 14 °C dla bawełny).

### 2.6.2. Metody fizyczno-chemiczne

Usuwanie azotanów z wody możliwe jest w wyniku stosowania wymiany jonowej (Clifford 1990; Sorg 1980; Kaleta, Papciak 2005; Apolinarski 1993), odwróconej osmozy i elektrodializy (Rautenbach i wsp. 1986, Kowal, Bróz 1997) oraz redukcji katalitycznej (Reddy, Lin 2000; Peel i wsp. 2003) i redukcji z użyciem żelaza (Huang i wsp. 1997). Metody te charakteryzuje wysoka efektywność, lecz znaczne koszty eksploatacji (Apolinarski 2005; Rybicki 1997). W procesie wymiany jonowej oprócz azotanów usuwane są również inne aniony, natomiast w procesach membranowych zachodzi proces demineralizacji. Czasami stosuje się odwróconą osmozę (RO) dla części wody i miesza z pozostałą resztą.



Metodę łączącą proces wymiany jonowej z biologiczną denitryfikacją opisali Van der Hoek i Klapwijk (1987) oraz Van der Hoek i wsp. (1988). Usuwanie azotanów z wody odbywało się w procesie wymiany jonowej, natomiast usuwanie azotanów z solanki powstającej po regeneracji żywicy w reaktorze USB (upflow sludge blanket), na drodze biologicznej denitryfikacji z udziałem metanolu.

### 3. Badania denitryfikacji *in situ* w uzdatnianiu wody

W celu określenia wydajności denitryfikacji w warstwie wodonośnej wykonano badania wstępne na modelowym stanowisku badawczym do badań denitryfikacji *in situ*. Celem pracy było zbadanie procesu denitryfikacji *in situ* w uzdatnianiu wody oraz określenie możliwości wdrożenia tej metody na ujęciach wody. Wyniki prac badawczych i technicznych analizowanych w punkcie 2.6.1.2 wykazują, że proces denitryfikacji *in situ* jest trudny w prowadzeniu i sterowaniu.

#### 3.1. Metodyka badań

##### 3.1.1. Urządzenie doświadczalne

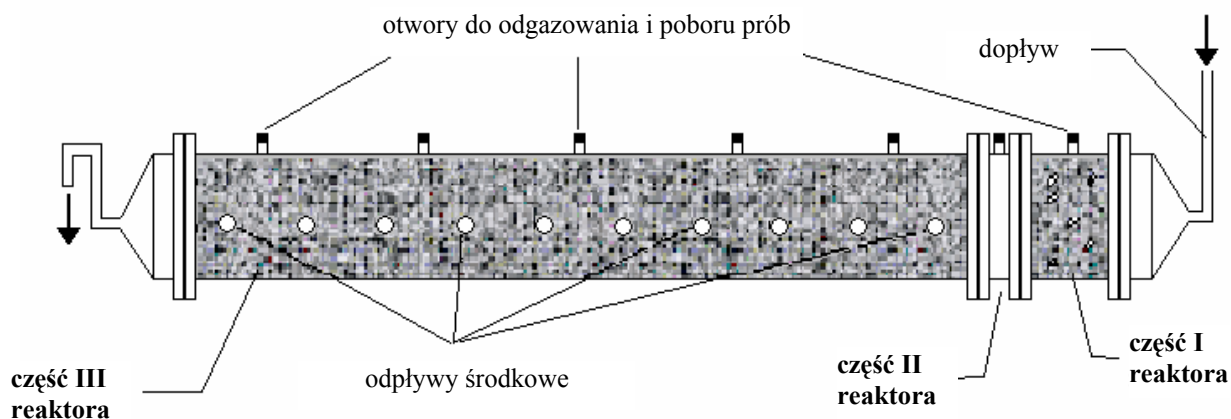


**Fot. 1** Reaktor do badań denitryfikacji *in situ*

Wstępne badania przebiegu denitryfikacji przeprowadzono w reaktorze (fot.1, rys.5) wykonanym z rury ze szkła organicznego o średnicy 19,4 cm, długości 2,44 m. Składał się z

trzech części oddzielonych od siebie siatkami z otworami o średnicy ok. 1 mm. Wydzielone części reaktora charakteryzowały następujące objętości:

- część I - 8,57 l
- część II - 3,55 l
- część III - 59,97 l.



**Rysunek 5.** Schemat reaktora do badań denitryfikacji *in situ*

Reaktor posiadał w górnej części otwory służące do odprowadzania produktów gazowych oraz do poboru prób. Część III zaopatrzona została w zamykane odpływy środkowe. Część I reaktora została wypełniona mieszaniną piasku i słomy owsianej. Część II pozostała niewypełniona, ponieważ analizowanie jej zawartości służyło określeniu zmian zachodzących w części I reaktora. Część III, będąca modelem złoża wodonośnego, została wypełniona piaskiem.

Zamknięcia hydrauliczne dopływu oraz odpływu końcowego pozwalały na utrzymanie wewnątrz reaktora warunków beztlenowych. Reaktor w trakcie badań chroniony był przed dostępem światła.

Zbiornik wody surowej o poj. 27 l posiadał zamknięcie hydrauliczne. Wodę surową odtleniano poprzez barbotaż azotem gazowym. Zawartość tlenu mierzona była w sposób ciągły przy pomocy sondy tlenowej, zainstalowanej w zbiorniku. Zawartość zbiornika była uśredniana za pomocą mieszadła magnetycznego. Wodę doprowadzano do reaktora przy pomocy pompy perystaltycznej.

### 3.1.2. Metodyka badań technologicznych

Część I reaktora do badań denitryfikacji w gruncie wypełniona została mieszaniną słomy owsianej i piasku. Przeprowadzono analizę fizyczno-chemiczną słomy oraz analizę granulometryczną piasku.

Wodę surową preparowano z wody wodociągowej uzupełnionej odpowiednią ilością azotu azotanowego (roztwór  $\text{KNO}_3$ ) oraz fosforanów (roztwór  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Ilość dawkowanych fosforanów obliczano na podstawie badań składu chemicznego komórki bakteryjnej - stosunek wagowy N:P równy 5:1. Wodę surową, zawierającą odpowiednie ilości azotanów i fosforanów, zamkniętą hydraulicznie w zbiorniku, odtleniano poprzez intensywny barbotaż azotem gazowym. Stężenie tlenu w wodzie mierzone było w sposób ciągły sondą tlenową.

Badania prowadzono w temperaturze otoczenia wynoszącej średnio 17-22°C.

Czas retencji przeliczano na objętość pustego reaktora wynoszącą 72,09 l. Obciążenie reaktora ładunkiem azotanów obliczano wg wzoru:

$$\text{Obciążenie reaktora (O)} = \frac{Q_d \cdot c_{o(\text{N-NO}_3)}}{V}$$

$Q_d$  – przepływ dobowy (l/d)

$c_{o(\text{N-NO}_3)}$  – stężenie dopływających azotanów (mg N/l)

$V$  – objętość pustego reaktora (l)

W celu określenia warunków przebiegu procesu denitryfikacji *in situ* badano wpływ poszczególnych parametrów na wydajność procesu.

- Wpływ wzrostu obciążenia objętości reaktora ładunkiem azotanów na przebieg procesu denitryfikacji *in situ*. Część I reaktora została wypełniona mieszaniną słomy owsianej i piasku w proporcji objętościowej 3:10. Przed przystąpieniem do badań wypełnienie części I reaktora zostało zaszczerpione biomasą denitryfikacyjną pochodzącą z cieczy nadosadowej osadu czynnego. Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|   |           |
|---|-----------|
| przepływ dobowy, l/d                                      | 7,09-9,90 |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N- $\text{NO}_3^-$ /l·d | 1,29-5,54 |
| czas retencji, d  | 10,2-7,3  |
| temperatura, °C   | 15-23,1   |
| czas prowadzenia badań, d                                 | 91        |

Wzrost obciążenia reaktora ładunkiem azotanów uzyskiwano przez podwyższanie stężenia azotanów dawkowanych do wody surowej od 13,1 do 39 mg N/l, a następnie poprzez zwiększanie natężenia przepływu od 7,34 do 9,90 l/d. Fosforany dawkowano do wody surowej stechiometrycznie do stężenia azotanów. Słoma owsiana wypełniająca część I reaktora stanowiła jedyne źródło węgla organicznego dla bakterii denitryfikacyjnych.

- Wpływ braku fosforanów w dopływie na przebieg procesu denitryfikacji *in situ*. Badania prowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|   |              |
|---|--------------|
| przepływ dobowy, l/d  | 9,87 ; 3,48  |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d | 5,58 ; 1,93  |
| czas retencji, d  | 7,30 ; 20,72 |
| temperatura, °C   | 16,2-18,7    |
| czas prowadzenia badań, d   | 53           |

Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło 40-40,8 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

- Wpływ stężenia związków węgla organicznego na przebieg denitryfikacji *in situ*. Zmieniono wypełnienie I części reaktora. Wykonano badania bakteriologiczne usuniętego wypełnienia mające na celu potwierdzenie obecności denitryfikantów. Nowe wypełnienie stanowiła mieszanina piasku i słomy owsianej w proporcji objętościowej 10:2. Celem badań było określenie czasu wpracowania biomasy denitryfikacyjnej, a następnie zbadanie przebiegu procesu denitryfikacji przy niższej zawartości związków węgla organicznego pochodzących z rozkładu słomy owsianej. Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|   |           |
|---|-----------|
| przepływ dobowy, l/d  | 7,33      |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d | 1,79-4,87 |
| czas retencji, d.   | 9,83      |
| temperatura, °C   | 20,9-27   |
| czas prowadzenia badań, d   | 90        |

Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło od 17,6 do 47,9 mg N/l. Woda surowa nie zawierała fosforanów.

W celu kontrolowania przebiegu procesów zachodzących wewnątrz reaktora analizowano próby wody z następujących części urządzenia:

- zbiornik wody surowej,
- II część reaktora,
- 10 zamykanych odpływów w III części,

- odpływ końcowy.

Pomiar pH wykonywano bezpośrednio po pobraniu próby. Utlenialność oznaczano w próbach dekantowanych. Pozostałe wskaźniki badano po przefiltrowaniu próby na bibule filtracyjnej.

Codziennie badano temperaturę przebiegu procesu oraz dobowy przepływ.

### 3.1.3. Metody analityczne

Wypełnienie reaktora badano na obecność bakterii denitryfikacyjnych za pomocą miana, przez posiew na płynne pożywki selektywne (Rodina 1967).

W czasie badań prowadzono normatywną analitykę fizyczno-chemiczną, stosując następujące metody:

- azot ogólny, amonowy, azotynowy i azotanowy - kolorymetrycznie, mg N/l,
- fosfor ogólny i fosforany - kolorymetrycznie, mg P/l,
- poziom substratów organicznych metodą nadmanganianową (utlenialność) oraz dwuchromianową (ChZT), mg O<sub>2</sub>/l,
- odczyn, pH - potencjometrycznie,
- zasadowość ogólną - potencjometrycznie, mval/l, mg CaCO<sub>3</sub>/l,
- siarczany – wagowo, mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l,
- metale – pomiar absorpcji atomowej, mg Me/l,
- pomiar stężenia tlenu - sondą tlenową, mg O<sub>2</sub>/l,
- pomiar temperatury - czujnikiem temperatury, °C,
- suchą pozostałość w formie ogólnej, organicznej i mineralnej - wagowo, g sm/l,

Wszystkie analizy wykonywano zgodnie z obowiązującymi normami w oznaczaniu domieszek w wodzie i ściekach.

## **3.2. Wyniki badań**

### 3.2.1. Analiza granulometryczna piasku

Wykonano analizę sitową piasku wypełniającego reaktor. Na podstawie przebiegu krzywej uziarnienia, przedstawionej na rys.6, określono następujące parametry charakteryzujące granulację:

- średnicę czynną piasku odpowiadającą na krzywej uziarnienia 10 % wagowych  

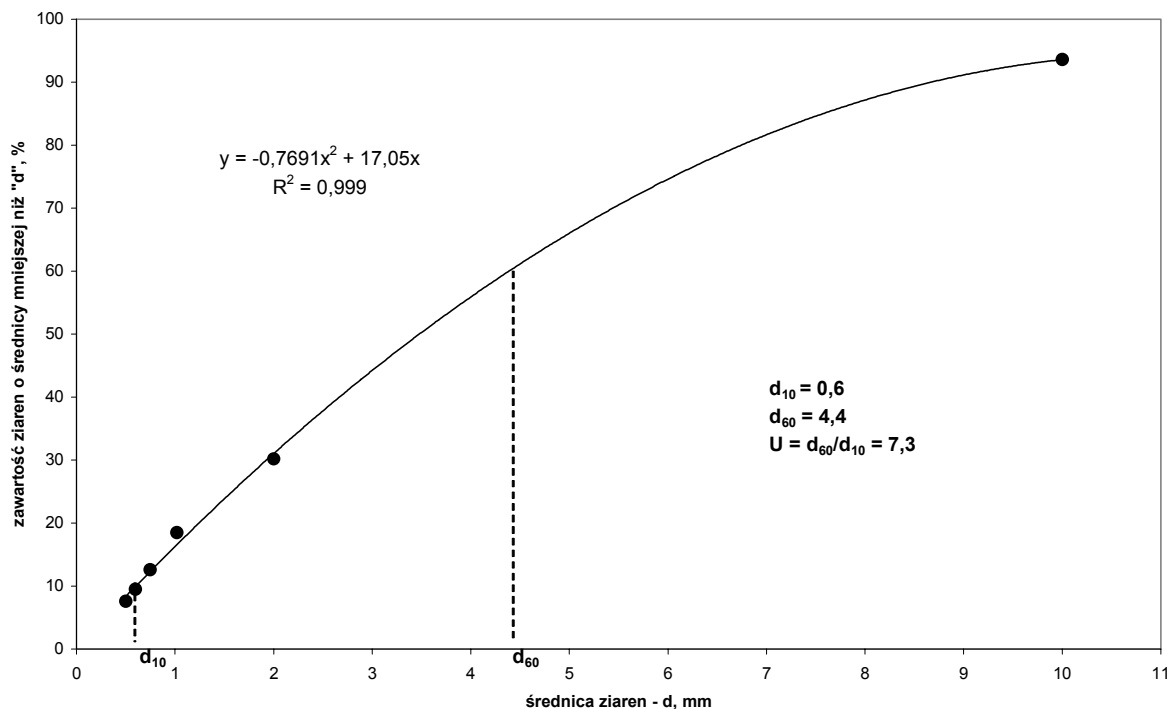
$$d_{10} = 0,6 \text{ mm},$$
- średnicę odpowiadającą na krzywej uziarnienia 60 % wagowych

$$d_{60} = 4,4 \text{ mm.}$$

- współczynnik nierównomierności uziarnienia pasku:

$$U = d_{60}/d_{10} = 7,3$$

Wysoki współczynnik nierównomierności uziarnienia piasku świadczy o dużym zróżnicowaniu granulacji piasku, co znacznie ułatwia filtrację wody.



**Rysunek 6.** Wykres uziarnienia piasku stosowanego do wypełnienia reaktora do badań denitryfikacji *in situ*

### 3.2.2. Charakterystyka fizyczno-chemiczna słomy owsianej

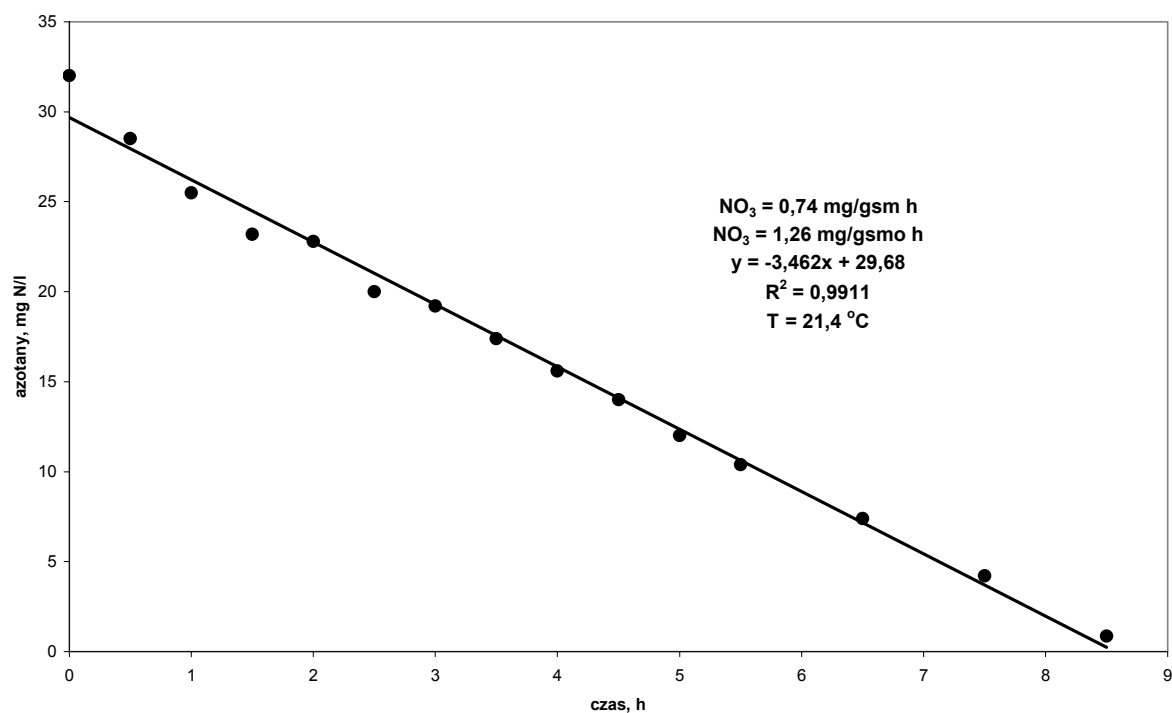
Słoma owsiana wypełniająca część I reaktora stanowiła zasadnicze źródło węgla organicznego niezbędnego dla przebiegu procesu denitryfikacji. Słomę charakteryzowały następujące parametry fizyczno-chemiczne:

|                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| sucha masa ogólna     | 901,6 g/kg      |
| uwodnienie            | 9,8 %           |
| związki organiczne    | 93,48 %         |
| związki mineralne     | 6,52 %          |
| azot ogólny Kjeldahla | 0,39 mg N/g sm  |
| fosfor ogólny         | 1,31 mg P/g sm  |
| sód                   | 0,10 mg Na/g sm |
| potas                 | 21,44 mg K/g sm |
| wapń                  | 2,05 mg Ca/g sm |

|               |                  |
|---------------|------------------|
| magnez        | 0,537 mg Mg/g sm |
| żelazo ogólne | 0,034 mg Fe/g sm |
| mangan        | 0,034 mg Mn/g sm |
| cynk          | 0,013 mg Zn/g sm |
| miedź         | 0,003 mg Cu/g sm |
| ołów          | 0,010 mg Pb/g sm |
| nikiel        | 0,010 mg Ni/g sm |
| kadm          | 0,002 mg Cd/g sm |
| chrom         | 0,001 mg Cr/g sm |

### 3.2.3. Wpływ obciążenia objętości reaktora ładunkiem azotanów na przebieg denitryfikacji *in situ*

Materiał wypełniający I część reaktora (mieszanina słomy owsianej i piasku) został zaszczerpiony biomasą denitryfikacyjną zawartą w cieczy nadosadowej osadu czynnego, pobranego z komory osadu czynnego oczyszczalni ścieków w Kątach Wrocławskich.



**Rysunek 7.** Szybkość denitryfikacji w badaniach testowych inokulum (osad czynny)

Kondycję fizjologiczną biomasy określono w badaniach testowych. Z przebiegu procesu denitryfikacji (rys.7) wynika, że testowana ciecz nadosadowa zawierała bakterie denitryfikacyjne zdolne, w odpowiednich warunkach, do efektywnego usuwania azotanów.

**Tabela 2.** Parametry technologiczne procesu oraz charakterystyka fizyczno-chemiczna prób pobieranych z poszczególnych części reaktora w stanie ustalonym pierwszej serii badań denitryfikacji *in situ*

| <b>Parametry technologiczne procesu</b>              |       |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Przepływ, l/d  | 7,09  | 7,23  | 7,34  | 8,14  | 9,9   |
| Czas retencji*,d                                     | 10,2  | 10,0  | 9,8   | 8,9   | 7,3   |
| Obciążenie**, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l-d | 1,29  | 2,63  | 3,97  | 4,52  | 5,54  |
| <b>Charakterystyka fizyczno - chemiczna prób</b>     |       |       |       |       |       |
| <b>Azot azotanowy, mg N/l</b>                        |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 13,1  | 26,2  | 38,97 | 40,04 | 40,33 |
| II część reaktora                                    | 0,21  | 0,15  | 15,02 | 19,34 | 22,87 |
| Odływ  | 0,18  | 0,1   | 12,67 | 18,6  | 22,5  |
| <b>Redukcja azotanów, %</b>                          |       |       |       |       |       |
| II część reaktora                                    | 98,4  | 99,4  | 61,5  | 51,7  | 43,3  |
| Odływ  | 98,6  | 99,6  | 67,5  | 53,5  | 44,2  |
| <b>Azot azotynowy, mg N/l</b>                        |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 0,17  | 0,15  | 0,23  | 0,13  | 0,11  |
| II część reaktora                                    | 0,04  | 0,09  | 3,54  | 3,13  | 3,51  |
| Odływ  | 0,01  | 0,01  | 1,77  | 2,9   | 2,94  |
| <b>Azot amonowy, mg N/l</b>                          |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 0,04  | 0     | 0,02  | 0,12  | 0,13  |
| II część reaktora                                    | 1,0   | 0,36  | 0,41  | 0,26  | 0,5   |
| Odływ  | 0,78  | 0,77  | 0,37  | 0,3   | 0,31  |
| <b>Siarczany, mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l</b>   |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 86,0  | -     | 96,3  | -     | 105,2 |
| II część reaktora                                    | 77,2  | -     | 95,9  | -     | 104,3 |
| Odływ  | 76,5  | -     | 95,5  | -     | 103,3 |
| <b>Zasadowość, mval/l</b>                            |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 2,94  | 2,9   | 2,81  | 2,67  | 2,75  |
| II część reaktora                                    | 3,61  | 4,05  | 4,13  | 3,89  | 3,61  |
| Odływ  | 3,71  | 4,1   | 3,92  | 3,72  | 3,54  |
| <b>Fosforany, mg P/l</b>                             |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 2,52  | 5,22  | 7,3   | 6,73  | 7,32  |
| II część reaktora                                    | 1,51  | 1,9   | 6,2   | 6,57  | 6,86  |
| Odływ  | 0,14  | 0,12  | 2,34  | 3,87  | 4,31  |
| <b>Utlenialność, mg O<sub>2</sub>/l</b>              |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 2,73  | 3,14  | 2,64  | 2,26  | 2,16  |
| II część reaktora                                    | 16,18 | 13,8  | 11,36 | 12,06 | 10,08 |
| Odływ  | 11,84 | 12,65 | 6,36  | 7,82  | 7,51  |
| <b>pH</b>  |       |       |       |       |       |
| Woda surowa  | 8,29  | 8,4   | 8,17  | 8,0   | 8,3   |
| II część reaktora                                    | 7,07  | 7,23  | 7,59  | 7,65  | 7,75  |
| Odływ  | 7,05  | 7,04  | 7,53  | 7,8   | 7,86  |

\*-czas retencji przeliczony na pusty reaktor

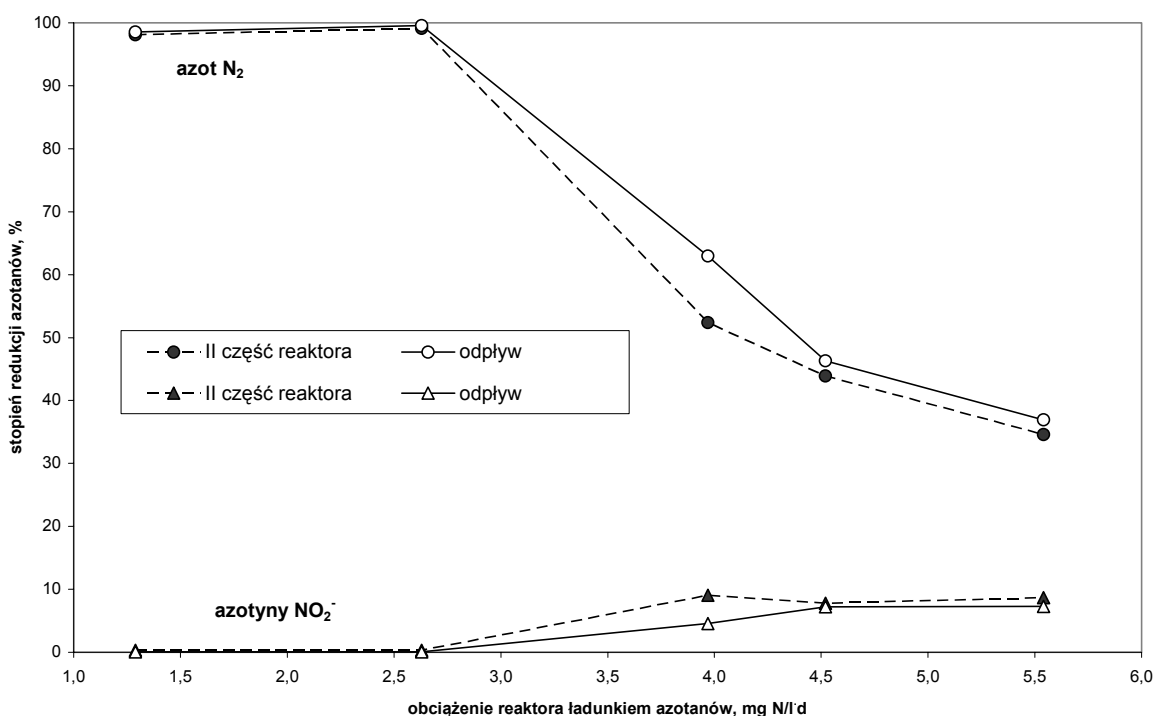
\*\*-obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów



W pierwszej serii badań zwiększano obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów od 1,29 do 5,54 mg N/l·d. Wzrost obciążenia uzyskiwano początkowo w wyniku zwiększania stężenia azotanów w wodzie surowej od 13,1 do 39 mg N/l. Następnie, przy stężeniu azotanów w wodzie surowej na poziomie ok. 40 mg N/l, zwiększano natężenie przepływu od 7,34 do 9,90 l/d.

Fosforany dawkowano do wody surowej stechiometrycznie do zawartości azotanów (N:P = 5:1). Jedyne źródło węgla organicznego stanowiła słoma owsiana wypełniająca I część reaktora. Czas retencji przeliczono na pusty reaktor i utrzymywano na poziomie 9,8-10,2 d, a następnie skracano do 7,3 d.

Zaszczepienie I części reaktora biomasą denitryfikacyjną spowodowało natychmiastową redukcję azotanów w reaktorze po rozpoczęciu dawkowania wody surowej.



**Rysunek 8.** Zależność stopnia redukcji azotanów do azotynów i azotu gazowego od obciążenia objętości reaktora ładunkiem azotanów (pierwsza seria badań denitryfikacji *in situ*)

W pierwszej serii badań denitryfikacji *in situ* (tab.2, rys.8), przy obciążeniach ładunkiem azotu azotanowego 1,29 i 2,63 mg N/l·d i podobnym czasie retencji – 10-10,2 dób, osiągnięto w reaktorze niemal 100 % redukcję azotanów już w jego II części. Azotyny, będące produktem przejściowym procesu denitryfikacji, w warunkach pełnej redukcji azotanów obecne były w II części reaktora i w odpływie w śladowych ilościach.

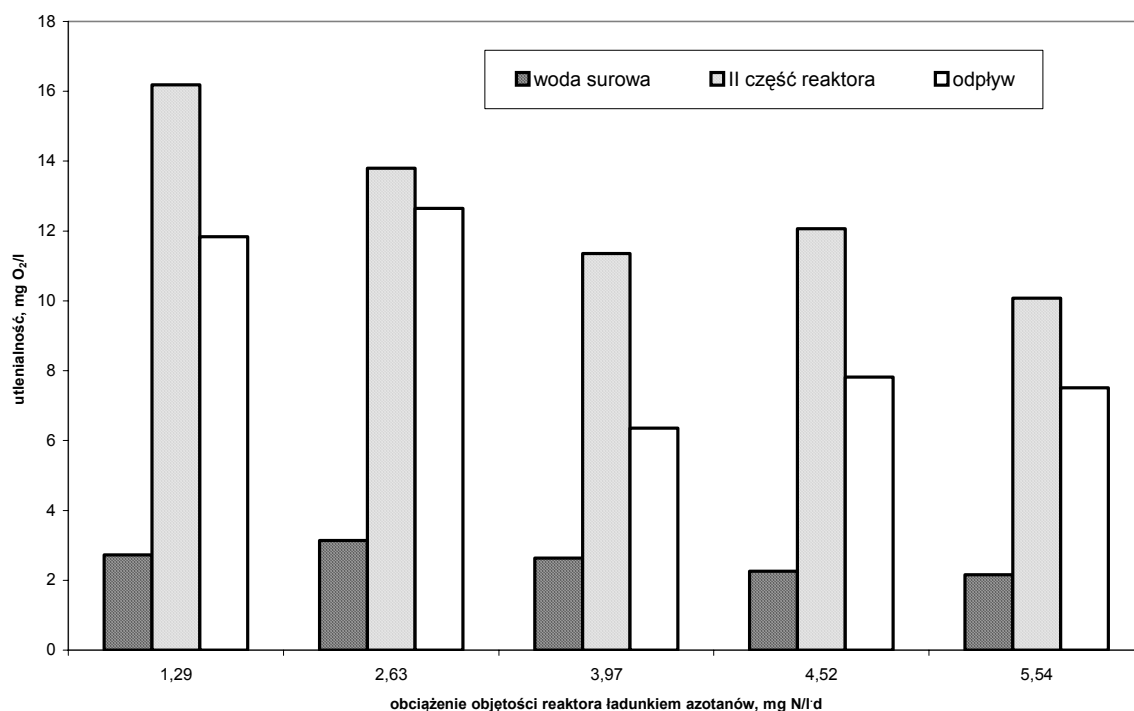
Na skutek niskiego obciążenia ładunkiem azotanów, pozostałe po procesie denitryfikacji składniki pokarmowe były wykorzystywane przez bakterie siarkowe do przemiany siarczanów do siarkowodoru i siarki elementarnej. W II części reaktora utrzymywał się zapach siarkowodoru, w zbiorniku wody odpływającej z reaktora stwierdzono obecność opalizującego kożucha siarkowego. W reaktorze powstały niewielkie martwe strefy, w których widoczne było tworzenie czarnych osadów siarczków. Przebieg procesu redukcji siarczanów do siarkowodoru i siarki elementarnej znalazł odzwierciedlenie w analizie zawartości siarczanów w poszczególnych częściach reaktora (tab.2). Stwierdzono, że przy najniższym badanym obciążeniu reaktora ładunkiem azotanów (1,29 mg N/l-d) redukcja siarczanów w wodzie przepływającej przez objętość reaktora wynosiła 11%.

W przypadku niskiego obciążenia reaktora ładunkiem azotanów redukcja azotanów mogła się odbywać na drodze biochemicznej denitryfikacji oraz redukcji siarkowodorem.

Po zwiększeniu obciążenia reaktora ładunkiem azotanów do 3,97 mg N/l-d obniżył się stopień redukcji azotanów (tab.2, rys.8). Azotany w wodzie przepływającej przez objętość reaktora, redukowane były w 62,9% do azotu gazowego, a w 4,5% do azotynów. Przy najwyższym badanym obciążeniu (5,54 mg N/l-d) azotany ulegały redukcji w 36,9% do azotu gazowego i w 7,3% do azotynów. Stężenie azotynów w odpływie przekraczało wartości normatywne. Proces denitryfikacji przebiegał najintensywniej w I części reaktora zawierającej słomę, z uwagi na obecność związków węgla organicznego oraz denitryfikantów.

W przypadku niepełnej redukcji azotanów składniki pokarmowe były wykorzystywane w procesie denitryfikacji, nie stwierdzono przebiegu procesu redukcji siarczanów w reaktorze.

Na skutek rozkładu słomy owsianej, w wodzie pobieranej z II część reaktora wzrastało stężenie związków organicznych, co znalazło odzwierciedlenie w poziomie utlenialności (rys.9). Przy obciążeniu objętości reaktora ładunkiem azotanów od 1,29 do 2,63 mg N/l-d, poziom utlenialności był wysoki w II części reaktora oraz w odpływie. Po zwiększeniu obciążenia powyżej 3,97 mg N/l-d związki organiczne były intensywnie wykorzystywane w procesach biochemicznych, co spowodowało obniżenie utlenialności w wodzie odpływającej z reaktora. Poziom utlenialności przekraczał jednak wartości normatywne (powyżej 5 mg O<sub>2</sub>/l). Wyniki te świadczą o obecności związków węgla organicznego trudno przyswajalnych przez biomasę.



**Rysunek 9.** Zmiana utlenialności w poszczególnych częściach reaktora przy różnych obciążeniach objętości reaktora ładunkiem azotanów (pierwsza seria badań denitryfikacji *in situ*)

W pierwszej serii badań zbadano stężenie jonów metali w wodzie przepływającej przez reaktor. Wyniki analiz przedstawiono w tab.3.

**Tabela 3.** Wyniki analizy metali w próbach pobieranych z poszczególnych części reaktora w pierwszej serii badań denitryfikacji *in situ*

| Wskaźnik  | Jednostka | Woda surowa | II część reaktora | Odplyw |
|-----------|-----------|-------------|-------------------|--------|
| 1. Żelazo | mg Fe/l   | 0,23        | 0,14              | 0,30   |
| 2. Mangan | mg Mn/l   | 0,04        | 0,06              | 0,81   |
| 3. Wapń   | mg Ca/l   | 75,0        | 70,00             | 76,00  |
| 4. Magnez | mg Mg/l   | 11,4        | 11,1              | 14,3   |
| 5. Sód    | mg Na/l   | 15,3        | 15,4              | 15,2   |
| 6. Potas  | mg K/l    | 102,8       | 92,66             | 86,83  |

Potas jest jednym z podstawowych składników pokarmowych bakterii. Jest aktywatorem enzymów katalizujących wytwarzanie wiązań peptydowych w procesie syntezy białka (Kotelko i wsp. 1979). Obniżenie stężenia jonów potasu w reaktorze wskazuje na znaczne zużycie tych jonów w procesach biochemicznych.

Magnez i żelazo odgrywają również ważną rolę w rozwoju flory bakteryjnej. Magnez spełnia rolę koenzymu większości enzymów katalizujących reakcję fosforylacji. Żelazo

wchodzi w skład cytochromów i białek. W I części reaktora, na skutek przebiegu procesów biochemicznych, następowało obniżenie stężenia jonów magnezu i żelaza. W III części zarówno jony magnezu, jak i żelaza wypłukiwały się z piasku wypełniającego reaktor (zawartość w piasku jonów magnezu – 0,28 mg/g sm, żelaza – 0,46 mg/g sm). Przyczyną zmian w stężeniu jonów żelaza mogła być również obecność fosforanów, które reagując z jonami żelaza tworzą trudno rozpuszczalny fosforan żelaza –  $\text{FePO}_4$ .

Sód, wapń i mangan należą do pierwiastków „śladowych”, nieznaczne ich ilości są potrzebne do prawidłowego funkcjonowania bakterii. Zmiany stężenia sodu i wapnia były niewielkie w poszczególnych częściach reaktora. Stwierdzono natomiast intensywne wypłukiwanie jonów manganu z piasku wypełniającego III część reaktora (zawartość manganu w piasku – 0,03 mg/g sm).

#### 3.2.4. Wpływ braku fosforanów na przebieg denitryfikacji *in situ*

W drugiej serii badano wpływ braku fosforanów w wodzie surowej na przebieg procesu denitryfikacji *in situ*. Początkowo natężenie przepływu utrzymywano na poziomie 9,87 l/d, obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów - 5,58 mg N/l·d, czas retencji - 7,30d. Później zmniejszono natężenie przepływu do 3,48 l/d, obciążenie ładunkiem azotanów wynosiło 1,93 mg N/l·d, czas retencji - 20,72 d. Badania w drugiej serii przeprowadzono w temperaturze 16,2-18,7 °C.

Stężenie azotanów w wodzie surowej utrzymywano na poziomie 40 mg N- $\text{NO}_3^-$ /l.

Przebieg uwalniania fosforanów w poszczególnych częściach reaktora przy różnych natężeniach przepływu dobowego przedstawiono na rys.10 i 11.

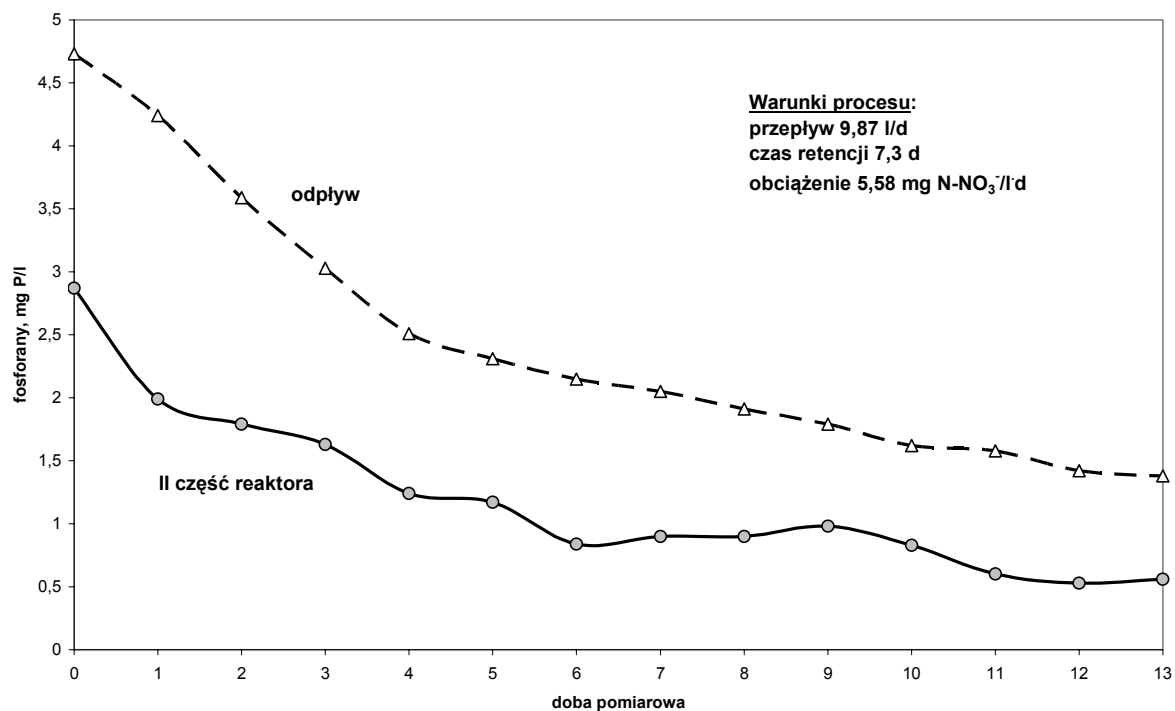
Przy obciążeniu ładunkiem azotanów 5,58 mg N/l·d, brak fosforanów w dopływie nie wpływał znacząco na przebieg procesu denitryfikacji azotanów. Fosforany, konieczne dla prawidłowego przebiegu denitryfikacji, były uwalniane w I oraz III części reaktora (rys.10). Redukcja azotanów wynosiła ok. 40% w II części reaktora i 41% w odpływie. Przy porównywalnym obciążeniu wynoszącym 5,54 mg N/l·d i fosforanach dawkowanych stechiometrycznie uzyskano 43% redukcji azotanów w II części reaktora i 44% w odpływie (tab.2). Fosforany prawdopodobnie ulegały kumulacji w reaktorze w okresie wcześniej prowadzonych badań denitryfikacji i po zaprzestaniu ich dawkowania uwalniały się w wyniku procesów sorpcji lub biodegradacji. Fosforany mogły również pochodzić z rozkładu słomy owsianej.

**Tabela 4.** Parametry technologiczne procesu oraz charakterystyka fizyczno-chemiczna prób pobieranych z poszczególnych części reaktora w stanie ustalonym drugiej serii badań denitryfikacji *in situ*

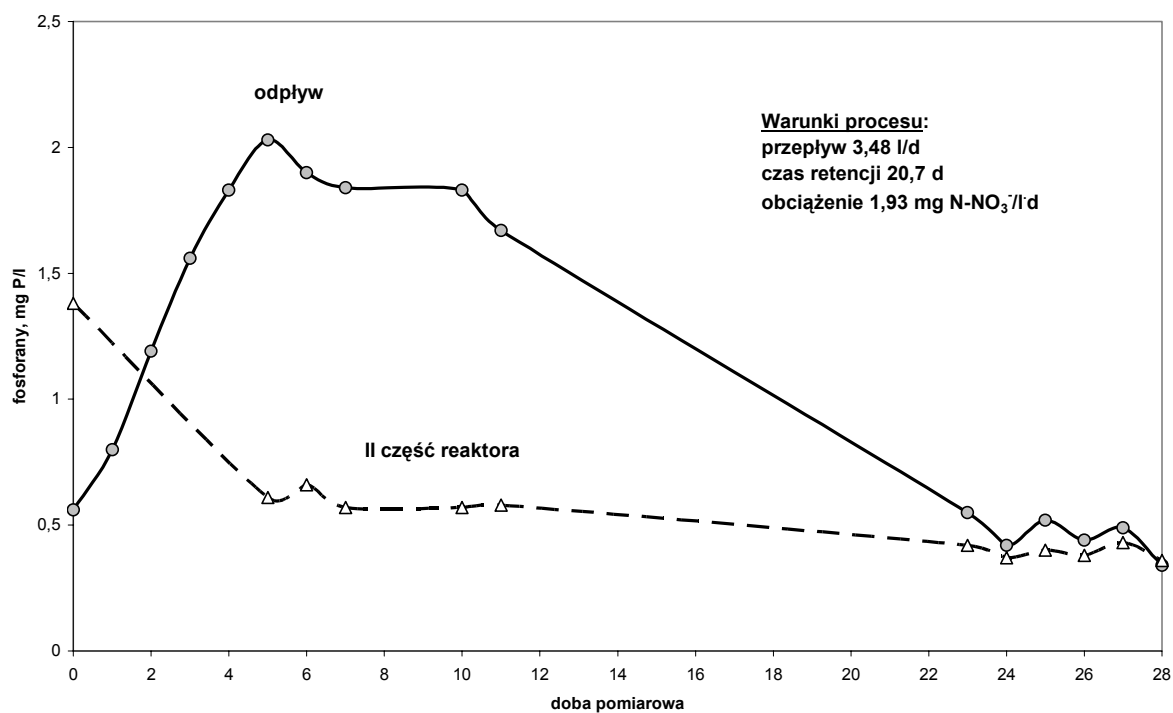
| <b>Parametry technologiczne procesu</b>              |       |       |
|--|-------|-------|
| Przepływ, l/d  | 9,87  | 3,48  |
| Czas retencji*,d                                     | 7,30  | 20,72 |
| Obciążenie**, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d | 5,58  | 1,93  |
| <b>Charakterystyka fizyczno - chemiczna prób</b>     |       |       |
| <b>Azot azotanowy, mg N/l</b>                        |       |       |
| Woda surowa  | 40,75 | 40,00 |
| II część reaktora                                    | 24,4  | 12    |
| Odływ  | 24    | 5,6   |
| <b>Redukcja azotanów, %</b>                          |       |       |
| II część reaktora                                    | 40,1  | 70    |
| Odływ  | 41,1  | 86    |
| <b>Azot azotynowy, mg N/l</b>                        |       |       |
| Woda surowa  | 0,07  | 0,15  |
| II część reaktora                                    | 3,38  | 2,22  |
| Odływ  | 1,96  | 0,085 |
| <b>Azot amonowy, mg N/l</b>                          |       |       |
| Woda surowa  | 0,02  | 0,03  |
| II część reaktora                                    | 0,22  | 0,24  |
| Odływ  | 0,12  | 0,01  |
| <b>Zasadowość, mval/l</b>                            |       |       |
| Woda surowa  | 3,11  | 3,06  |
| II część reaktora                                    | 3,94  | 4,7   |
| Odływ  | 3,88  | 5,6   |
| <b>Fosforany, mg P/l</b>                             |       |       |
| Woda surowa  | 0,01  | 0,02  |
| II część reaktora                                    | 0,56  | 0,34  |
| Odływ  | 1,38  | 0,36  |
| <b>Utlenialność, mg O<sub>2</sub>/l</b>              |       |       |
| Woda surowa  | 2,53  | 2,72  |
| II część reaktora                                    | 10,38 | 10,69 |
| Odływ  | 6,92  | 4,65  |
| <b>pH</b>  |       |       |
| Woda surowa  | 8,47  | 8,34  |
| II część reaktora                                    | 7,73  | 7,69  |
| Odływ  | 7,82  | 8,04  |

\*-czas retencji przeliczony na pusty reaktor

\*\*-obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów



**Rysunek 10.** Przebieg uwalniania fosforanów w objętości reaktora w kolejnych dobach pomiarowych –  $Q=9,87$  l/d (druga seria badań denitryfikacji *in situ*)



**Rysunek 11.** Przebieg uwalniania fosforanów w objętości reaktora w kolejnych dobach pomiarowych -  $Q = 3,48$  l/d (druga seria badań denitryfikacji *in situ*)

W wodzie odpływającej z reaktora stężenie azotynów (1,96 mg N/l) i wartość utlenialności (6,9 mg O<sub>2</sub>/l) przekraczały wartości normatywne.

Przy obciążeniu ładunkiem azotanów 1,93 mg N/l·d i trzykrotnie niższym przepływie dobowym, stwierdzono początkowo wzrost stężenia uwalnianych w II części reaktora fosforanów do wartości ok. 2 mg P/l, później spadek do ok. 0,35 mg P/l zarówno w II części reaktora, jak i w odpływie (rys.11). Brak fosforanów w wodzie surowej zasilającej reaktor nie wpływał znacząco na przebieg procesu denitryfikacji azotanów. Redukcja azotanów wynosiła ok. 70 % w II części reaktora oraz ok. 86 % w odpływie.

Po wydłużeniu czasu retencji do 20,72 d, stężenie azotynów, poziom utlenialności i pozostałe wskaźniki w wodzie odpływającej z reaktora nie przekraczały wartości normatywnych (tab.4).

Z badań wynika, że dopuszczalne są przerwy w dawkowaniu fosforanów. Zapotrzebowanie bakterii denitryfikacyjnych na fosforany jest niskie. Fosforany ulegały kumulacji w reaktorze w trakcie badań i w przypadku ich czasowego niedoboru były uwalniane. Mogły także pochodzić z biodegradacji biomasy oraz uwalniać się w wyniku rozkładu słomy owsianej. Czasowy brak fosforanów w wodzie surowej (ok. 1,5 miesiąca) nie wpłynął znacząco na wydajność procesu denitryfikacji w reaktorze.

### 3.2.5. Wpływ stężenia związków węgla organicznego na przebieg denitryfikacji *in situ*

W trzeciej serii badań wymieniono wypełnienie I części reaktora, aby oszacować czas wpracowania biomasy denitryfikacyjnej oraz w celu zbadania przebiegu denitryfikacji przy niższym stężeniu uwalnianego węgla organicznego. Zastosowano mieszaninę słomy owsianej i piasku w stosunku objętościowym 2:10.

Wypełnienie I części reaktora, stosowane w pierwszych dwu seriach badań (stosunek objętościowy piasku do słomy 10:3), poddano analizie bakteriologicznej, która wykazała obecność bakterii denitryfikacyjnych (NPL) w liczbie  $2,4 \times 10^5$  kom./g wypełnienia.

W trzeciej serii badań zwiększono obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów od 1,8 do 4,8 mg N/l·d. Wzrost obciążenia uzyskiwano w wyniku zwiększania stężenia azotanów w wodzie surowej od 17,6 do 47,9 mg N/l. Do wody surowej nie dawkowano fosforanów. Jedyne źródło węgla organicznego stanowiła słoma owsiana wypełniająca I część reaktora. Czas retencji (przeliczony na pusty reaktor) utrzymywano na poziomie 9,83d.

**Tabela 5.** Parametry technologiczne procesu oraz charakterystyka fizyczno-chemiczna prób pobieranych z poszczególnych części reaktora w stanie ustalonym trzeciej serii badań denitryfikacji *in situ*

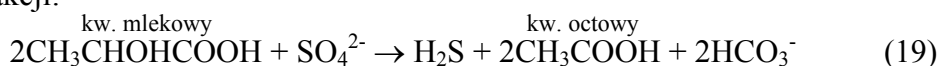
| <i>Parametry technologiczne procesu</i>              |       |       |      |
|--|-------|-------|------|
| Przepływ, l/d  | 7,33  | 7,33  | 7,33 |
| Czas retencji*,d                                     | 9,83  | 9,83  | 9,83 |
| Obciążenie**, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d | 1,8   | 3,2   | 4,8  |
| <i>Charakterystyka fizyczno - chemiczna prób</i>     |       |       |      |
| <b>Azot azotanowy, mg N/l</b>                        |       |       |      |
| Woda surowa  | 17,6  | 31,5  | 47,9 |
| II część reaktora                                    | 0,0   | 1,65  | 38,5 |
| Odpływ   | 0,0   | 0,0   | 35,5 |
| <b>Redukcja azotanów, %</b>                          |       |       |      |
| II część reaktora                                    | 100,0 | 94,8  | 19,6 |
| Odpływ   | 100,0 | 100,0 | 25,9 |
| <b>Azot azotynowy, mg N/l</b>                        |       |       |      |
| Woda surowa  | 0,07  | 0,02  | 0,1  |
| II część reaktora                                    | 0,0   | 2,25  | 1,76 |
| Odpływ   | 0,0   | 0,006 | 0,08 |
| <b>Azot amonowy, mg N/l</b>                          |       |       |      |
| Woda surowa  | 0,0   | 0,0   | 0,0  |
| II część reaktora                                    | 2,1   | 0,87  | 0,08 |
| Odpływ   | 0,05  | 0,88  | 0,08 |
| <b>Siarczany, mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l</b>   |       |       |      |
| Woda surowa  | 95    | -     | 97,1 |
| II część reaktora                                    | 35,5  | -     | 96,5 |
| Odpływ   | 8,6   | -     | 96,3 |
| <b>Zasadowość, mval/l</b>                            |       |       |      |
| Woda surowa  | 2,93  | 3,12  | 2,99 |
| II część reaktora                                    | 4,66  | 4,52  | 3,46 |
| Odpływ   | 6,7   | 5,94  | 3,58 |
| <b>Fosforany, mg P/l</b>                             |       |       |      |
| Woda surowa  | 0,03  | 0,05  | 0,04 |
| II część reaktora                                    | 0,5   | 0,05  | 0,05 |
| Odpływ   | 2,12  | 2,04  | 0,24 |
| <b>Utlenialność, mg O<sub>2</sub>/l</b>              |       |       |      |
| Woda surowa  | 2,77  | 3,17  | 2,56 |
| II część reaktora                                    | 25,2  | 10,97 | 8,12 |
| Odpływ   | 19,2  | 8,79  | 3,42 |
| <b>pH</b>  |       |       |      |
| Woda surowa  | 7,92  | 7,76  | 7,96 |
| II część reaktora                                    | 6,96  | 7,44  | 7,15 |
| Odpływ   | 7,2   | 7,28  | 7,17 |

\*-czas retencji przeliczony na pusty reaktor

\*\*-obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów



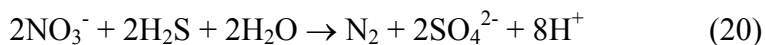
Oszacowanie czasu wpracowania biomasy denitryfikacyjnej w reaktorze nie powiodło się. Po uruchomieniu reaktora zawierającego nowe wypełnienie nastąpił intensywny rozwój bakterii siarkowych, o czym świadczy znaczna obniżka stężenia siarczanów w poszczególnych częściach reaktora. Stężenie siarczanów w wodzie surowej wynosiło 95 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l, w II części reaktora było niższe o 63%, a w odpływie obniżało się o 91% (tab.5). W warunkach beztlenowych mogło dojść do bakteryjnej redukcji siarczanów do siarkowodoru, np. wg reakcji:



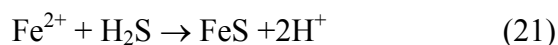
Siarkowódór i siarczki w warunkach beztlenowych hamują redukcję azotanów do azotu gazowego, stymulują natomiast redukcję azotanów do azotu amonowego (p.2.3.3. reakcja 17) i, w mniejszym stopniu, do azotynów.

O przebiegu amonifikacji azotanów świadczą wyniki analizy azotu amonowego (tab.5), którego stężenie wynosiło w II części reaktora ok. 2 mg N/l przy jednocześnie znacznej redukcji siarczanów w poszczególnych częściach reaktora. Azotany ulegały amonifikacji częściowo - ich stężenie obniżało się z 17,6 mg N/l do zera, natomiast stężenie azotu amonowego wzrastało jedynie do 2 mg N/l.

Azotany mogły być zredukowane siarkowodorem wg reakcji:



W obecności żelaza i siarkowodoru mogło dochodzić do powstawania siarczku żelaza wg reakcji:



Obecność siarczku żelaza (np. żelaza) mogła prowadzić do autotroficznej denitryfikacji azotanów (p.2.3.3. reakcje 13-16).

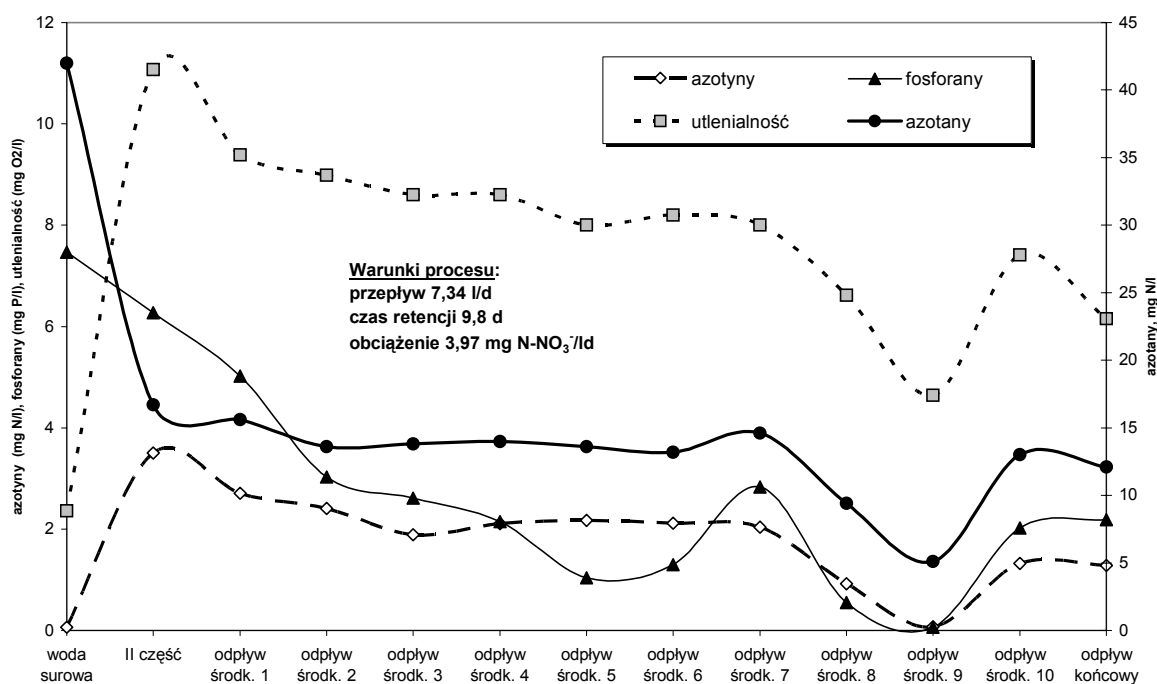
Siarczki żelaza łącznie z biomasą denitryfikacyjną mogły także powodować kolmatację złoża, a w skali technicznej mogą stać się przyczyną kolmatacji filtrów studni. Z czasem denitryfikacja heterotroficzna wpracowała się w reaktorze i stała się procesem dominującym, o czym świadczy brak redukcji siarczanów, wzrost stężenia azotynów w II części reaktora oraz obniżka stężenia azotu amonowego do 0,08 mg N/l (tab.5).

Po zmniejszeniu zawartości słomy w I części reaktora obniżyło się stężenie związków węgla organicznego. Spowodowało to spadek stopnia redukcji azotanów w reaktorze przy podobnym obciążeniu reaktora ich ładunkiem. W przypadku większej ilości słomy wypełniającej barierę, przy obciążeniu reaktora ładunkiem azotanów 5,58 mg N/l-d osiągnięto 41% redukcji azotanów w odpływie, natomiast przy mniejszej ilości słomy i obciążeniu

4,8mg N/l-d azotany były redukowane jedynie w 25,9 % (tab.5). Wydajność procesu denitryfikacji była uzależniona od stężenia, uwalniających się w wyniku rozkładu słomy, związków organicznych. Przy większej zawartości słomy uwalniało się więcej związków węgla, co powodowało wzrost wydajności procesu denitryfikacji. Jednocześnie badania wykazały, że stosowanie słomy jako jedynego źródła węgla organicznego skutkuje brakiem możliwości sterowania zachodzącymi przemianami. Zaletą stosowania słomy jest obniżenie kosztów eksploatacji, ponieważ jest to surowiec tani. Rozkład słomy jest powolny i dlatego może stanowić źródło węgla dla biomasy denitryfikacyjnej przez długi okres czasu.

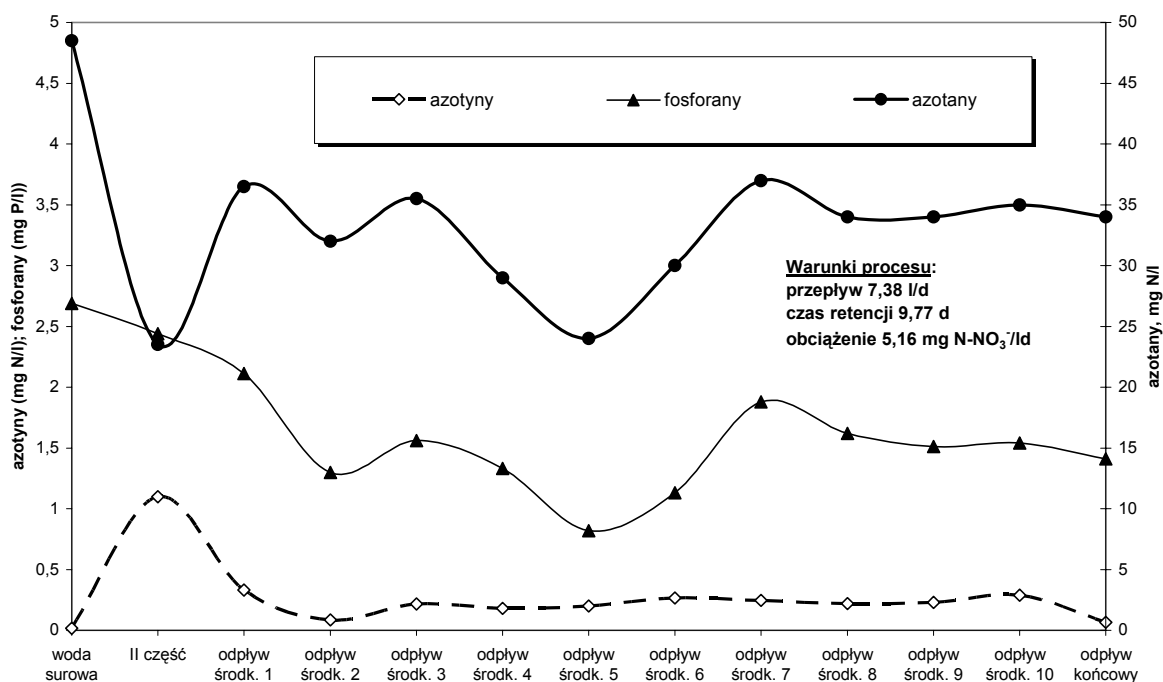
### 3.2.5. Wpływ czasu trwania badań na równomierność przepływu

Podczas ok. półtorarocznej, ciągłej pracy reaktora wielokrotnie badano skład fizykochemiczny prób wody pochodzących z 10 odpływów rozmieszczonych symetrycznie w III części reaktora.



**Rysunek 12.** Przebieg zmian stężenia azotanów, azotynów, fosforanów oraz utlenialności w próbach pobieranych z poszczególnych części reaktora w początkowym okresie badań denitryfikacji *in situ*

Wyniki uzyskane w początkowej fazie badań wstępnych (rys.12) wykazały, że przepływ wody przez końcowy fragment III części reaktora był nierównomierny, poszczególne wskaźniki zanieczyszczenia ulegały tam znacznym wahaniom.



**Rysunek 13.** Przebieg zmian stężenia azotanów, azotynów i fosforanów w próbach pobieranych z poszczególnych części reaktora w końcowej fazie badań denitryfikacji *in situ* (po 1,5 roku ciągłej pracy reaktora)

Wyniki uzyskane po 1,5 roku ciągłej pracy reaktora (rys.13) świadczą o niejednorodności przepływu wody w całej jego objętości. Nie można wykluczyć kolmatacji wypełnienia reaktora w wyniku powstawania produktów gazowych oraz intensywnego rozwoju biomasy w czasie długotrwałej jego pracy. Sprzyjało to tworzeniu kanałów przepływowych. Przyczyną zaburzeń przepływu mogło być również powstawanie siarczków metali. Poziomy przepływ wody w reaktorze także utrudniał uzyskanie jednorodnych warunków w jego objętości.

Nierównomierność przepływu utrudniała interpretację uzyskanych wyników analiz fizyczno-chemicznych.

### 3.3. Omówienie wyników badań denitryfikacji *in situ*

W badaniach denitryfikacji *in situ* wodę surową uzupełnioną w azotany i odpowiednią ilość fosforanów dawkowano do reaktora o przepływie poziomym zawierającego barierę wypełnioną mieszaniną piasku i słomy owsianej. Słoma stanowiła jedyne źródło węgla organicznego. Wypełnienie części I reaktora, zawierające mieszaninę piasku i słomy owsianej w stosunku objętościowym 10:3, zostało zaszczerpione biomasą denitryfikacyjną (rys.7).

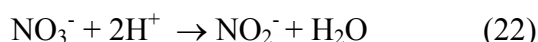
Spowodowało to natychmiastową, znaczną redukcję azotanów w reaktorze po rozpoczęciu dawkowania wody surowej.

W badaniach denitryfikacji *in situ* w reaktorze przy obciążeniach objętości reaktora ładunkiem azotu azotanowego 1,29 i 2,63 mg N/l·d i podobnym czasie retencji – 10-10,2 doby, stwierdzono niemal całkowitą redukcję azotanów w wodzie już po pokonaniu bariery ze słomy (tab.2). Na skutek niskiego obciążenia ładunkiem azotanów, składniki pokarmowe były wykorzystywane przez bakterie siarkowe do przemiany siarczanów do siarkowodoru i siarki elementarnej. Redukcja azotanów mogła się odbywać na drodze biochemicznej denitryfikacji oraz redukcji siarkowodoremi.

Zwiększenie obciążenia reaktora ładunkiem azotu azotanowego do 3,97 mg N/l·d (czas retencji – 9,8 doby) przyczyniło się do obniżenia redukcji azotanów do 61,5 % w II części reaktora i 67,5 % w odpływie. Dalsze zwiększenie obciążenia ładunkiem azotu azotanowego układu poprzez skracanie czasu retencji do 8,9 i 7,3 doby, spowodowało spadek redukcji azotanów (tab.2). Różnice w stężeniach azotanów pozostałych w II części reaktora i w odpływie były niewielkie, co świadczy o braku składników pokarmowych niezbędnych do rozwoju denitryfikantów w III części reaktora. Procesem dominującym była denitryfikacja heterotroficzna.

Stwierdzono, że przy wypełnieniu bariery piaskiem i słomą w stosunku objętościowym 10:3 możliwe jest osiągnięcie 100% redukcji azotanów w odpływie z reaktora przy obciążeniu reaktora ładunkiem azotanów 2,6 mg N/l·d (HRT=10 d). Przy takich parametrach technologicznych stężenie azotanów w odpływie z reaktora mieściło się w granicach dopuszczalnych rozporządzeniem. Stężenie azotu amonowego (do 0,78 mg N/l) nieznacznie przekraczało normatywną wartość. Odpływ charakteryzowała znaczna mętność, a utlenialność dwukrotnie przekraczała wartość normatywną. Było to związane z powstawaniem wysokich stężeń związków organicznych w wyniku rozkładu słomy owsianej. Część z nich była wykorzystywana przez biomasę denitryfikacyjną do redukcji azotanów, reszta, prawdopodobnie trudno przyswajalna, przedostawała się do odpływu. Stwierdzono nierównomierność przepływu wody w reaktorze spowodowaną prawdopodobnie kolmatacją wypełnienia.

Przy niemal całkowitej redukcji azotanów, azotyny w odpływie występowały w śladowych ilościach (tab.2). W przypadku 40-60 % redukcji azotanów następował wzrost stężenia azotynów do wartości znacznie przekraczających normatywne ( $>0,152 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{l}$ ). Przy tych parametrach technologicznych stężenie związków organicznych powstających w wyniku rozkładu słomy było niewystarczające do pełnej denitryfikacji azotanów obecnych w wodzie surowej. Wysokie stężenie azotynów w odpływie świadczy o tym, że denitryfikacja częściowo zatrzymała się na etapie przejściowym, przebiegającym wg reakcji:



W II części reaktora stężenie azotynów było wyższe niż w odpływie w wyniku dalszej przemiany azotynów w III części reaktora. Wydłużenie czasu retencji powoduje obniżkę stężenia azotynów.

Czasowy brak fosforanów w wodzie surowej (ok. 1,5 miesiąca) nie miał znaczącego wpływu na przebieg denitryfikacji *in situ* (tab.4). Oznacza to, że dopuszczalne są przerwy w dawkowaniu fosforanów. Zapotrzebowanie bakterii denitryfikacyjnych na fosforany jest niższe od stosunku wagowego N:P = 5:1. Fosforany ulegają kumulacji i przy ich niedoborze w wodzie surowej są uwalniane (rys.10,11). Fosforany mogą także uwalniać się w wyniku rozkładu słomy.

Badania bakteriologiczne potwierdziły obecność bakterii denitryfikacyjnych w barierze wypełnionej słomą i piaskiem. Stwierdzono  $2,4 \times 10^5$  kom. bakterii denitryfikacyjnych (NPL)/g wypełnienia (stosunek objętościowy piasku do słomy 10:3).

Po zmianie wypełnienia części I reaktora (piasek + słoma owsiana) próbowano określić czas wpracowania denitryfikacji. Nastąpił jednak intensywny rozwój bakterii siarkowych, a powstałe siarczki i siarkowodor powodowały amonifikację azotanów (tab.5). W tych warunkach mogły przebiegać procesy redukcji azotanów siarkowodorem i denitryfikacji autotroficznej, dlatego nie udało się określić czasu wpracowania denitryfikacji heterotroficznej w reaktorze.

Po wpracowaniu procesu zmiana proporcji objętościowej piasku i słomy owsianej z 10:3 na 10:2 spowodowała spadek stężenia uwalnianych związków węgla organicznego, co przyczyniło się do obniżki stopnia redukcji azotanów w reaktorze przy podobnym obciążeniu reaktora ich ładunkiem. Dla proporcji 10:3, przy obciążeniu reaktora ładunkiem azotanów

5,58 mg N/l-d osiągnięto 41% redukcji azotanów w odpływie, natomiast przy proporcji 10:2 i niższym obciążeniu 4,8 mg N/l-d azotany ulegały redukcji jedynie w 25,9 %. Wydajność procesu denitryfikacji zależała od stężenia, uwalniających się w wyniku rozkładu słomy, związków organicznych. Przy większej zawartości słomy uwalniało się więcej związków węgla i wzrastała wydajność procesu denitryfikacji. Stwierdzono, że stosowanie słomy jako jedyne źródła węgla organicznego skutkuje brakiem możliwości sterowania procesem. Słoma może stanowić źródło węgla organicznego przez długi okres czasu, ale powstałe w wyniku jej rozkładu związki węgla są częściowo trudno przyswajalne przez biomasę, co powoduje wysoką wartość utlenialności odpływu.

Niejednorodny przepływ wody przez objętość reaktora prawdopodobnie był spowodowany kolmatacją wypełnienia w wyniku tworzenia produktów gazowych oraz rozwoju biomasy. Równomierny przepływ utrudniało poziome położenie reaktora.

Odczyn wody przepływającej przez reaktor ulegał zmianie w poszczególnych jego częściach. Odczyn wody surowej był zasadowy (pH ok. 8) prawdopodobnie w wyniku rozwoju w zbiorniku wody surowej flory bakteryjnej odpowiedzialnej za przemianę azotanów do azotynów i azotu (woda surowa zawierała śladowe ilości azotynów). W II części reaktora pH obniżało się, ponieważ w wyniku rozkładu słomy owsianej w warunkach beztlenowych mógł przebiegać oprócz denitryfikacji proces powstawania kwasów organicznych. W odpływie pH mieściło się w granicach wartości normatywnych (pH=6,5-9,5).

### **3.4. Wnioski z badań denitryfikacji *in situ***

W wyniku badań procesu denitryfikacji *in situ* przeprowadzonych w reaktorze zawierającym barierę ze słomy stwierdzono, że:

1. Słoma jest surowcem tanim, jej rozkład jest powolny i dlatego może ona stanowić przez długi okres czasu źródło węgla, jednak stosowanie słomy owsianej jako jedyne źródła węgla skutkuje brakiem możliwości sterowania procesem.
2. Określenie czasu wpracowania denitryfikacji heterotroficznej w barierze ze słomy jest trudne, ponieważ dochodzi do rozwoju bakterii siarkowych, a siarkowodor powoduje natychmiastową redukcję azotanów oraz częściowo ich amonifikację.
3. W przypadku 100% redukcji azotanów w reaktorze, przy niskim jego obciążeniu ładunkiem azotanów - 2,6 mg N/l-d ( $t_r=10$  d) stwierdzono zwiększoną utlenialność i

mętność w odpływie, obecność azotu amonowego i redukcję siarczanów do siarkowodoru i siarki elementarnej.

4. Podczas niepełnej redukcji azotanów w reaktorze pojawiły się w odpływie azotyny w stężeniu znacznie przekraczającym normatywne. Obniżkę stężenia azotynów można uzyskać w wyniku wydłużenia czasu retencji.
5. Czasowy brak fosforanów w dopływie nie wpływa znacząco na przebieg denitryfikacji, ponieważ następuje uwalnianie fosforanów kumulowanych w czasie wcześniejszej pracy reaktora oraz powstających w wyniku rozkładu słomy.
6. Wydajność redukcji azotanów w reaktorze obniżała się wraz ze zmniejszaniem zawartości słomy wypełniającej I część reaktora, przy podobnym obciążeniu ładunkiem azotanów.
7. Szybkość rozkładu słomy owsianej oraz przyswajalność uwalnianych związków organicznych przez florę bakteryjną jest czynnikiem limitującym przebieg procesu denitryfikacji *in situ*.
8. Zaletą procesu denitryfikacji *in situ* z udziałem bariery zawierającej mieszaninę piasku i słomy owsianej są niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Trudności w stosowaniu metody mogą być wynikiem:
  - utrudnionego sterowania procesem – brak kontroli nad szybkością rozkładu słomy owsianej,
  - niskiej wydajności procesu denitryfikacji (100% przy maksymalnym obciążeniu 2,6 mg N/l·d),
  - występowania kolmatacji i nierównomiernego przepływu w warstwie wodonośnej wskutek intensywnego przyrostu biomasy, tworzenia produktów gazowych oraz powstawania siarczków metali,
  - obecności ponadnormatywnych stężeń azotynów w wodzie przy niepełnej denitryfikacji azotanów (obniżkę stężenia azotynów można uzyskać przez wydłużenie czasu retencji),
  - wysokiej mętności i utlenialności odpływu oraz obecności siarkowodoru przy pełnej denitryfikacji azotanów,
  - mieszania w warstwie wodonośnej wody pozbawionej azotanów z wodą zanieczyszczoną.

## 4. Badania denitryfikacji na modelu reaktora w zakładzie

Celem pracy było wykonanie badań procesu denitryfikacji w uzdatnianiu wody, które mogłyby zostać wdrożone w zakładach uzdatniania wody. Badania wstępne nad denitryfikacją modelującą proces *in situ* wykazały, iż jest on praktycznie niesterowalny. Wynikiem tego była decyzja o przeprowadzeniu badań pilotowych modelujących przebieg denitryfikacji w zakładzie uzdatniania wody.

Analiza pracy czynnych zakładów denitryfikacji (p.2.6.1.) wykazała, że stosowanie złoża podatnego na porastanie denitryfikantami (immobilizacja), dodatek fosforanów i związków organicznych (donor elektronów) jest warunkiem skuteczności procesu.

W czynnych zakładach stosowano różne wypełnienia reaktorów do denitryfikacji, również granulowany węgiel aktywny, dlatego w układzie pilotowym zastosowano reaktor z granulowanym węglem aktywnym. Tego typu złożo zapewnia dobrą immobilizację denitryfikantów. Przebieg procesu denitryfikacji badano przy wykorzystaniu różnych źródeł węgla organicznego.

Dla uniknięcia kolmatacji złoża przyjęto przepływ dół-góra przez reaktor. Kolmatacja złoża azotem gazowym była szczególnie uciążliwa przy denitryfikacji *in situ*, jak również w reaktorach w zakładach uzdatniania wody, co zwiększało częstotliwość płukania.

### 4.1. Materiał badawczy

#### 4.1.1. Wypełnienie reaktora

Reaktor wypełniony został żwirową warstwą podtrzymującą oraz warstwą granulowanego węgla aktywnego.

Warstwę podtrzymującą w reaktorze stanowił żwir o średnicy ziaren ok. 1 cm. Wysokość warstwy wynosiła 5 cm.

Warstwę węglową stanowił granulowany węgiel aktywny NORIT PK 1-3 (o wymiarach od 1 do 3 mm). Przed przystąpieniem do pracy świeży węgiel poddano hydratacji w wodzie redestylowanej przez 3 doby. Wysokość warstwy węglowej wynosiła początkowo 200 cm, potem ze względów praktycznych została obniżona do 60 cm. Węgiel aktywny stanowi dobry nośnik biomasy denitryfikacyjnej ze względu na trwałe tworzenie na jego powierzchni błony biologicznej dzięki wysokiej zdolności immobilizacji i pojemności sorpcyjnej.



#### 4.1.2. Chemikalia

Woda surowa zasilająca reaktor preparowana była z wody wodociągowej uzupełnianej następującymi związkami chemicznymi:

- azotan potasu ( $\text{KNO}_3$ ) – roztwór o stężeniu 13,56 g N- $\text{NO}_3^-/\text{l}$ ,
- kwas fosforowy ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – roztwór o stężeniu 5,08 g P/l,
- źródła węgla organicznego:
  - etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) – roztwór o stężeniu 9,6 %,
  - kwas octowy – roztwór 9,95 %,
  - octan sodu – roztwór 1,72 M,
  - kwas mlekowy – roztwór 3,45 %,
  - mleczan sodu – roztwór 1,1 M,
  - melasa – roztwór roboczy ~7 %.

Melasa stanowiła jedno ze stosowanych w badaniach źródeł węgla organicznego. Melasa to odciek otrzymany po odwirowaniu wykrystalizowanego cukru z zagęszczonego soku buraczanego (Chodkowski 1995). Jest to gęsty, ciemnobrunatny syrop zawierający ok. 50% cukru, którego nie można wydzielić wskutek obecności wyługowanych z buraków zanieczyszczeń, utrudniających krystalizację. Zanieczyszczenia, stanowiące ok. 30% melasy, składają się w 2/3 z organicznych substancji niecukrowych: soli kwasów i zasad organicznych i związków azotowych (betaina i aminokwasy) oraz w 1/3 z nieorganicznych soli, głównie potasowych. Skład chemiczny melasy oraz duża jego zmienność powodują, że jest to odpad szczególnie trudny do przetworzenia. Ze 100 kg buraków otrzymuje się 2,5-4 kg melasy. Stosowana jest do produkcji gliceryny, alkoholu, drożdży oraz jako pasza.

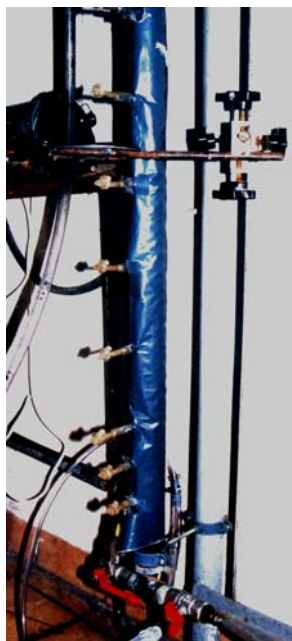
Melase w postaci syropu, stosowaną w badaniach, charakteryzowały następujące parametry fizyczno-chemiczne:

|                       |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| pH                    | 5,68                            |
| sucha masa ogólna     | 774 g/kg                        |
| uwodnienie            | 22,6 %                          |
| związki organiczne    | 89,9 %                          |
| związki mineralne     | 10,1 %                          |
| ChZT                  | 942 mg $\text{O}_2/\text{g sm}$ |
| azot ogólny Kjeldahla | 24,94 mg N/g sm                 |
| fosfor ogólny         | 0,154 mg P/g sm                 |

Roztwór roboczy melasy wykonano przez rozcieńczenie 71 g melasy w postaci syropu w 1 l wody redestylowanej.

## **4.2. Metodyka badań**

### 4.2.1. Urządzenie doświadczalne

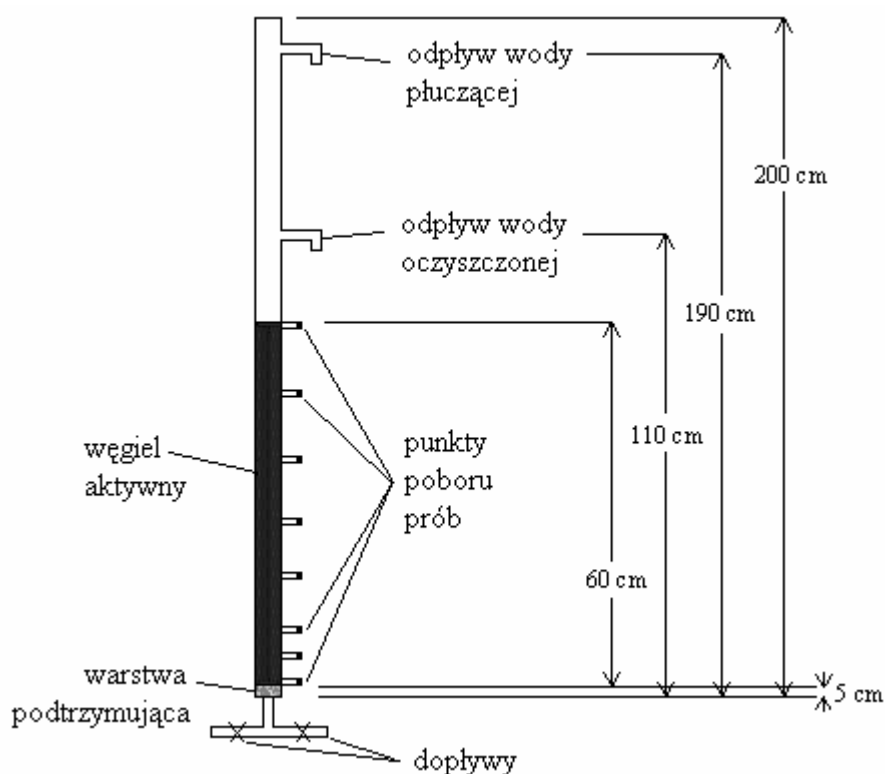


**Fot. 2** Reaktor do badań denitryfikacji wypełniony węglem aktywnym

Reaktor do badań denitryfikacji w złożu wypełnionym węglem aktywnym (fot.2, rys.14) został wykonany z rury ze szkła organicznego o średnicy 30 mm. W dolnej części znajdowały się dwa dopływy zaopatrzone w zawory kulowe. Jeden z nich służył do doprowadzania wody surowej. Przy pomocy drugiego natomiast złożo było płukane. Przepływ z dołu do góry powodował zmniejszenie oporów przepływu w wyniku zmniejszenia kolmatacji złoża.

Reaktor został wypełniony granulowanym węglem aktywnym NORIT PK 1-3 (o wymiarach od 1 do 3 mm). Wysokość warstwy węglowej wynosiła początkowo 200 cm, później została obniżona do 60 cm. Reaktor zawierał 5-centymetrową zwirową warstwę podtrzymującą. Na wysokości 110 i 190 cm umiejscowiono odpływy ze złoża. Niższy odpływ służył do odprowadzania zdenitryfikowanej wody, wyższy był wykorzystywany podczas płukania złoża. Reaktor posiadał 8 zamykanych punktów poboru prób rozmieszczonych na różnych głębokościach warstwy węglowej – kolejno 0 cm, 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm,

50 cm, 55 cm, 60 cm. Analizowanie prób pobieranych z poszczególnych punktów pozwalało na określenie dynamiki procesu denitryfikacji.



**Rysunek 14.** Schemat reaktora do badań denitryfikacji w złożu wypełnionym węglem aktywnym

Reaktor chroniono przed dostępem światła.

Wodę surową zasilającą reaktor preparowano w zbiorniku o pojemności 120 l. Wodę wodociągową odtleniano poprzez barbotaż azotem gazowym do uzyskania warunków beztlenowych. Zawartość tlenu mierzono w sposób ciągły sondą tlenową umiejscowioną w zbiorniku. Odtlenioną wodę przepompowywano z beczki do zbiornika wody surowej przy pomocy pompy dozującej.

Zbiornik wody surowej zasilającej reaktor o pojemności 27 l posiadał zamknięcie hydrauliczne. W zbiorniku odtlenioną wodę wodociągową uzupełniano w odpowiednie ilości azotanów i fosforanów. Zawartość zbiornika uśredniano poprzez barbotaż azotem gazowym oraz przy pomocy mieszadła magnetycznego. Zbiornik chroniono przed dostępem światła.

Oddzielnie zainstalowano zbiornik, o pojemności 5,5 l, zawierający odtleniony wodny roztwór związku węgla organicznego stanowiącego donor elektronów. Zbiornik ten posiadał zamknięcie hydrauliczne, był chroniony przed dostępem światła. Azot gazowy był w sposób ciągły przepuszczany przez roztwór.

Wodę surową i roztwór związku organicznego doprowadzano do reaktora przy pomocy pompy perystaltycznej.

#### 4.2.2. Metodyka badań technologicznych

Wodę surową preparowano z wody wodociągowej uzupełnionej odpowiednią ilością azotanów, fosforanów oraz związków organicznych stanowiących donor elektronów: etanolu, kwasu octowego, kwasu mlekowego lub melasy.

Ilość dawkowanych fosforanów początkowo obliczano ze składu chemicznego komórki bakteryjnej - stosunek wagowy N:P równy 5:1.

Ilość dawkowanego źródła węgla organicznego w postaci etanolu, kwasu octowego i kwasu mlekowego obliczano ze stechiometrii kolejnych równań reakcji denitryfikacji heterotroficznej uwzględniających produkcję biomasy -C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N (Stickstoffkreislauf... 1988):

- etanol:



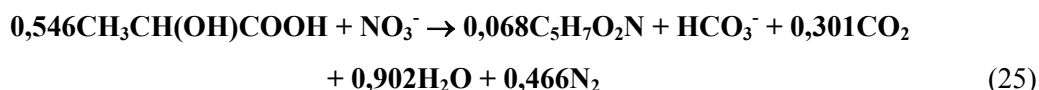
1 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reaguje z 2,01 g etanolu (1,05 g C), przyrost biomasy jest równy 0,823 g.

- kwas octowy:



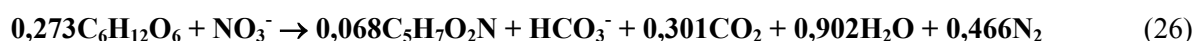
1g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reaguje z 3,51 g kwasu octowego (1,40 g C), przyrost biomasy jest równy 0,549 g.

- kwas mlekowy:



1 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reaguje z 3,51 g kwasu mlekowego (1,40 g C), przyrost biomasy jest równy 0,549g.

Źródło węgla organicznego w melasie stanowią głównie cukry, dlatego dawka melasy została ustalona na podstawie równania reakcji denitryfikacji heterotroficznej z udziałem glukozy:



Wg równania 1 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reaguje z 3,51 g glukozy (1,40 g C), przyrost biomasy jest równy 0,549 g. W procesie utleniania 3,51 g glukozy tlen zużywany jest w ilości 3,73 g,

dlatego dawkę melasy ustalono według stosunku wagowego N:ChZT równego 1:3,7. Z uwagi na nierozpoznany skład melasy w trakcie badań wartość ChZT w dopływie do reaktora zmieniano w celu uzyskania warunków korzystnych dla przebiegu denitryfikacji.

Wodę wodociągową, zamkniętą hydraulicznie w zbiorniku o poj. 120 l, odtleniano przez intensywny barbotaż azotem gazowym (przez ok. 4 h). Stężenie tlenu w wodzie mierzone było w sposób ciągły przy pomocy sondy tlenowej. Odtlenioną wodę przepompowywano z beczki do szklanego zbiornika wody surowej z wydajnością ok. 54 l/h. Do zbiornika wody surowej dawkowano azotan potasu i kwas fosforowy w odpowiednim stężeniu. Zawartość zbiornika uśredniana była zarówno przez mieszadło magnetyczne, jak i poprzez barbotaż azotem gazowym. Jednocześnie, w oddzielnym zbiorniku, przygotowywano odtleniony wodny roztwór związku organicznego (etanolu, kwasu octowego, kwasu mlekowego lub melasy) o odpowiednim stężeniu. Po uruchomieniu pompy dawkującej wodę surową do reaktora, zmniejszono ilość przepuszczanego przez układ azotu do niezbędnego minimum. Przygotowanie wody surowej wymagało przerwania pracy reaktora na ok. 1-godz.

Złoże węglowe wymagało systematycznego płukania z powodu wysokiego przyrostu biomasy. Do płukania wykorzystywano odtlenioną wodę wodociągową.

W celu określenia warunków przebiegu procesu denitryfikacji przeprowadzono osiem serii badawczych. W pierwszej serii (wpracowanie procesu) badania prowadzono na wyższym złożu ( $h=200$  cm), w pozostałych badaniach wysokość warstwy węglowej wynosiła 60 cm. Z uwagi na intensywny przebieg denitryfikacji już w warstwie podtrzymującej do obliczeń przyjęto, że wysokość złoża wynosi 65 cm (lub początkowo 205 cm), a jego objętość 0,459 l (lub 1,448 l). Czas retencji przeliczano na objętość pustego reaktora. Obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów obliczano wg wzoru:

$$\text{Obciążenie reaktora (O)} = \frac{Q_d \cdot c_{o(N-NO_3)}}{V}$$

gdzie

$Q_d$  – przepływ dobowy (l/d)

$c_{o(N-NO_3)}$  – stężenie dopływających azotanów (mg N/l)

$V$  – objętość pustego reaktora (l).

W pierwszych pięciu seriach źródło węgla organicznego stanowił etanol. W kolejnych trzech seriach badano przebieg procesu denitryfikacji z udziałem innych źródeł węgla organicznego.

Badano wpływ poszczególnych parametrów na wydajność procesu:

- W pierwszej serii badań określono czas wpracowania procesu denitryfikacji w złożu węglowym przy następujących parametrach technologicznych:

|  |         |
|--|---------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 20,9    |
| przepływ dobowy, l/d   | 81,05   |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 1179    |
| czas retencji, min.  | 25,7    |
| prędkość filtracji, m/h  | 4,78    |
| temperatura, °C  | 17,1-19 |
| czas prowadzenia badań, d  | 31      |

Stężenia dawkowanych fosforanów i etanolu zostały przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów.

- W drugiej serii zbadano wpływ czasu retencji na przebieg procesu denitryfikacji. Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|   |           |           |
|---|-----------|-----------|
| stęż. azotanów w wodzie sur., mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l    | 13-15     | 26-31     |
| przepływ dobowy, l/d  | 25-82     | 20,1-64,4 |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d | 717-2686  | 1157-4348 |
| czas retencji, min.   | 26,5-8,0  | 32,9-10,3 |
| prędkość filtracji, m/h   | 1,47-4,85 | 1,19-3,80 |
| temperatura, °C   | 18,2-27   | 21-26,5   |
| czas prowadzenia badań, d   | 81        | 44        |

Stężenia dawkowanych fosforanów i etanolu zostały przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów.

- W trzeciej serii zbadano wpływ stężenia etanolu w wodzie surowej na przebieg procesu denitryfikacji. Stężenie OWO w wodzie surowej obniżano od 34,6 do 21 mg C/l (obniżka ChZT od 138 do 83,9 mg O<sub>2</sub>/l). Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|  |         |
|--|---------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 29-33,5 |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 2225    |
| czas retencji, min.  | 20,17   |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| prędkość filtracji, m/h   | 1,93      |
| temperatura, °C           | 16,5-23,9 |
| czas prowadzenia badań, d | 41        |

Stężenie fosforanów zostało przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów.

- W czwartej serii zbadano wpływ stężenia fosforanów w wodzie surowej na przebieg procesu denitryfikacji. Stężenie fosforanów obniżano od 6,0 mg P/l do 0 mg P/l. Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|  |         |
|--|---------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 30      |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 2070    |
| czas retencji, min.  | 21,13   |
| prędkość filtracji, m/h  | 1,85    |
| temperatura, °C  | 16,6-23 |
| czas prowadzenia badań, d  | 84      |

Stężenie OWO w dopływie wynosiło 31,53 mg C/l (ChZT 126 mg O<sub>2</sub>/l).

- W piątej serii przeprowadzono badania porównawcze w obniżonej temperaturze (9,3-9,8°C), zbliżonej do warunków naturalnych. W tym celu pomieszczenie, w którym znajdował się reaktor, termostatowano.

Badania porównawcze przebiegu denitryfikacji z udziałem etanolu wykonano przy parametrach technologicznych porównywalnych do wcześniejszych serii badawczych, w temperaturze ok. 17-22 °C. Wykonano badania:

- przy braku fosforanów w dopływie do reaktora, przy następujących parametrach:

|  |             |
|--|-------------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 29-32       |
| przepływ dobowy, l/d   | 29,7-32,0   |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 1941-2054   |
| czas retencji, min.  | 20,68-22,26 |
| prędkość filtracji, m/h  | 1,75-1,89   |
| temperatura, °C  | 9,4-9,5     |
| czas prowadzenia badań, d  | 38          |

Stężenie dawkowanego etanolu zostało przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów.

- w warunkach, gdy stężenie fosforanów w wodzie surowej zostało przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów (N:P = 5:1), przy następujących parametrach:

|  |             |
|--|-------------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 28-30       |
| przepływ dobowy, l/d   | 26,8-35,3   |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 1665-2267   |
| czas retencji, min.  | 18,74-24,65 |
| prędkość filtracji, m/h  | 1,58-2,08   |
| temperatura, °C  | 9,3-9,8     |
| czas prowadzenia badań, d  | 37          |

Stężenie dawkowanego etanolu zostało przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów.

- W szóstej serii zbadano przebieg procesu denitryfikacji z dodatkiem kwasu octowego.

Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|  |             |
|--|-------------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 27-33,5     |
| przepływ dobowy, l/d   | 24,6-35,3   |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 1499-2571   |
| czas retencji, min.  | 18,76-26,93 |
| prędkość filtracji, m/h  | 1,45-2,08   |
| temperatura, °C  | 18,4-26,7   |
| czas prowadzenia badań, d  | 70          |

Stężenie fosforanów w wodzie surowej wynosiło 0,60 mg P/l (N:P=1:0,02). Stężenie kwasu octowego zostało przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów. Badano wpływ zmiany natężenia przepływu dobowego, zmiany ChZT oraz pH wody surowej na przebieg procesu denitryfikacji w złożu.

Wzrost pH wody surowej uzyskano poprzez dawkowanie roztworu kwas octowy + octan sodu (1+3), zamiast kwasu octowego.

- W siódmej serii zbadano przebieg procesu denitryfikacji z dodatkiem kwasu mlekowego.

Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|  |             |
|--|-------------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 27-35       |
| przepływ dobowy, l/d   | 26,6-29,7   |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 1571-1892   |
| czas retencji, min.  | 22,31-24,84 |



|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| prędkość filtracji, m/h   | 1,57-1,75 |
| temperatura, °C           | 18,4-25,4 |
| czas prowadzenia badań, d | 77        |

Stężenie kwasu mlekowego zostało przeliczone stechiometrycznie do zawartości azotanów. Stężenie fosforanów w wodzie surowej wynosiło 0,60 mg P/l (N:P=1:0,02).

Badano wpływ zmiany ChZT oraz pH wody surowej na przebieg procesu denitryfikacji w złożu.

Wzrost pH wody surowej uzyskano poprzez dawkowanie roztworu kwas mlekowy + mleczan sodu (1+1) oraz samego mleczanu, zamiast kwasu mlekowego.

- W ósmej serii zbadano przebieg procesu denitryfikacji z dodatkiem melasy. Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|  |             |
|--|-------------|
| stężenie azotanów w wodzie surowej, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l | 29-31       |
| przepływ dobowy, l/d   | 22,3-27,3   |
| obciążenie ładunkiem azotanów, mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l·d    | 1436-1843   |
| czas retencji, min.  | 24,23-29,68 |
| prędkość filtracji, m/h  | 1,31-1,61   |
| temperatura, °C  | 17-19       |
| czas prowadzenia badań, d  | 67          |

Stężenie fosforanów w wodzie surowej ustalono na 0,60 mg P/l.

Początkowo stężenie dawkowanej melasy zostało przeliczone wg stosunku wagowego N-NO<sub>3</sub> do ChZT równego 1:3,7 (ChZT = 111 mg O<sub>2</sub>/l).

Badano wpływ zmiany ChZT dopływającej wody oraz zmiany natężenia przepływu dobowego na przebieg procesu denitryfikacji w złożu.

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

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

#### 4.2.3. Metody analityczne

Obecność bakterii denitryfikacyjnych w złożu węglowym oznaczano za pomocą miana, przez posiew na płynne pożywki selektywne (Rodina 1967).

Prowadzono normatywną analitykę fizyczno-chemiczną, stosując następujące metody:

- azot amonowy, azotynowy i azotanowy - kolorymetrycznie, mg N/l,
- fosforany - kolorymetrycznie, mg P/l,
- poziom substratów organicznych metodą dwuchromianową (ChZT) oraz nadmanganianową (utlenialność), mg O<sub>2</sub>/l,
- odczyn, pH - potencjometrycznie,
- potencjał redox – potencjometrycznie względem elektrody chlorosrebrowej, mV,
- mętność – wg procedury HACH, FTU,
- zasadowość ogólną - potencjometrycznie, mval/l, mg CaCO<sub>3</sub>/l,
- siarczany – wagowo, mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l,
- metale – pomiar absorpcji atomowej, mg Me/l,
- pomiar stężenia tlenu - sondą tlenową, mg O<sub>2</sub>/l,
- pomiar temperatury - czujnikiem temperatury, °C.

Wszystkie analizy wykonywano zgodnie z obowiązującymi normami w oznaczaniu domieszek w wodzie i ściekach.

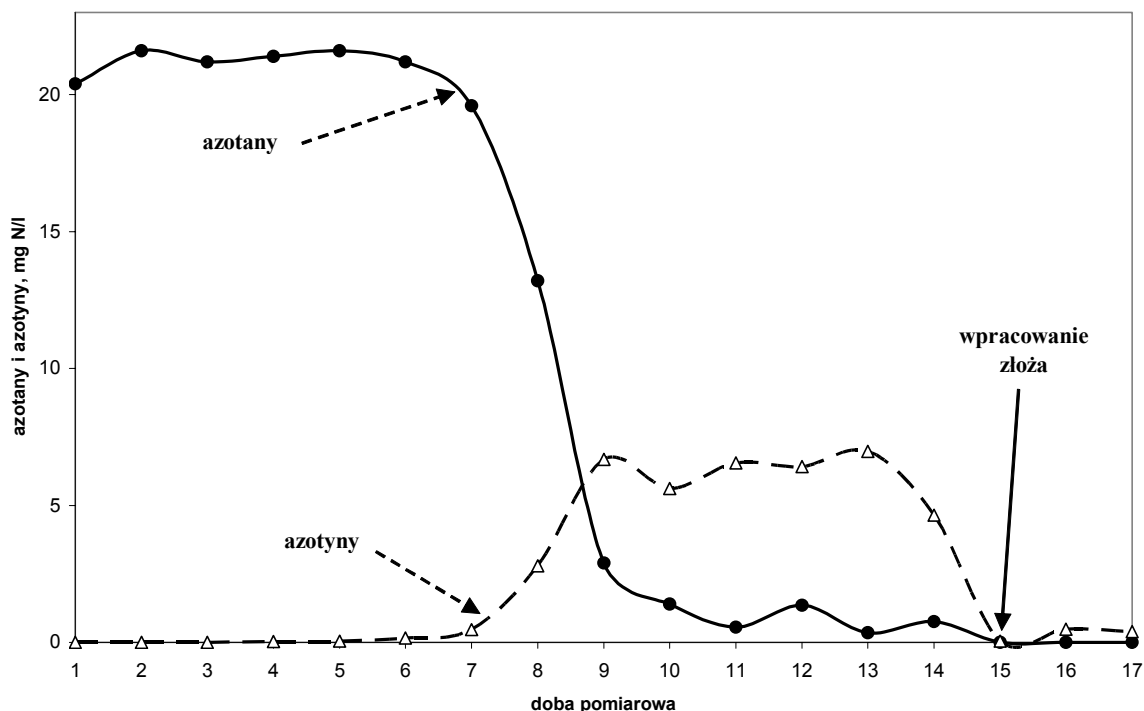
### **4.3. Wyniki badań**

#### **4.3.1. Denitryfikacja z etanolem**

Badania denitryfikacji w złożu węglowym z udziałem etanolu jako źródła węgla organicznego stanowiły zasadniczą część pracy. Określono czas wpracowania biomasy świeżej i po płukaniu, wpływ czasu retencji, stężenia etanolu, fosforanów oraz temperatury na przebieg denitryfikacji.

##### **4.3.1.1. Czas wpracowania biomasy**

W pierwszej serii wysokość warstwy węglowej w reaktorze wynosiła 200 cm. Zbadano, że czas wpracowania procesu denitryfikacji w złożu z węgla aktywnego wynosi 15 dób. Przy wpracowaniu stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło 20,9 mgN/l, przepływ 81 l/d, prędkość filtracji 4,78 m/h, czas retencji 25,7 min, obciążenie objętości reaktora ładunkiem azotanów 1179 mg N/l-d, fosforany i etanol dawkowano stechiometrycznie do zawartości azotanów. Badania prowadzono w temperaturze 17-19 °C. Przebieg zmian stężenia azotanów i azotynów w odpływie z reaktora w okresie wpracowania złoża przedstawiono na rys.15.



**Rysunek 15.** Zmiany stężeń azotanów i azotynów w odpliwie w okresie wpracowania denitryfikacji (Niżyńska 2003)

Po upływie 6 dób stwierdzono w odpliwie obecność azotynów, a stężenie azotanów obniżyło się. Po upływie 7 dób redukcja azotanów wynosiła 6,7%, po 8 dobach 37%, po 9 dobach 86%. Jednocześnie stężenie azotynów (produkt przejściowy denitryfikacji) wzrosło do poziomu ok. 6 mg N/l. Po 15 dobach odpliw zawierał śladowe ilości azotynów, stwierdzono brak azotanów.

W wyniku przebiegu procesów biochemicznych w złożu węglowym wzrastała zasadowość wody, obniżało się stężenie fosforanów oraz wartość ChZT. Stwierdzono tworzenie się dużej ilości pęcherzyków gazu, głównie w dolnej części złoża. Wodę odpliwającą z reaktora charakteryzowało podwyższone pH i mętność.

Po 9 dobach od rozpoczęcia badań wykonano analizę metali w wodzie surowej oraz w odpliwie. Wyniki przedstawiono w tab.6.

Stężenie poszczególnych metali w wodzie przepływającej przez złożo węglowe zmniejszało się. Wszystkie analizowane metale odgrywają ważną rolę w rozwoju flory bakteryjnej (Kotełko i wsp. 1979).

Uzyskane wyniki świadczą o przebiegu denitryfikacji w złożu i szybkim, intensywnym rozwoju biomasy.

**Tabela 6.** Wyniki analizy metali w próbach pobieranych w dopływie i odpływie z reaktora w okresie wpracowywania denitryfikacji w I serii badań

| Wskaźnik  | Jednostka | Woda surowa | Odpływ |
|-----------|-----------|-------------|--------|
| 1. Żelazo | mg Fe/l   | 0,050       | 0,039  |
| 2. Mangan | mg Mn/l   | 0,029       | 0,017  |
| 3. Wapń   | mg Ca/l   | 57,8        | 52,5   |
| 4. Magnez | mg Mg/l   | 8,12        | 7,99   |
| 5. Sód    | mg Na/l   | 22,4        | 21,6   |
| 6. Potas  | mg K/l    | 52,8        | 49,7   |

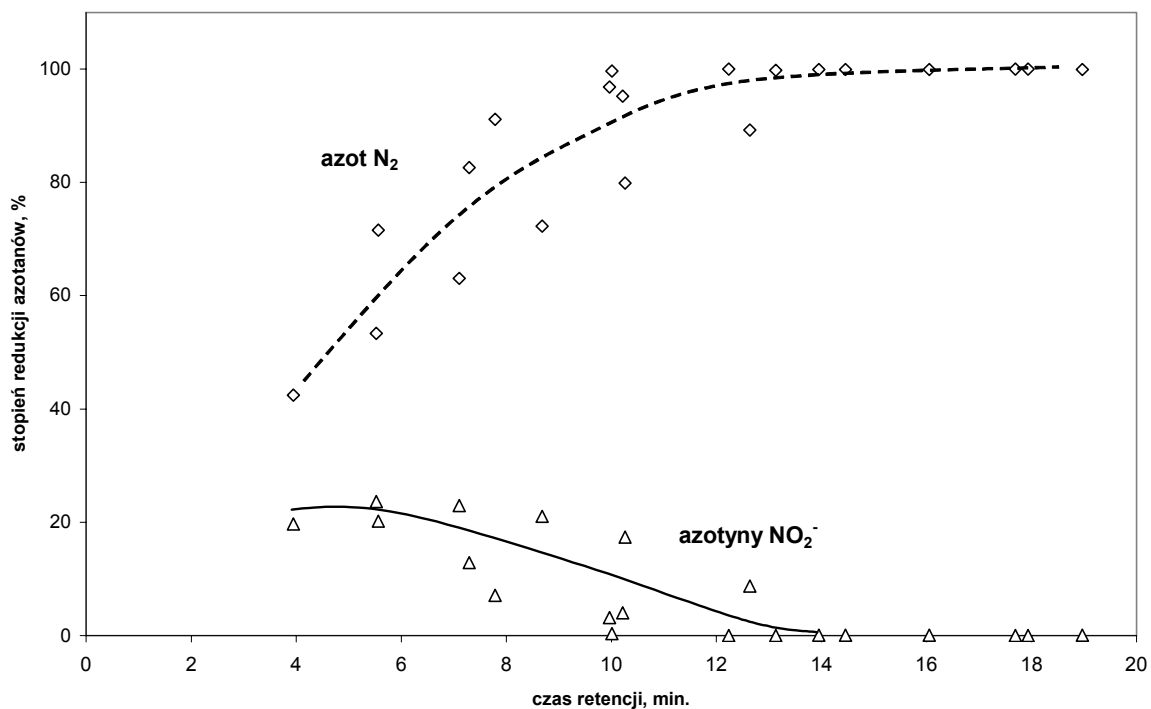
#### 4.3.1.2. Wpływ czasu retencji na przebieg denitryfikacji

W drugiej serii obniżono wysokość warstwy węglowej do 60 cm. Badano wpływ zmiany czasu retencji na przebieg procesu denitryfikacji. Stężenie azotanów w wodzie surowej zwiększano od 13-15 do 26-31 mg N/l, fosforany i etanol dawkowano stechiometrycznie do zawartości azotanów. Dla stężenia azotanów 13-15 mg N/l natężenie przepływu zwiększano od 25 do 82 l/d ( $t_r = 26,5-8,0$  min,  $v_f = 1,47-4,85$  m/h,  $O = 717-2686$  mg N/l·d). Dla stężenia azotanów 26-31 mg N/l natężenie przepływu zwiększano od 20,1 do 64,4 l/d ( $t_r = 32,9-10,3$  min,  $v_f = 1,19-3,80$  m/h,  $O = 1157-4348$  mg N/l·d). Badania prowadzono w temperaturze 18,2-27 °C.

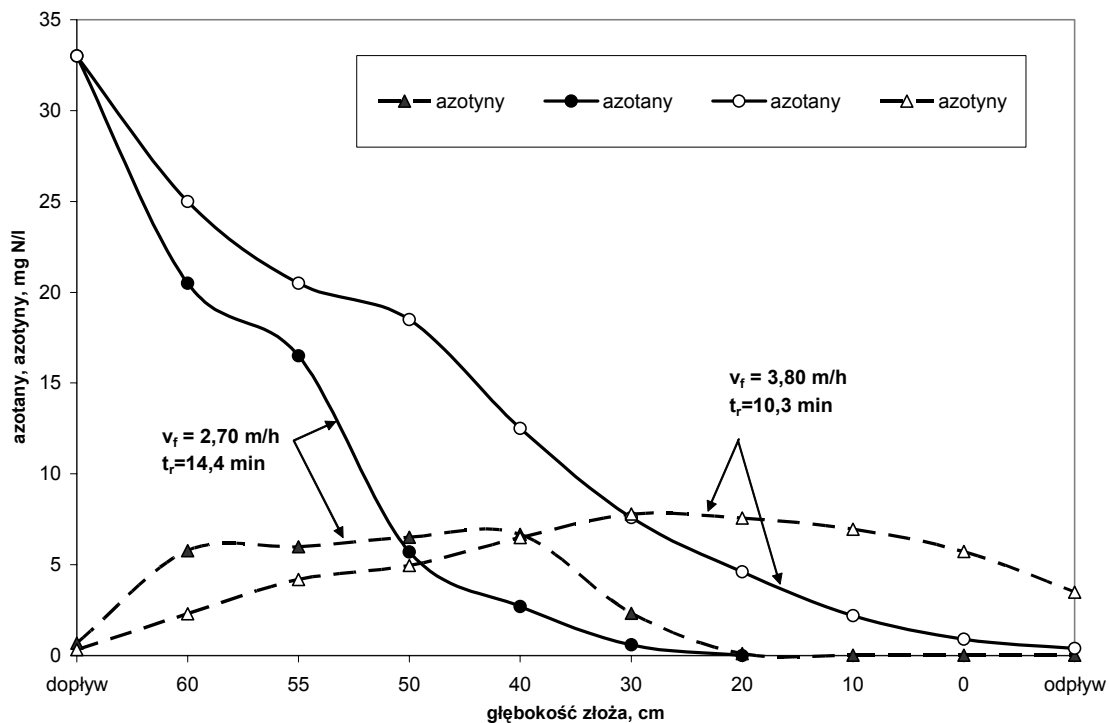
W złożu węglowym osiągnięto bardzo wysoką wydajność usuwania azotanów. Przy stężeniu azotanów 13-15 mg N/l, czasie retencji 8,04 min i dłuższym, obciążeniu objętości reaktora ładunkiem azotanów do 2686 mg N/l·d etanolu i fosforanach dawkowanych stechiometrycznie, azotany ulegały w złożu 100% redukcji.

Po zwiększeniu stężenia azotanów w dopływie do 29,8 mg N/l, etanolu i fosforanach dawkowanych stechiometrycznie całkowitą redukcję azotanów do azotu gazowego uzyskano przy czasie retencji 14 min. (rys.16). Skrócenie czasu retencji spowodowało obniżkę stopnia redukcji azotanów – przy czasie retencji 10 min. azotany ulegały redukcji w 12% do azotynów, a w 85% do azotu gazowego.

Przebieg zmian stężenia azotanów i azotynów przy prędkościach filtracji 2,70 i 3,80 m/h, czasach retencji 14,4 i 10,3 min, obciążeniach objętości reaktora ładunkiem azotanów odpowiednio 3284 i 4348 mg N/l·d przedstawiono na rys.17.

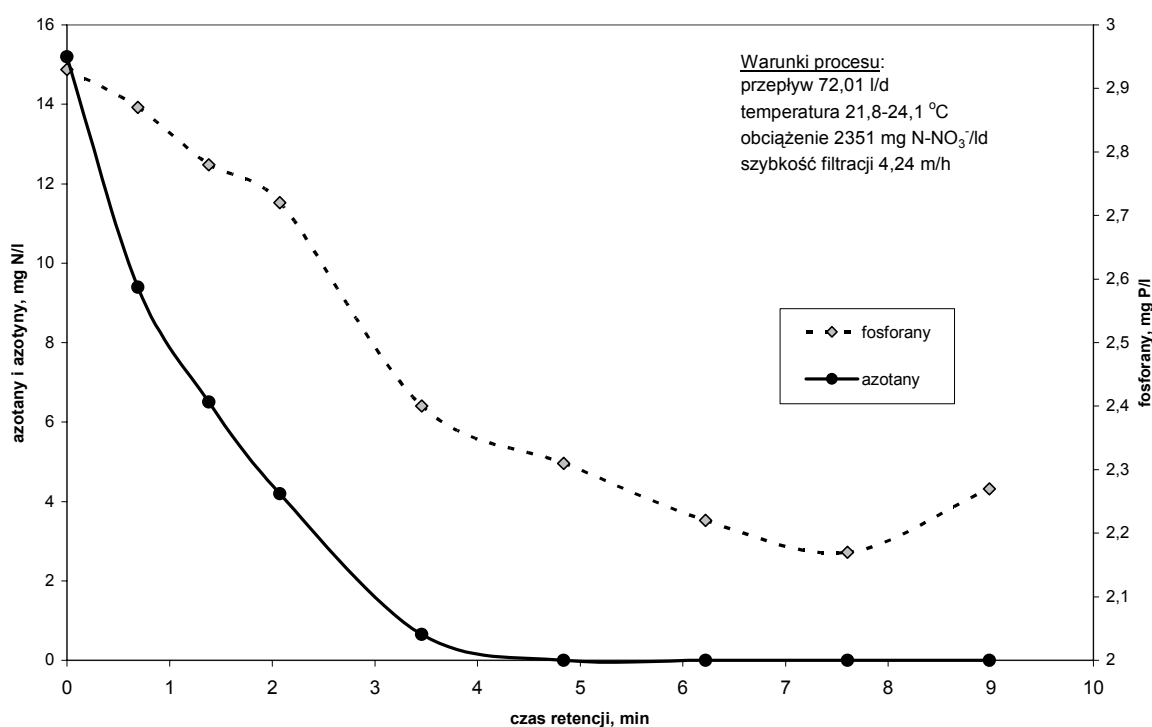


**Rysunek 16.** Zależność stopnia redukcji azotanów do azotynów i azotu gazowego od czasu retencji w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 29,8 mg N/l) (Niżyńska 2003)



**Rysunek 17.** Zmiany stężeń azotanów i azotynów w złożu węglowym przy prędkościach filtracji 2,70 i 3,80 m/h (II seria badań)

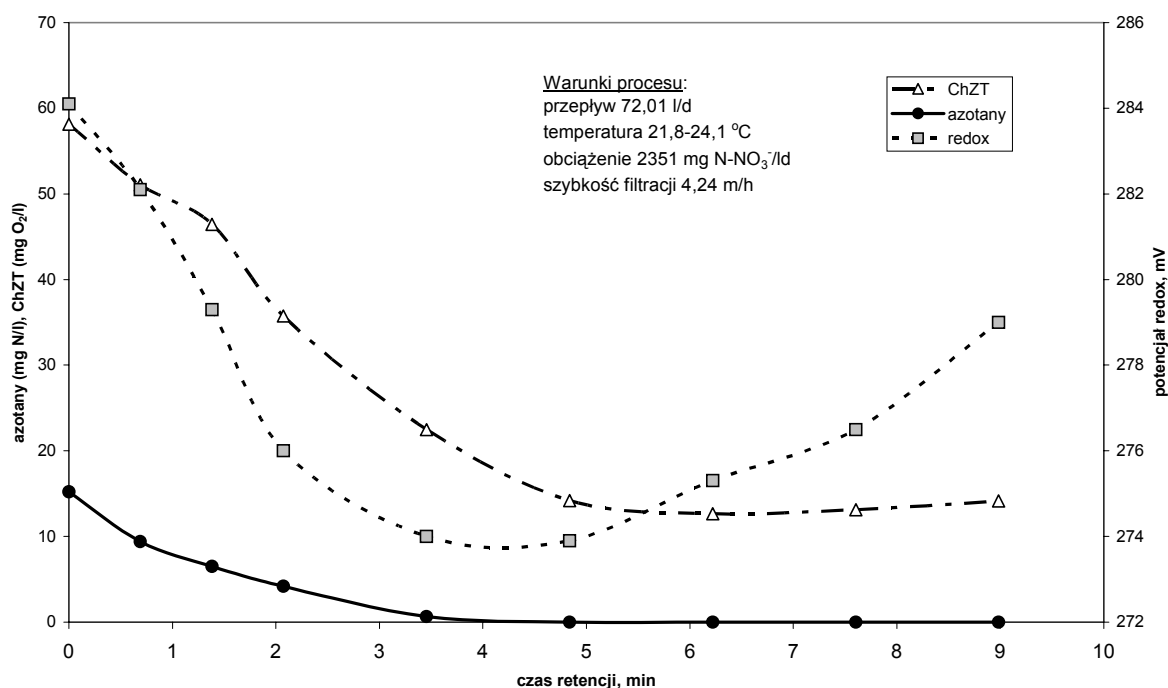
W złożu stwierdzono ciągły spadek stężenia azotanów w poszczególnych punktach pomiarowych, natomiast stężenie azotynów początkowo wzrastało na skutek przemiany azotanów do azotynów (I etap denitryfikacji), następnie obniżało się w wyniku dalszej przemiany azotynów do tlenków azotu i azotu gazowego (kolejne etapy denitryfikacji). W przypadku 100% denitryfikacji azotanów, odpływ z reaktora nie zawierał azotynów, ewentualnie śladowe ich ilości. W wyniku zwiększenia prędkości filtracji w złożu nastąpił spadek stopnia redukcji azotanów do 99,5% i stwierdzono wzrost stężenia azotynów w odpływie do 1,5 mg N/l, a przy 98,8% redukcji stężenie azotynów w odpływie wynosiło 3,5 mg N/l. Przy niepełnej redukcji azotanów w złożu odpływ zawierał azotyny w stężeniach przekraczających normatywnie. Proces przebiegał w złożu o wysokości 65 cm, większy stopień redukcji azotanów można uzyskać na wyższym złożu, po wydłużeniu czasu retencji.



**Rysunek 18.** Zależność stężenia fosforanów i azotanów od czasu retencji w złożu węglowym w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 15,2 mg N/l)

Stężenie fosforanów w poszczególnych punktach pomiarowych, przy różnych czasach retencji, obniżało się wraz ze spadkiem stężenia azotanów (rys.18). Dalej, po usunięciu azotanów, fosforany utrzymywały się na podobnym poziomie, bądź nieznacznie się uwalniały. Zapotrzebowanie na fosforany było znacznie niższe od zakładanego teoretycznie – wynosiło od 0,01 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> do 0,06 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Wraz ze wzrostem

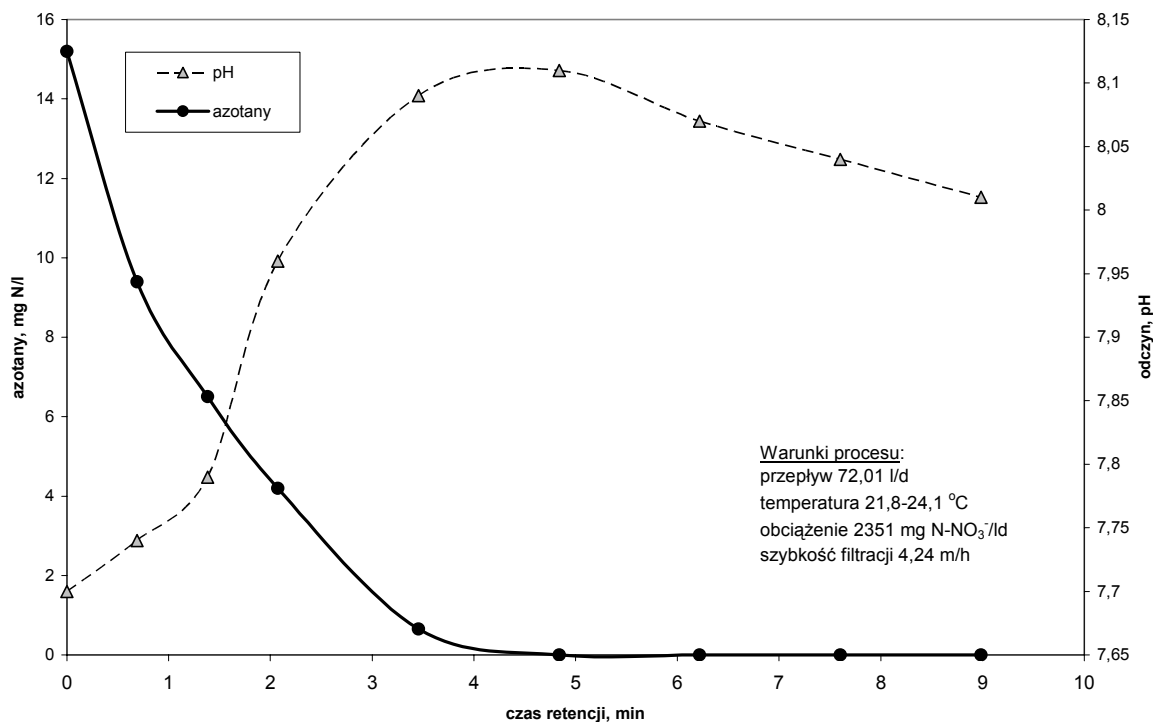
obciążenia złoża ładunkiem azotanów zwiększało się zapotrzebowanie na fosforany, czego przyczyną mógł być wzrost liczby bakterii denitryfikacyjnych.



**Rysunek 19.** Zależność stężenia azotanów, ChZT i potencjału redox od czasu retencji w złożu węglowym w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 15,2 mgN/l)

Wartości ChZT w próbach pobranych na różnych wysokościach złoża malały wraz ze spadkiem stężenia azotanów (rys.19). Dalej, przy braku azotanów, wartości ChZT ulegały nieznacznym wahaniom. Niewielki wzrost ChZT przy braku azotanów mógł być związany z wypłukiwaniem biomasy ze złoża. Spadek wartości ChZT mógł natomiast być spowodowany dalszym rozkładem pozostałych związków węgla, o czym świadczy także obniżenie pH (rys.20).

Redukcji azotanów w złożu towarzyszył wzrost pH (od 7,4-7,7 do 8,1-8,3) i zasadowości oraz spadek potencjału redox w poszczególnych punktach pomiarowych (rys.19 i 20). Po usunięciu azotanów pH nieznacznie obniżało się, natomiast potencjał redox wzrastał. Spadek pH spowodowany był prawdopodobnie przemianą pozostałych związków węgla do kwasów organicznych. W przypadku niepełnej redukcji azotanów w złożu stwierdzono w poszczególnych punktach pomiarowych ciągły wzrost pH oraz spadek potencjału redox ze wzrostem czasu retencji.



**Rysunek 20.** Zależność stężenia azotanów oraz pH od czasu retencji w złożu węglowym w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 15,2 mg N/l)

Wykonano analizę bakteriologiczną złoża wypełniającego reaktor. Na głębokości złoża 55 cm stwierdzono  $2,4 \times 10^8$  kom. bakterii denitryfikacyjnych (NPL)/g węgla, natomiast na głębokości 10 cm  $2,4 \times 10^6$  kom. bakterii denitryfikacyjnych (NPL)/g węgla. Znacznie większa liczba denitryfikantów występowała w dolnej części złoża, gdzie stężenie substratów było wyższe (przepływ wody z dołu ku górze) i proces denitryfikacji przebiegał najintensywniej.

Złoże płukano systematycznie raz w tygodniu. Stwierdzono, że po płukaniu w odpływie pojawiają się azotyny i złożo wymaga ponownego wpracowania trwającego 0,5h.

#### 4.3.1.3. Wpływ stężenia etanolu na przebieg denitryfikacji

Etanol jest związkiem podatnym na biodegradację stanowiąc łatwo przyswajalne źródło węgla dla biomasy denitryfikacyjnej. W trzeciej serii badano wpływ zmiany stężenia etanolu w dopływie na przebieg denitryfikacji w reaktorze. Przepływ dobowy wynosił 32,8l/d, obciążenie złoża ładunkiem azotanów 2225 mg N/l d, czas retencji – 20,17 min, prędkość filtracji – 1,93 m/h. Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło 29-33,5 mg N/l, fosforany dawkowano stechiometrycznie, badania przeprowadzono w temperaturze 16,5-23,9°C.

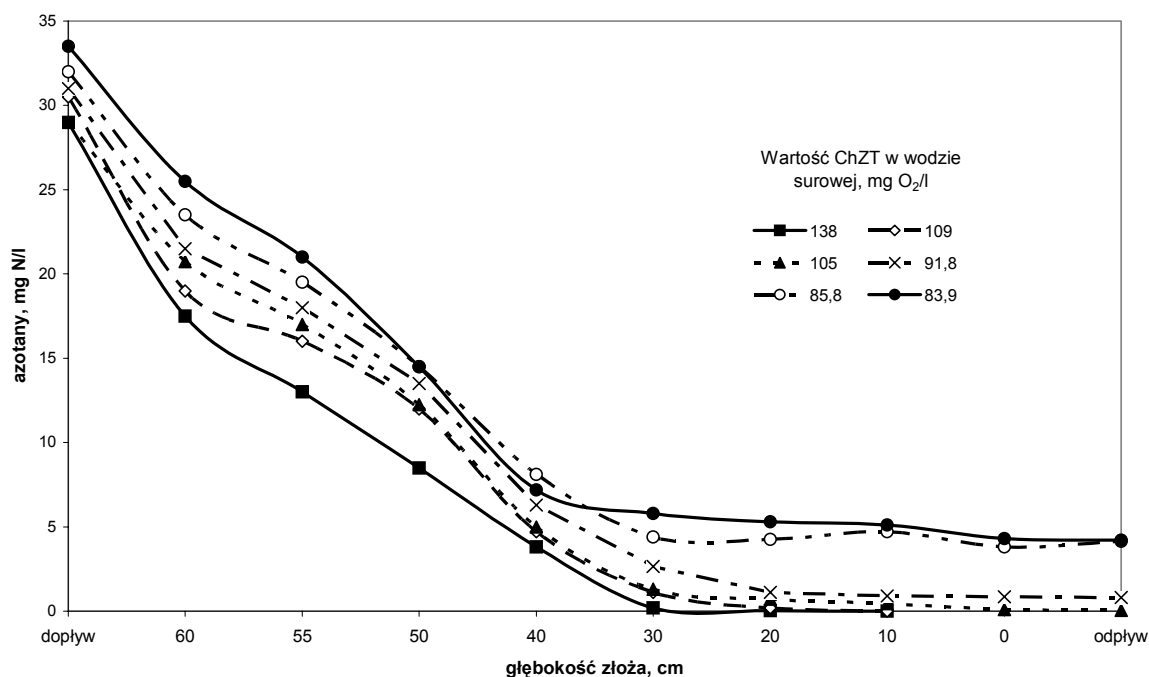


Zmniejszono stężenie etanolu w wodzie surowej, co spowodowało obniżkę wartości ChZT od 138 do 84 mg O<sub>2</sub>/l. Stwierdzono spadek stopnia redukcji azotanów oraz wzrost stężenia azotynów w odpływie z reaktora (tab.7).

**Tabela 7.** Wyniki analizy azotanów i azotynów w odpływie zależnie od stężenia etanolu (ChZT) w wodzie surowej w III serii badań

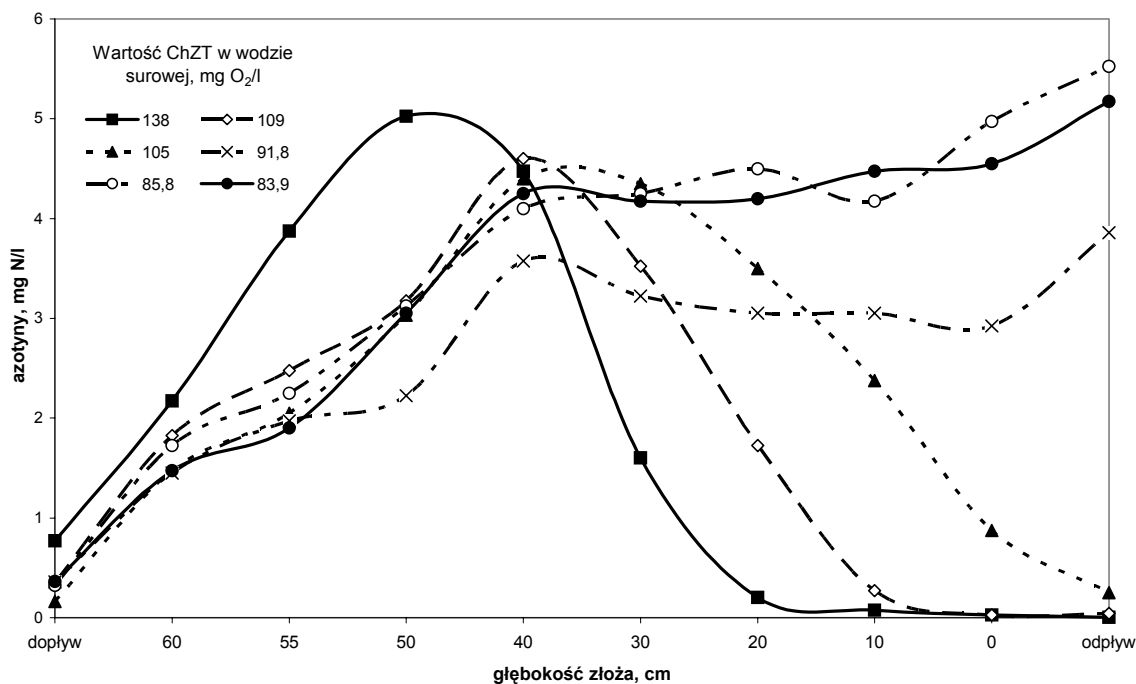
| ChZT w wodzie surowej<br>mg O <sub>2</sub> /l | Redukcja azotanów<br>% | Stężenie azotynów (odpływ)<br>mg N/l |
|---|------------------------|--------------------------------------|
| 138   | 100                    | 0,01                                 |
| 109   | 100                    | 0,04                                 |
| 105   | 100                    | 0,25                                 |
| 91,8  | 97,4                   | 3,86                                 |
| 85,8  | 87,0                   | 5,53                                 |
| 83,9  | 87,5                   | 5,18                                 |

Przebieg zmian stężenia azotanów i azotynów na różnych głębokościach złoża przy malejących wartościach ChZT w dopływie do reaktora przedstawiono na rysunkach odpowiednio 21 i 22.



**Rysunek 21.** Przebieg zmian stężenia azotanów zależnie od wartości ChZT w dopływie w III serii badań

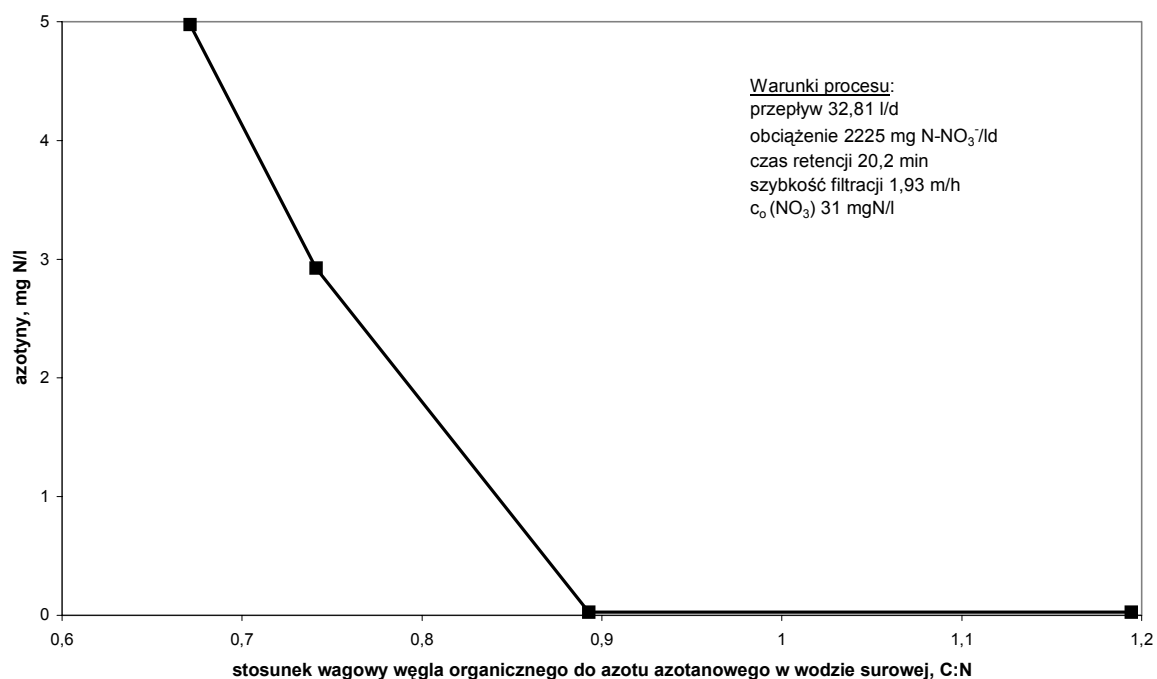
Przy wartościach ChZT w dopływie 138 i 109 mg O<sub>2</sub>/l (stosunek C:N wynosił odpowiednio 1,19 i 0,9) azotany ulegały pełnej redukcji w objętości reaktora, natomiast azotyny wzrastały w dolnej części złoża i obniżały się w odpływie do wartości śladowych. Po obniżeniu dawki etanolu, przy stosunku C:N w wodzie surowej poniżej 0,9, redukcja azotanów była niepełna, natomiast stężenie azotynów wzrastało do głębokości złoża 40 cm i wyżej utrzymywało się na poziomie 3-5 mg N/l.



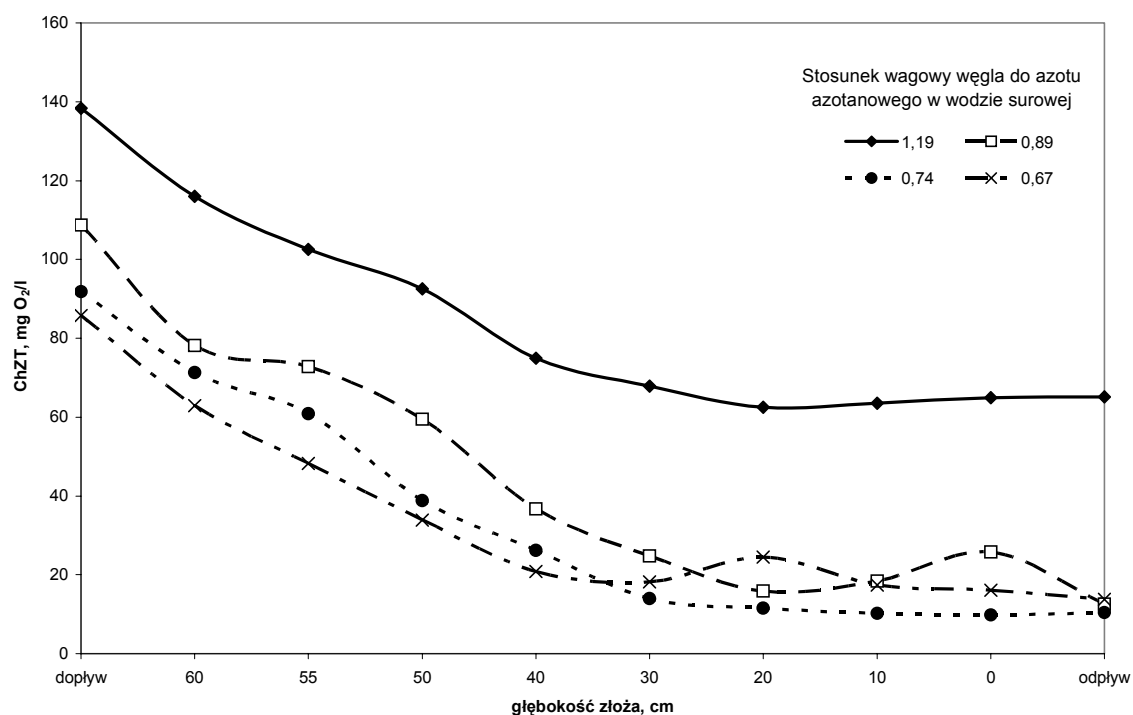
**Rysunek 22.** Przebieg zmian stężenia azotynów zależnie od wartości ChZT w dopływie przy początkowym stężeniu azotanów 29-33,5 mg N/l w III serii badań

Na podstawie wyników trzeciej serii badań stwierdzono, że korzystny stosunek wagowy węgla organicznego do azotu azotanowego jest niższy od stechiometrycznego i wynosi C:N = 0,9:1 (warunki beztlenowe).

Przy wyższej zawartości węgla w wodzie, niż wynikająca z powyższego stosunku, osiągnano jednakową wydajność procesu denitryfikacji, a nadmiar związków węgla przedostawał się do odpływu, co powodowało podwyższenie ChZT (rys.24) oraz mętności.



**Rysunek 23.** Zależność stężenia azotynów na powierzchni złoża (gł. 0 cm) od stosunku wagowego C:N w wodzie surowej w III serii badań (Niżyńska 2003)



**Rysunek 24.** Przebieg zmian wartości ChZT zależnie od stosunku C:N w dopływie przy początkowym stężeniu azotanów 29-33,5 mg N/l w III serii badań

Przy niższej dawce etanolu niż wynikająca ze stosunku C:N = 0,9:1, obniżała się wydajność procesu denitryfikacji. Na skutek niedoboru związków węgla stwierdzano w odpływie rosnące stężenia azotynów (rys.23). Jednak odpływ charakteryzowały niskie ChZT i mętność. Wartość ChZT w odpływie z reaktora, przy niepełnej redukcji azotanów, wynosiła ok. 13 mg O<sub>2</sub>/l.

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

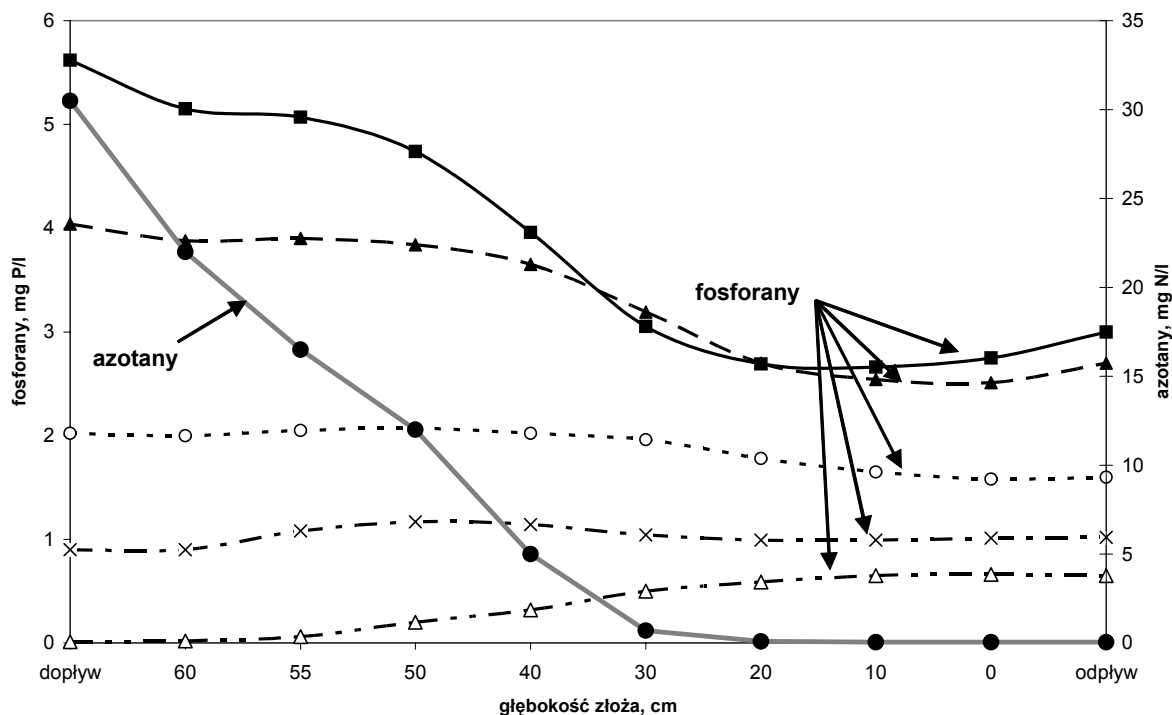
#### **4.3.1.4. Wpływ stężenia fosforanów na przebieg denitryfikacji**

W czwartej serii badań zmiennym parametrem było stężenie fosforanów w wodzie surowej. Przepływ dobowy wynosił 31,32 l/d, obciążenie ładunkiem azotanów 2070 mg N/l d, czas retencji – 21,13 min, prędkość filtracji – 1,85 m/h. Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło średnio 30,4 mg N/l, etanol dawkowano stechiometrycznie. Stężenie fosforanów w dopływie obniżano od 6 do 0 mg P/l. Badania przeprowadzono w temperaturze 16,6-23 °C.

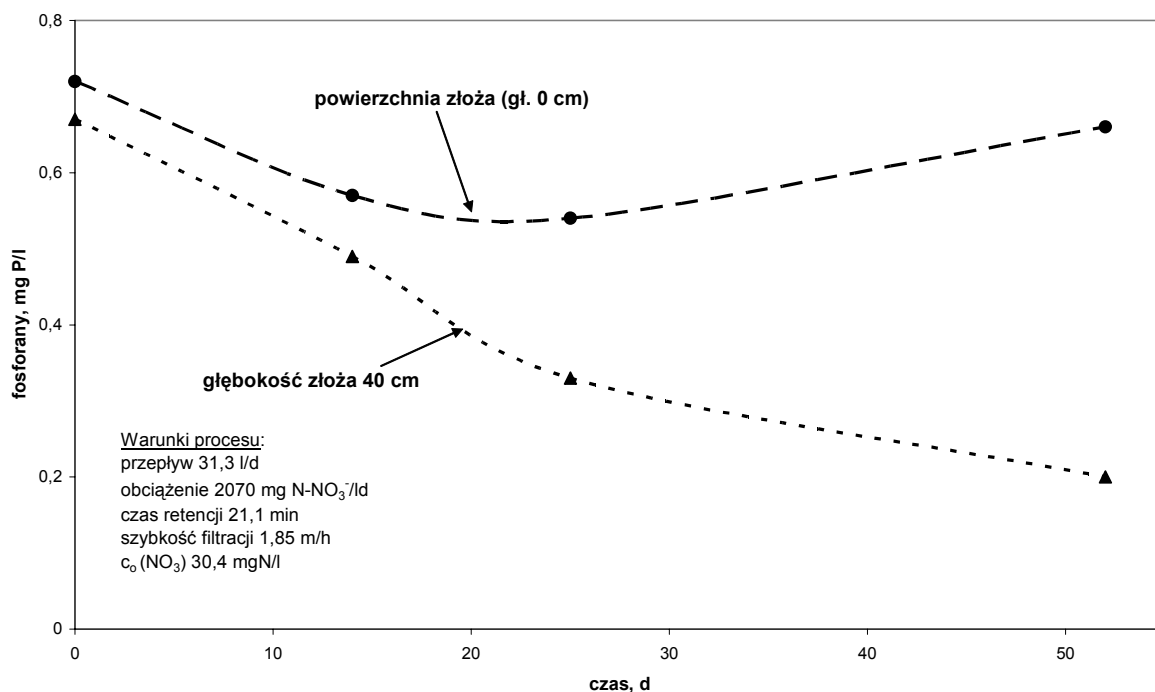
Analizowano wpływ zmiany stosunku azotanów do fosforanów w wodzie zasilającej reaktor na przebieg denitryfikacji. Stosowany w badaniach węgiel aktywny firmy Norit zawierał fosfor ogólny w ilości 13,9 mg P/g C<sub>akt</sub>, który podczas hydratacji i filtracji łatwo przedostawał się do wody w postaci fosforanów i mógł być wykorzystany w procesach biologicznych tylko w początkowej fazie badań. W tych warunkach stosunek stechiometryczny N:P = 5:1 okazał się zbyt wysoki, ponieważ stężenie fosforanów w odpływie było podwyższone. Zapotrzebowanie biomasy denitryfikacyjnej na fosforany było zróżnicowane i wynosiło od 0,01 do 0,1 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>us</sub>.

W badaniach stwierdzono 100 % redukcji azotanów i śladowe ilości azotynów w odpływie ze złoża, przy zawartości fosforanów w wodzie surowej kolejno: 5,6; 4,0; 2,0; 0,9 i 0 mgP/l.

Przebieg zmian stężenia azotanów i fosforanów na różnych głębokościach złoża przy malejących stężeniach fosforanów w wodzie surowej przedstawiono na rys.25. Fosforany ulegały prawdopodobnie kumulacji w złożu w okresie wcześniej prowadzonych badań denitryfikacji. W czwartej serii badań, przy braku wystarczającej ilości fosforanów w wodzie surowej, były uwalniane w wyniku procesów desorpcji lub biodegradacji i denitryfikacja azotanów przebiegała z podobną wydajnością.



**Rysunek 25.** Przebieg zmian stężenia azotanów i fosforanów w złożu zależnie od stężenia fosforanów w wodzie surowej w IV serii badań



**Rysunek 26.** Stężenie uwalnianych fosforanów na powierzchni złoża (gł. 0 cm) i głębokości 40 cm po zatrzymaniu ich dawkowania w IV serii badań (Niżyńska 2003)

Podczas 2 miesięcy badań przeprowadzanych przy braku fosforanów w wodzie surowej nie stwierdzono obniżki wydajności procesu denitryfikacji. Zgromadzone w złożu fosforany uwalniały się (rys.26), dlatego proces denitryfikacji nie uległ zaburzeniom. Czasowy brak fosforanów w dopływie nie powodował zmian w przebiegu procesu.

Mechanizm kumulacji i uwalniania fosforanów utrudniał ocenę zapotrzebowania biomasy na fosforany. W wyniku badań stwierdzono, że stężenie dawkowanych fosforanów obliczane wg stosunku wagowego N:P w wodzie surowej równego 1:0,02 jest wystarczające do prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji.

#### 4.3.1.5. Wpływ temperatury na przebieg denitryfikacji

Temperatura wód podziemnych wzrasta z każdym kilometrem głębokości o ok. 25 °C (Bott 1971). Wody podziemne wykorzystywane w Polsce pochodzą z utworów geologicznych występujących na głębokości od ok. 15 do ok. 200 m. Wody te charakteryzuje względnie stała temperatura mieszcząca się w granicach 9-12 °C (Olańczuk-Neyman 2001).

Przebieg procesu denitryfikacji badano w temperaturze śr. 17-23°C. W piątej serii wykonano badania porównawcze w temperaturze zbliżonej do temperatury wód podziemnych (9,3-9,8 °C)

Początkowo, analogicznie jak czwartej serii badań, nie dawkowano fosforanów do wody surowej. Zwiększano obciążenie złoża ładunkiem azotanów przez wzrost natężenia przepływu dobowego przy stałym stężeniu azotanów w wodzie surowej, wynoszącym ok. 30 mg N/l, etanol dawkowano stechiometrycznie do zawartości azotanów.

Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|                                    |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|
| Przepływ, l/d                      | 29,7  | 32,0  |
| Czas retencji, min                 | 22,26 | 20,68 |
| Obciążenie ład. azotanów, mg N/l d | 1941  | 2054  |
| Prędkość filtracji, m/h            | 1,75  | 1,89  |

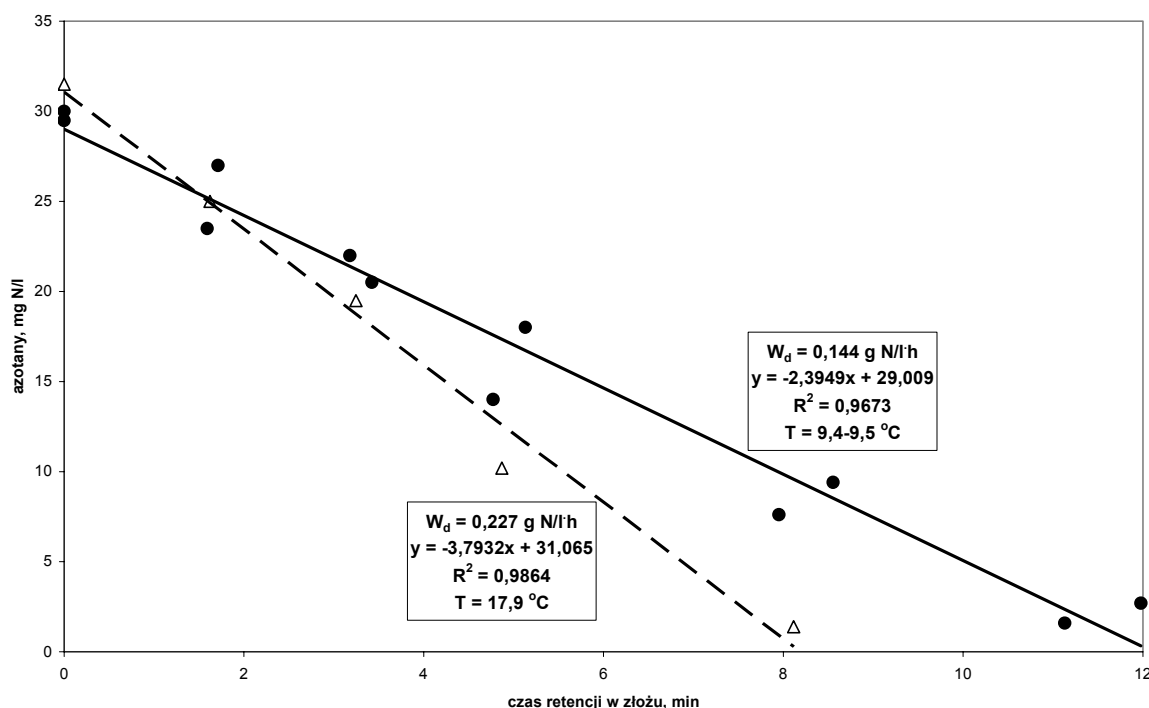
Po obniżeniu temperatury, przy zachowaniu analogicznych jak w czwartej serii badań pozostałych parametrów technologicznych, stwierdzono spadek wydajności procesu redukcji azotanów.

Wydajność denitryfikacji (redukcji azotanów) obliczono wg wzoru:

$$\text{wydajność denitryfikacji (W}_d\text{)} = \frac{\text{zmiana stężenia azotu azotanowego}}{\text{czas retencji w złożu}}$$

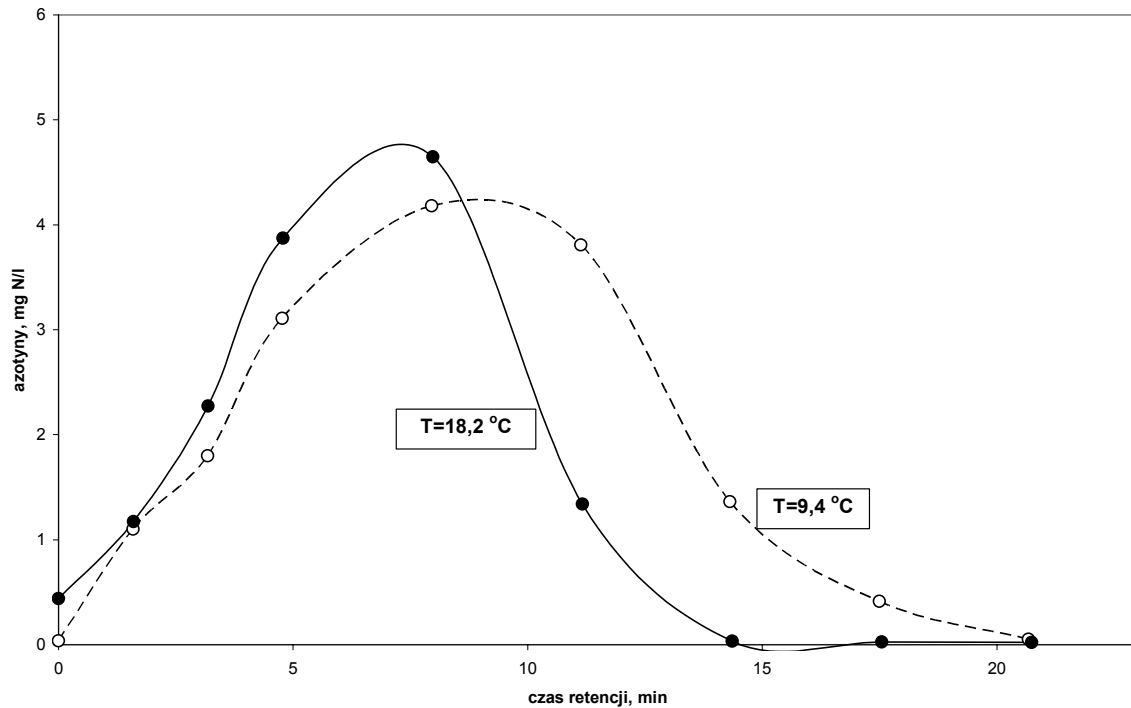
Wydajność denitryfikacji obliczano dla krótkich czasów retencji (do 8-14 min), przy których proces denitryfikacji przebiegał najintensywniej.

W temperaturze 17,9 °C wydajność denitryfikacji wynosiła 0,227 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h, a w temperaturze 9,5 °C obniżyła się do 0,144 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h. Przebieg zmian stężenia azotanów przy wzrastającym czasie retencji w złożu węglowym, w różnych temperaturach, przedstawiono na rys.27.

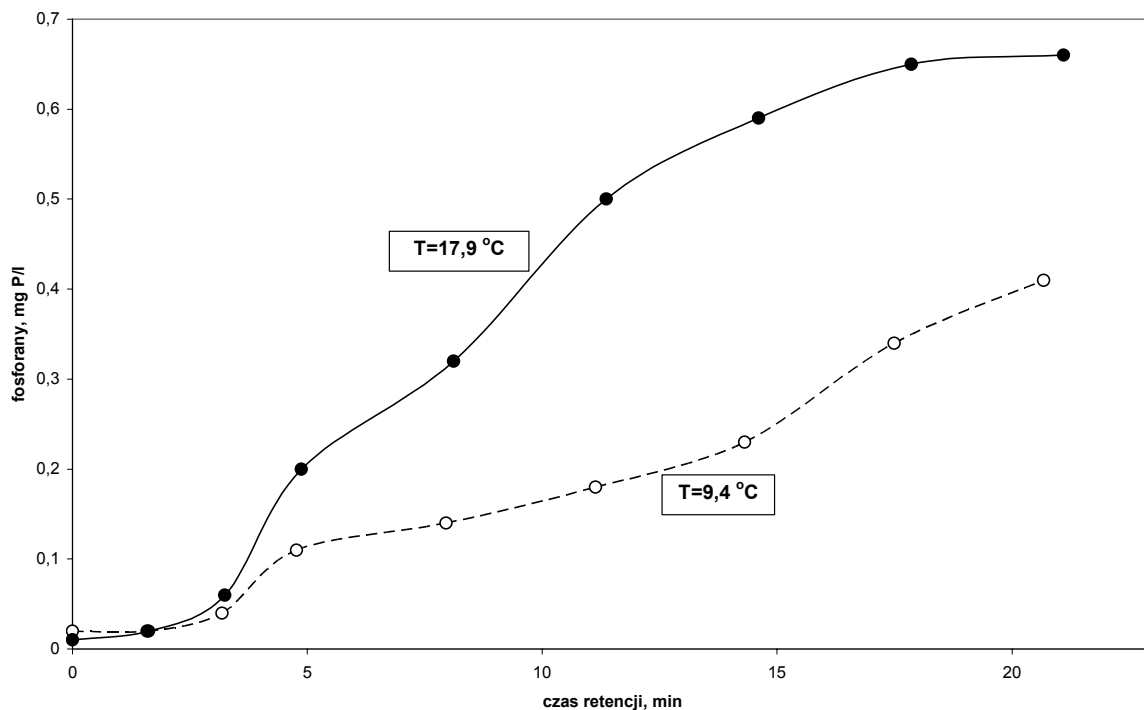


**Rysunek 27.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem (brak fosforanów w wodzie surowej; C:N=1,05:1)

W niskiej temperaturze, przy niższej wydajności denitryfikacji, azotyny wzrastały w dolnej części złoża do wartości pow. 4 mg N/l przy  $t_r=8$  min, następnie obniżały się do śladowych ilości w odpływie (rys.28). W wyższej temperaturze i przy wyższej wydajności denitryfikacji, stężenie azotanów osiągało podobną wartość maksymalną, ale przy krótszym czasie retencji wzrastało i następnie obniżało się.



**Rysunek 28.** Zależność stężenia azotynów od czasu retencji w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem



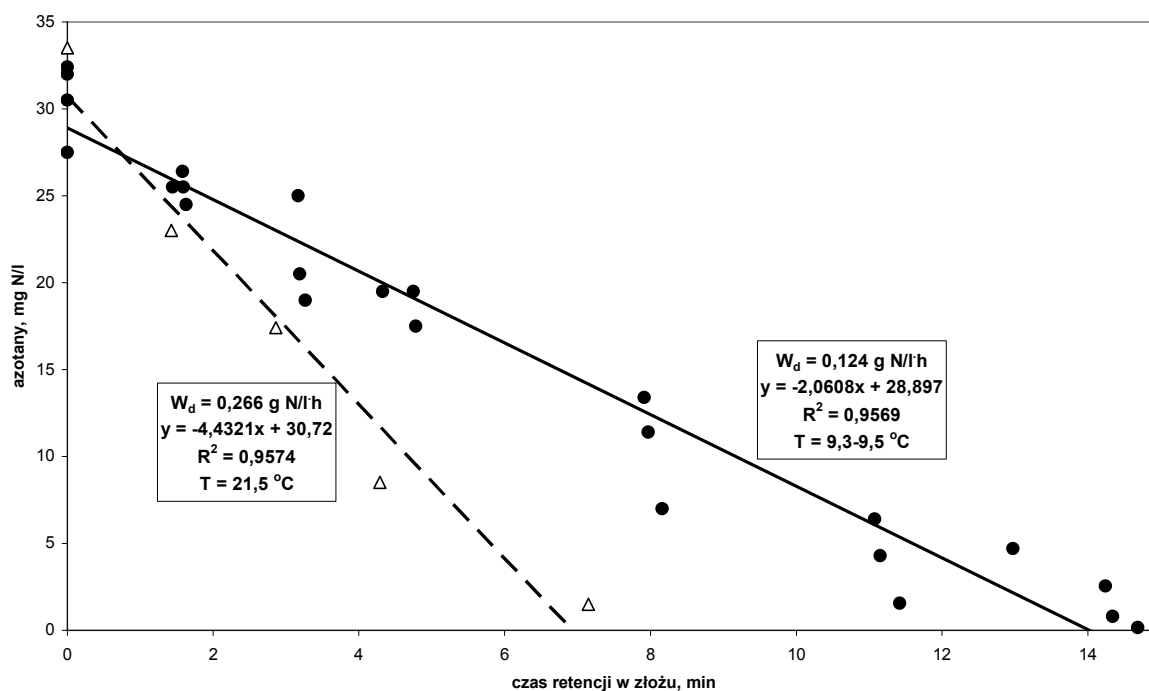
**Rysunek 29.** Zależność stężenia fosforanów od czasu retencji w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem



Woda surowa nie zawierała fosforanów. Fosforany prawdopodobnie ulegały kumulacji w złożu w okresie wcześniej prowadzonych badań, natomiast przy ich braku w wodzie surowej, były uwalniane, co umożliwiało niezaburzony przebieg denitryfikacji azotanów. W wyższej temperaturze fosforany uwalniały się ze złoża i w odpływie osiągały stężenie ok. 0,6-0,7 mg P/l. W niższej temperaturze intensywność uwalniania fosforanów obniżyła się, ich stężenie w odpływie wynosiło ok. 0,45 mg P/l (rys.29).

W piątej serii wykonano także badania porównawcze przebiegu denitryfikacji w temperaturze 9,3-9,8 °C, w których fosforany dawkowano do wody surowej stechiometrycznie do zawartości azotanów (N:P=5:1). Zwiększano obciążenie złoża ładunkiem azotanów na skutek wzrostu przepływu dobowego przy stałym stężeniu azotanów w wodzie surowej, wynoszącym ok. 30 mg N/l, etanol dawkowano stechiometrycznie do zawartości azotanów. Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|                                    |       |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Przepływ, l/d                      | 26,8  | 30,2  | 32,1  | 35,3  |
| Czas retencji, min                 | 24,65 | 21,92 | 20,58 | 18,74 |
| Obciążenie ład. azotanów, mg N/l d | 1665  | 2003  | 2267  | 2113  |
| Prędkość filtracji, m/h            | 1,58  | 1,78  | 1,90  | 2,08  |



**Rysunek 30.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem (C:N:P =1,05:1:0,2)

W badaniach stwierdzono, że wydajność denitryfikacji obniża się ze spadkiem temperatury (rys.30) - w temperaturze 21,5 °C osiągała 0,266 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h, a po obniżeniu temperatury do 9,3-9,5 °C zmalała do 0,124 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h. Wydajność procesu w niskiej temperaturze utrzymywała się na podobnym poziomie niezależnie od obecności fosforanów w wodzie surowej.

#### 4.3.2. Denitryfikacja z kwasem octowym

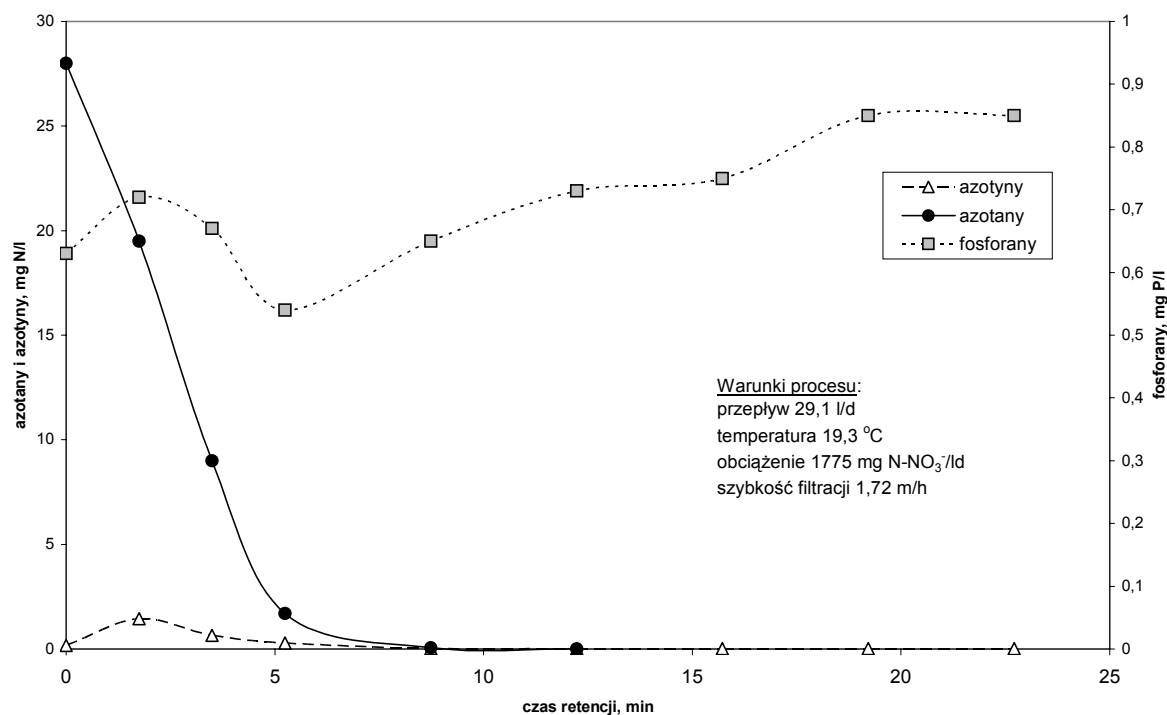
W szóstej serii zbadano przebieg denitryfikacji w złożu węglowym z udziałem kwasu octowego jako źródła węgla organicznego. Badania prowadzono w temperaturze 18,4-21 °C. Miały one na celu określenie wpływu wysokości obciążenia objętości reaktora ładunkiem azotu azotanowego, zmiany pH oraz wysokości stężenia kwasu octowego w dopływającej wodzie na dynamikę przebiegu procesu.

Wzrost obciążenia złoża ładunkiem azotanów osiągnęto przez podwyższenie natężenia przepływu dobowego przy stałym stężeniu azotanów w wodzie surowej (ok. 29,3 mg N/l). Stężenie fosforanów w wodzie surowej wynosiło 0,60 mg P/l (obliczano ze stosunku wagowego N:P w wodzie surowej równego 1:0,02 - pkt.4.3.1.4). Wartość ChZT wody surowej utrzymywano na poziomie 117-169 mg O<sub>2</sub>/l, co miało stanowić dawkę wystarczającą dla prawidłowego przebiegu denitryfikacji (pkt.4.2.2, reakcja 24). Wodę surową charakteryzował odczyn kwaśny - pH w zakresie 5-5,5, niższy od optymalnego pH środowiska dla niezaburzonego przebiegu denitryfikacji (wg literatury pH w granicach 7-8).

Badania w szóstej serii przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|                                    |       |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| Przepływ, l/d                      | 24,6  | 29,1  | 35,3  |
| Czas retencji, min                 | 26,93 | 22,72 | 18,76 |
| Obciążenie ład. azotanów, mg N/l d | 1577  | 1775  | 2571  |
| Prędkość filtracji, m/h            | 1,45  | 1,72  | 2,08  |

Przy wszystkich obciążeniach uzyskano pełną redukcję azotanów w złożu węglowym. W badaniach stwierdzono w dolnej części złoża wzrost stężenia azotanów do ok. 2,6 mg N/l, później spadek (rys.31). Wzrost stężenia azotanów w złożu był znacznie niższy z udziałem kwasu octowego niż w przypadku stosowania etanolu, czego przyczyną była prawdopodobnie większa szybkość przemiany azotanów do tlenków azotu i azotu gazowego w kwaśnym środowisku.



**Rysunek 31.** Zależność stężenia azotanów, azotynów i fosforanów od czasu retencji w złożu węglowym w VI serii badań (źródło węgla - kwas octowy)

Stężenie fosforanów na różnych głębokościach złoża utrzymywało się na poziomie 0,54-0,85 mg P/l (rys.31). Wraz ze spadkiem stężenia azotanów zawartość fosforanów w wodzie obniżała się. Dalej, po usunięciu azotanów, fosforany utrzymywały się na podobnym poziomie, bądź nieznacznie się uwalniały, dlatego stosowana dawka fosforanów (N:P = 1:0,02) została uznana za wystarczającą do prawidłowego przebiegu procesu. W odpływie fosforany utrzymywały się na poziomie 0,3-0,8 mg P/l.

Wartości ChZT na różnych głębokościach złoża malały wraz ze spadkiem stężenia azotanów. Dalej, przy braku azotanów, wartość ChZT ulegała nieznacznym wahaniom. Wzrost ChZT przy braku azotanów związany był prawdopodobnie z wypłukiwaniem biomasy ze złoża. Spadek wartości ChZT mógł natomiast być spowodowany dalszym rozkładem pozostałych związków węgla, o czym świadczy także obniżenie pH.

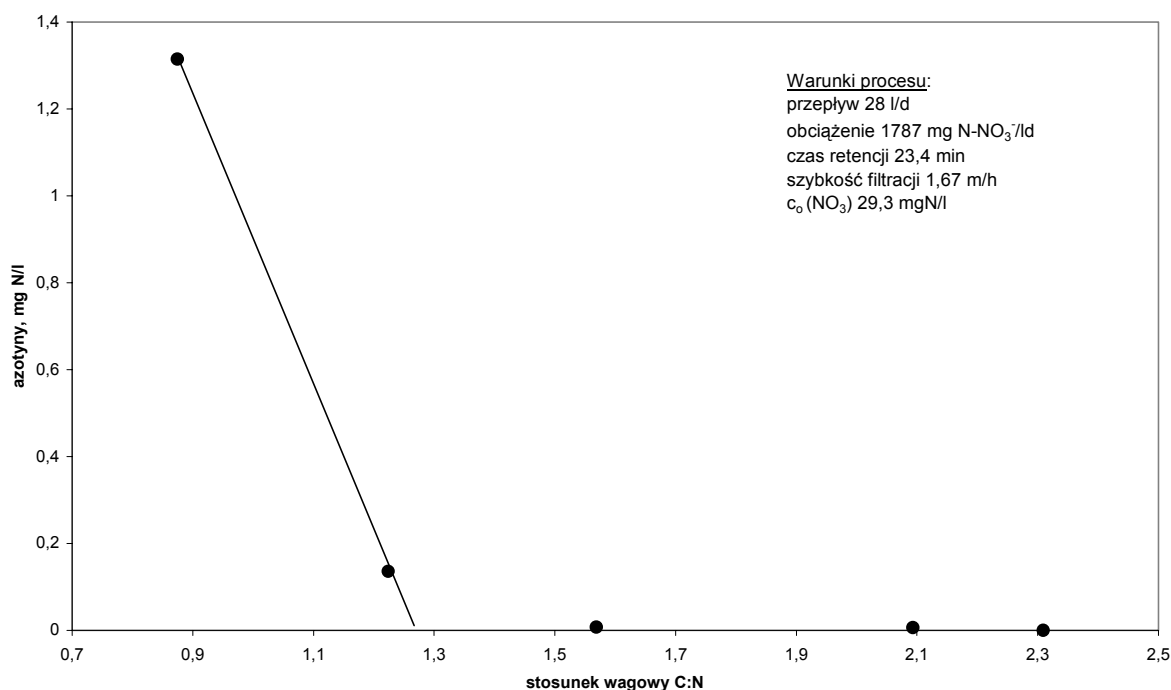
Redukcji azotanów w złożu towarzyszył wzrost pH i zasadowości oraz spadek potencjału redox w poszczególnych punktach pomiarowych. Zmiany takie są charakterystyczne dla przebiegu procesu denitryfikacji azotanów. Wodę surową charakteryzował odczyn lekko kwaśny (pH w zakresie 5-5,5). Na skutek przebiegu denitryfikacji pH wzrastało do 7-7,1. Później, przy braku azotanów pH nieznacznie obniżało się, co mogło być wynikiem rozkładu związków organicznych (rys.34).

W szóstej serii wykonano badania, których celem było ustalenie korzystnego stosunku wagowego azotu azotanowego do dawkowanego węgla organicznego. Zmiennym parametrem było stężenie kwasu octowego w wodzie surowej. Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło 29,3 mg N/l, stężenie dawkowanych fosforanów - 0,6 mg P/l. Wartość ChZT w dopływie do złoża obniżano od 197 do 62,6 mg O<sub>2</sub>/l. Przepływ dobowy wynosił średnio 28 l/d, czas retencji – 23,38 min, prędkość filtracji – 1,67 m/h.

Zbadano wpływ wartości ChZT w wodzie surowej na przebieg denitryfikacji w złożu węglowym (tab.8).

**Tabela 8.** Wyniki analizy azotanów i azotynów w odpływie w VI serii badań zależnie od stężenia kwasu octowego (ChZT) w wodzie surowej

| ChZT w wodzie surowej<br>mg O <sub>2</sub> /l | Stosunek wagowy<br>C/N | Redukcja azotanów<br>% | Stężenie azotynów<br>(odpływ)<br>mg N/l |
|---|------------------------|------------------------|---|
| 197   | 2,31                   | 100                    | 0,0                                     |
| 117   | 1,57                   | 100                    | 0,007                                   |
| 96,2  | 1,22                   | 86,4                   | 0,136                                   |
| 62,6  | 0,87                   | 70,8                   | 1,315                                   |



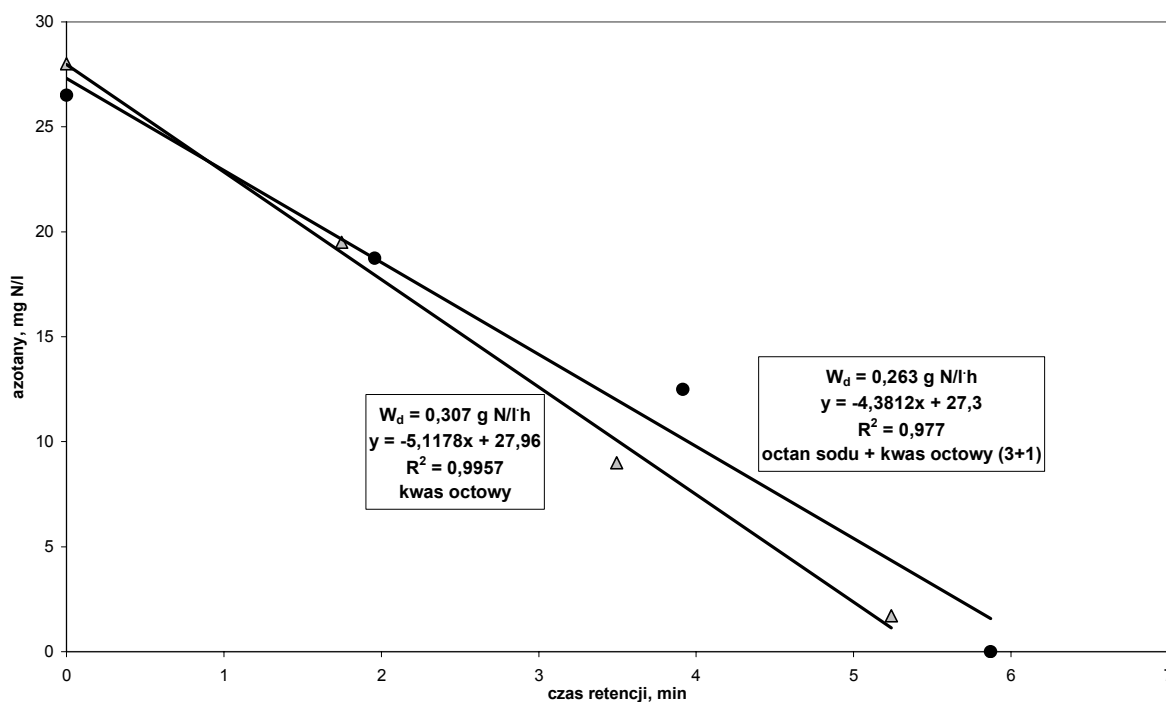
**Rysunek 32.** Zależność stężenia azotynów na powierzchni złoża (gł. 0 cm) od stosunku wagowego C:N w wodzie surowej w VI serii badań (źródło węgla-kwas octowy)

Na rys.32 przedstawiono zależność stężenia azotanów na powierzchni złoża od stosunku wagowego N:C w wodzie surowej. Wystarczający stosunek wagowy N:C w wodzie surowej dla denitryfikacji z udziałem kwasu octowego wynosi ok. 1:1,3 i jest niższy od stechiometrycznego (N:C=1:1,4).

Wartość ChZT w odpływie z reaktora, przy niepełnej redukcji azotanów, wynosiła 6mg O<sub>2</sub>/l.

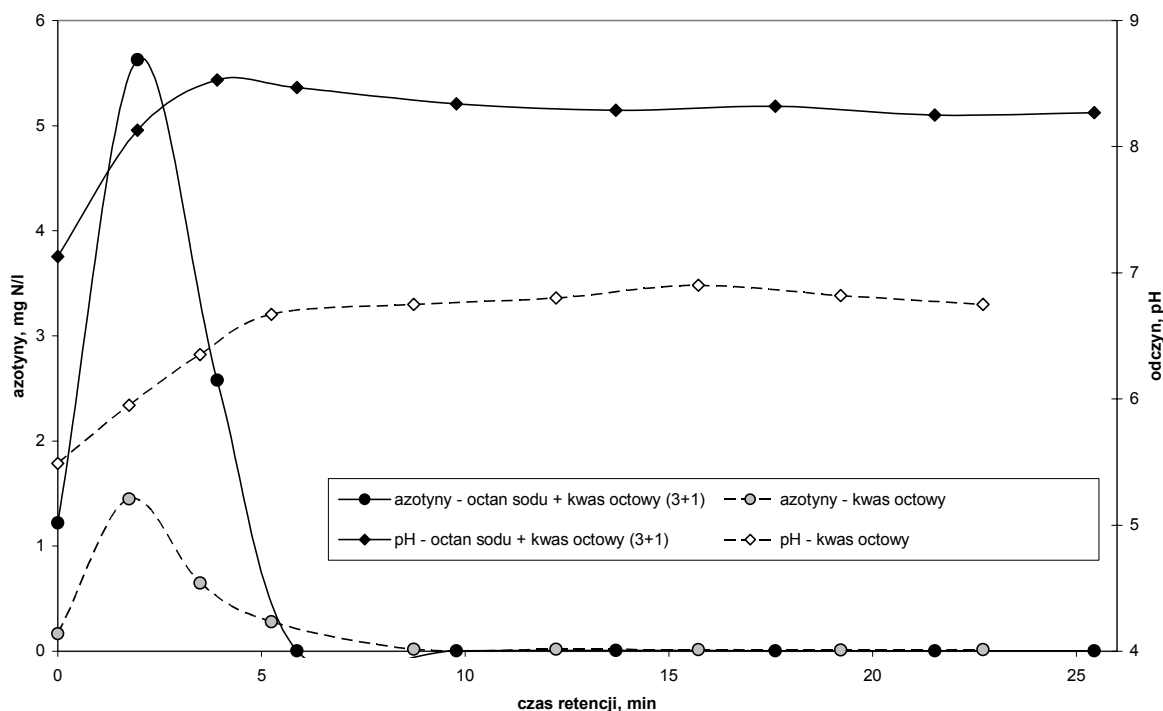
W szóstej serii zbadano także wpływ zmiany pH dopływającej wody na przebieg denitryfikacji. Podwyższenie pH wody surowej uzyskano poprzez dawkowanie roztworu octan sodu + kwas octowy (3+1) jako źródła węgla organicznego. Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło średnio 29,3 mg N/l, stężenie dawkowanych fosforanów - 0,6 mg P/l, wartość ChZT – 138 mg O<sub>2</sub>/l. Przepływ dobowy wynosił średnio 26 l/d, czas retencji – 25,46 min, prędkość filtracji – 1,53 m/h, obciążenie 1660 mg N/l·d.

Podczas dawkowania roztworu octan + kwas octowy (3+1) pH wody surowej wynosiło 7,1, a w wyniku przebiegu denitryfikacji wzrastało do ok. 8,5 (rys.34).



**Rysunek 33.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym z udziałem kwasu octowego i octanu sodu jako źródła węgla (VI seria badań)

Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu przy pH w dopływie 5,5 (kwas octowy) i przy pH 7,1 (octan + kwas octowy) była porównywalna (rys.33). Wydajność przy niższym pH była nawet nieznacznie wyższa (0,307 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h), niż przy pH obojętnym (0,263 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h).



**Rysunek 34.** Zależność stężenia azotynów oraz pH od czasu retencji w złożu węglowym w VI serii badań (źródło węgla – kwas octowy, octan)

Wzrost pH dawkowanej wody (octan + kwas octowy) spowodował znacznie wyższy przyrost stężenia azotynów podczas przebiegu procesu (rys.34) w porównaniu z wynikami osiąganymi dla kwasu octowego. Wzrosło także zużycie fosforanów (0,013 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>us</sub>) w porównaniu z wynikami osiąganymi dla pH = 5,5 (0,003 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>us</sub>).

Wodę po denitryfikacji z udziałem kwasu octowego charakteryzowała znacznie niższa mętność, niż w przypadku stosowania etanolu. Podczas płukania stwierdzono większą adhezję biomasy do warstwy węglowej, co utrudniało oddzielenie nadmiaru biomasy. W badaniach z zastosowaniem roztworu octan + kwas octowy stwierdzono wzrost mętności w odpływie oraz łatwiejsze oddzielanie nadmiaru biomasy podczas płukania. Uzyskane wyniki mogą świadczyć o zmianie właściwości denitryfikantów w kwaśnym środowisku.

### 4.3.3. Denitryfikacja z kwasem mlekowym

W siódmej serii zbadano przebieg denitryfikacji w złożu węglowym z udziałem kwasu mlekowego jako źródła węgla organicznego. Badania wykonano w temperaturze 19-25 °C. Zbadano wpływ wysokości stężenia kwasu mlekowego w dopływającej wodzie oraz zmiany pH na dynamikę przebiegu procesu.

Zbadano korzystny stosunek wagowy azotu azotanowego do dawkowanego węgla organicznego. Zmiennym parametrem było stężenie kwasu mlekowego w wodzie surowej. Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło ok. 29 mg N/l, stężenie dawkowanych fosforanów - 0,53 mg P/l. Wartość ChZT w dopływie obniżano od 118 do 93,9 mg O<sub>2</sub>/l. Przepływ dobowy wynosił średnio 28 l/d, czas retencji – 23,8 min, prędkość filtracji – 1,64 m/h.

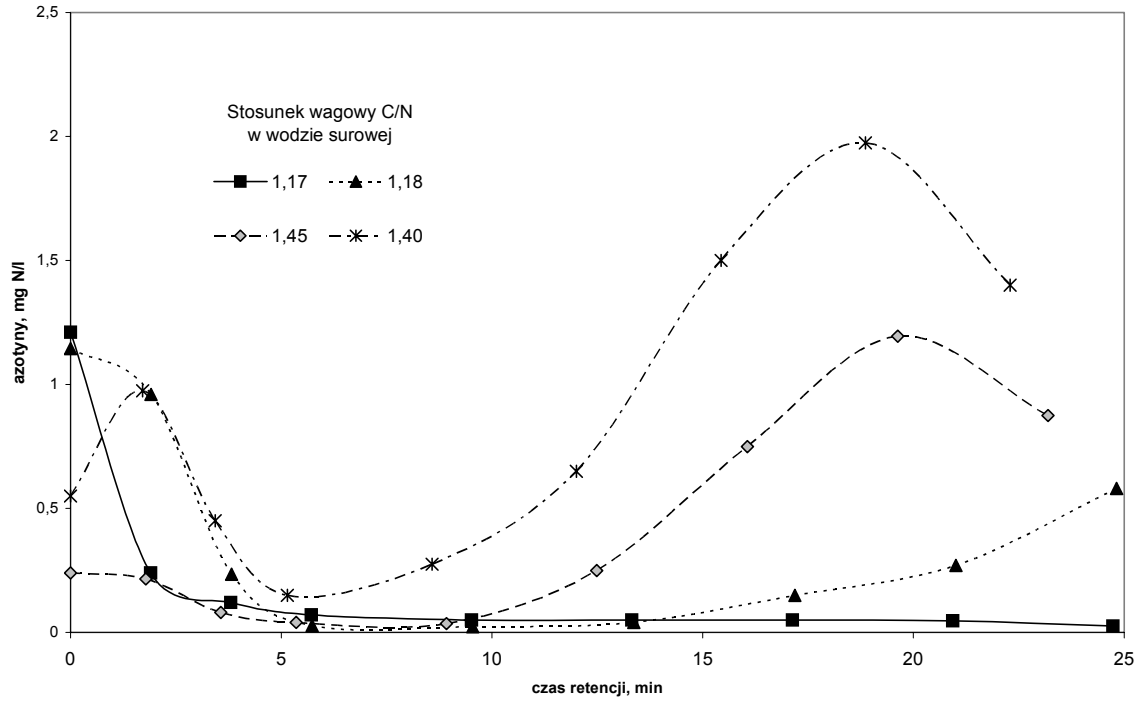
**Tabela 9.** Wyniki analizy azotanów i azotynów w odpływie zależnie od stężenia kwasu mlekowego (ChZT) w wodzie surowej w VII serii badań

| <b>ChZT w wodzie surowej<br/>mg O<sub>2</sub>/l</b> | <b>Stosunek wagowy C/N</b> | <b>Redukcja azotanów %</b> | <b>Stężenie azotynów (odpływ)<br/>mg N/l</b> |
|---|----------------------------|----------------------------|--|
| 118   | 1,45                       | 98,7                       | 0,634  |
| 106   | 1,40                       | 89,8                       | 0,400  |
| 95,6  | 1,18                       | 80,7                       | 0,640  |
| 93,9  | 1,17                       | 71,9                       | 0,018  |

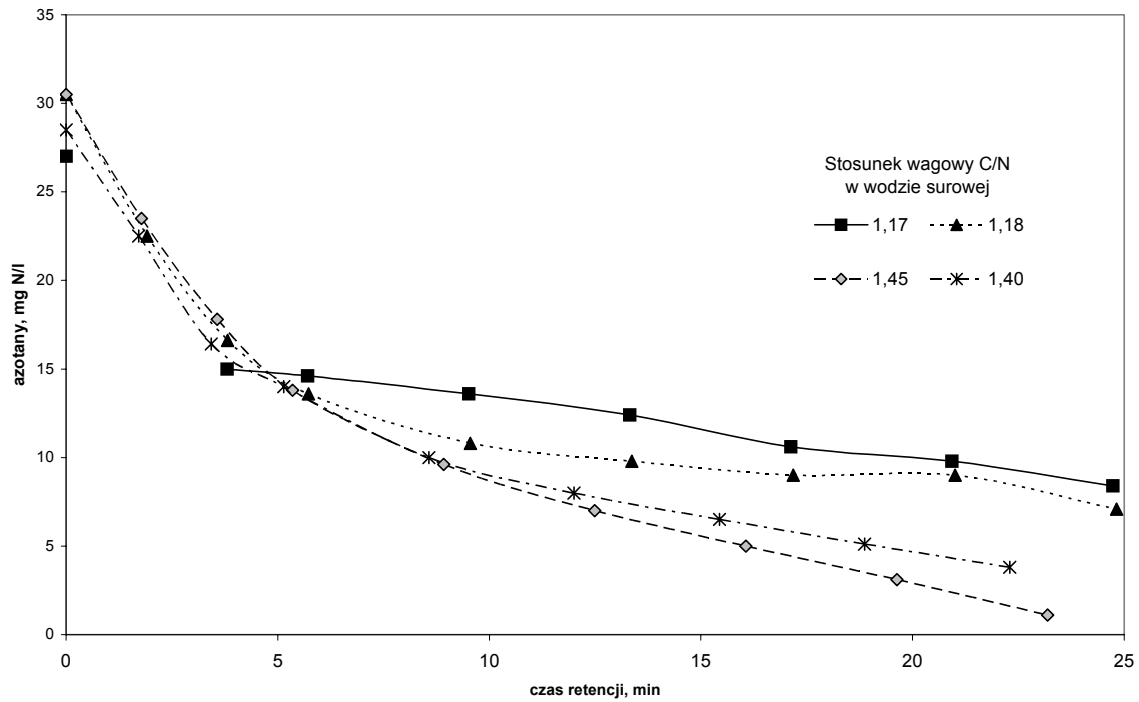
Przebieg zmian stężenia azotynów i azotanów od czasu retencji w złożu węglowym przedstawiono na rysunkach odpowiednio 35 i 36.

Stężenie azotynów wzrastało w dolnej części złoża węglowego, następnie obniżało się do śladowych ilości przy czasie retencji ok. 5 min. W tej części złoża następowała intensywna redukcja azotanów. Przy dłuższym czasie retencji azotyny ponownie wzrastały, natomiast redukcja azotanów przebiegała mniej intensywnie, głównie na skutek niedoboru związków węgla organicznego.

Z obliczeń zapotrzebowania biomasy na węgiel wynika, że dla kwasu mlekowego jako źródła węgla organicznego w procesie denitryfikacji korzystny stosunek wagowy azotu azotanowego do węgla organicznego w wodzie surowej jest wyższy od wartości stechiometrycznej (N:C=1:1,4) i wynosi N:C = 1:1,5÷1,7.



**Rysunek 35.** Przebieg zmian stężenia azotyńny od czasu retencji zależnie od stężenia kwasu mlekowego w wodzie surowej w VII serii badań

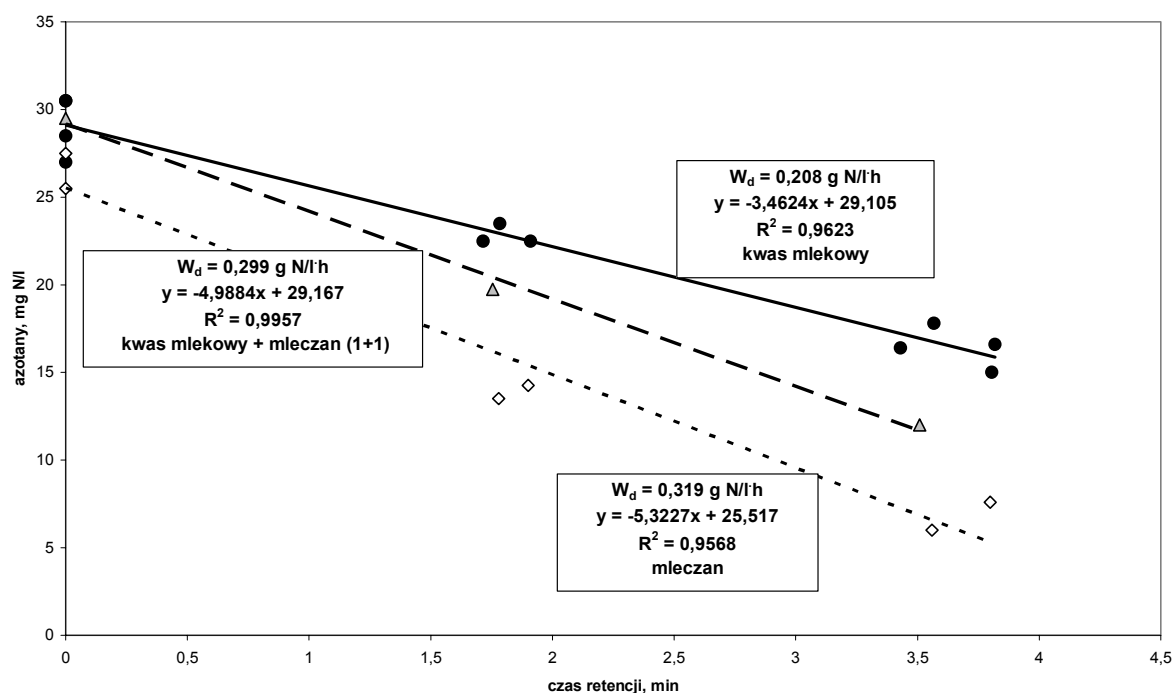


**Rysunek 36.** Przebieg zmian stężenia azotanowy od czasu retencji zależnie od stężenia kwasu mlekowego w wodzie surowej w VII serii badań



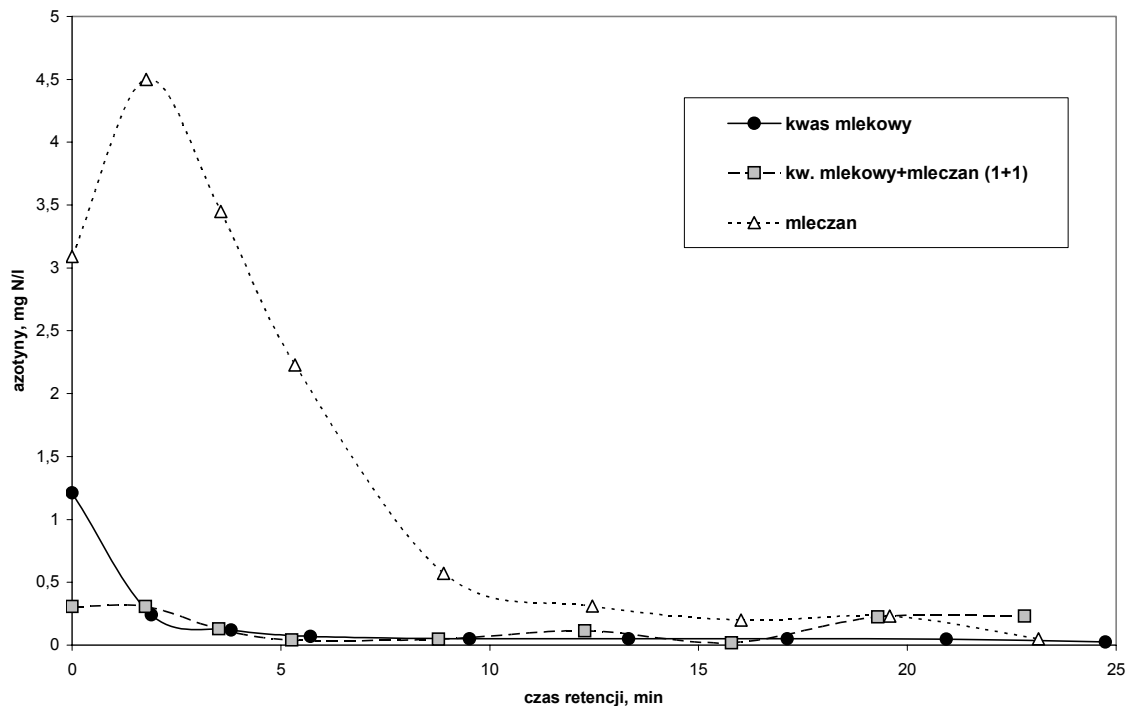
W siódmej serii zbadano także wpływ zmiany pH dopływającej wody na przebieg denitryfikacji. Podwyższenie pH wody surowej uzyskano poprzez dawkowanie, zamiast kwasu mlekowego, roztworu mlecza sodu + kwas mlekowy (1+1) oraz roztworu mlecza jako źródła węgla organicznego. Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło średnio 27,5 mg N/l, stężenie dawkowanych fosforanów - 0,52 mg P/l, wartość ChZT – 119 mg O<sub>2</sub>/l. Przepływ dobowy wynosił średnio 28,8 l/d, czas retencji – 23 min, prędkość filtracji – 1,70 m/h.

Wodę surową zawierającą kwas mlekowy charakteryzował odczyn lekko kwaśny (pH=6,5). W przypadku dawkowania roztworu mleczan + kwas mlekowy (1+1) odczyn wody surowej był obojętny (pH = 6,96). Zmiana źródła węgla na mleczan spowodowała wzrost pH dopływu do wartości 8,1.



**Rysunek 37.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym z udziałem kwasu mlekowego i mlecza jako źródła węgla w VII serii badań

Na rys.37 przedstawiono zależność stężenia azotanów od czasu retencji w złożu węglowym dla wzrastających wartości pH dopływającej wody. Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu przy pH w dopływie 6,5 (kwas mlekowy) wynosiła 0,208 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h. Po wzroście pH do 6,96 (mleczan + kwas mlekowy) wydajność wzrosła do 0,299 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h. Przy pH 8,1 (mleczan) wydajność jeszcze nieznacznie wzrosła do 0,319 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h.



**Rysunek 38.** Zależność stężenia azotynów od czasu retencji w złożu węglowym zależnie od pH dopływającej wody w VII serii badań (źródło węgla – kwas mlekowy, mleczan)

Przy alkalicznym odczynie dawkowanej wody (mleczan) stwierdzono wyższy przyrost stężenia azotynów podczas przebiegu procesu (do 4,5 mg N/l) w porównaniu z wynikami osiąganymi przy stosowaniu kwasu mlekowego oraz roztworu mleczan + kwas mlekowy (rys.38).

W trakcie płukania złoża stwierdzono, podobnie jak dla kwasu octowego, łatwiejsze wypłukiwanie nadmiaru biomasy przy wyższym pH wody surowej.

#### 4.3.4. Denitryfikacja z udziałem melasy

W ósmej serii zbadano przebieg denitryfikacji w złożu węglowym z udziałem melasy jako źródła węgla organicznego. Badania wykonano w temperaturze 17-19,4 °C. Określono dynamikę przebiegu procesu przy różnych obciążeniach reaktora ładunkiem azotanów oraz różnych dawkach melasy.

Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło 29-31 mg N/l. Fosforany dawkowano wg stosunku wagowego N:P równego 1:0,02 (0,50 mg P/l). Wartość ChZT wody surowej utrzymywano na poziomie 104-105 mg O<sub>2</sub>/l. Wodę surową charakteryzował odczyn lekko

zasadowy, mieszczący się w zakresie pH 7-8, korzystny dla prawidłowego przebiegu denitryfikacji (p.2.3.3).

Badania przeprowadzono przy następujących parametrach technologicznych:

|                                    |       |       |
|------------------------------------|-------|-------|
| Przepływ, l/d                      | 27,3  | 23,4  |
| Czas retencji, min                 | 24,23 | 28,28 |
| Obciążenie ład. azotanów, mg N/l d | 1843  | 1579  |
| Prędkość filtracji, m/h            | 1,61  | 1,38  |

W wyniku wydłużenia czasu retencji od 24,2 min do 28,3 min efektywność redukcji azotanów w złożu zwiększyła się z 54,8% do 63,8%. Stężenie azotanów w zdenitryfikowanej wodzie obniżyło się z 1,9 mg N/l do 0,18 mg N/l. Jednocześnie stężenie związków węgla w odpływie utrzymywało się na wysokim poziomie (ChZT = 37-38 mg O<sub>2</sub>/l). Wyniki te świadczą o niskiej przyswajalności zawartych w melasie związków węgla.

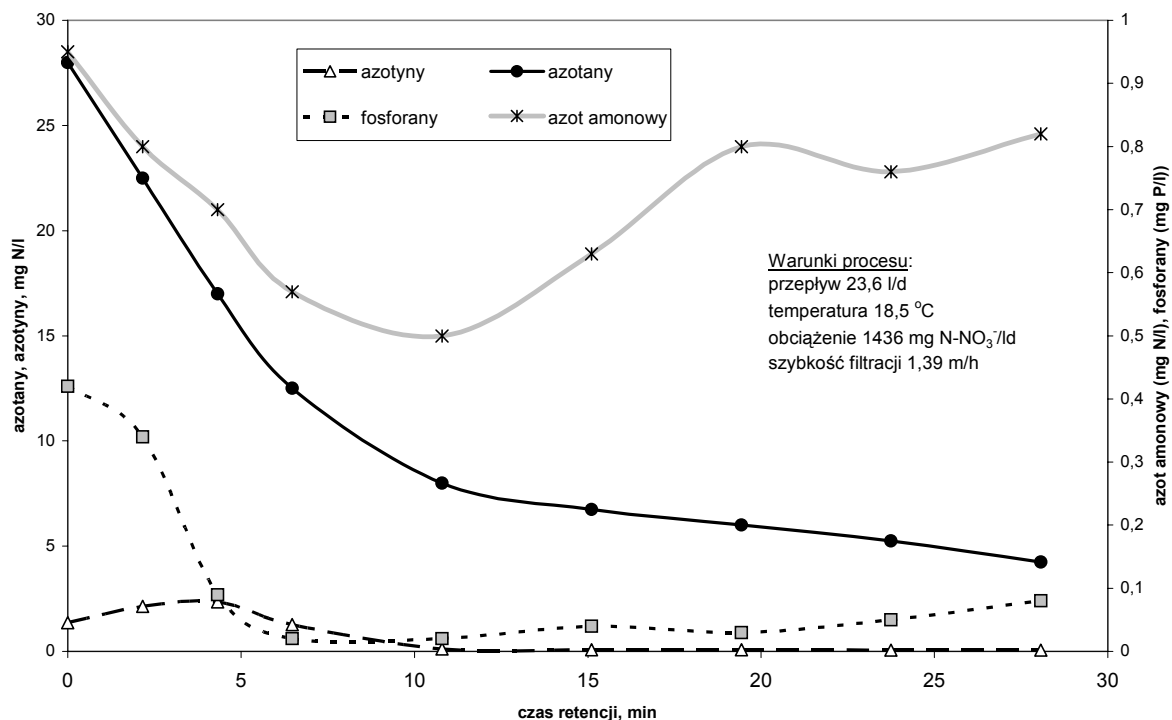
Dalsze badania przebiegu denitryfikacji wykonano po obniżeniu dawki melasy (ChZT wody surowej – 60,2 mg O<sub>2</sub>/l). Redukcja azotanów wynosiła 39,5%, zawartość związków węgla w odpływie pozostała wysoka (ChZT = 27-31 mg O<sub>2</sub>/l).

Końcowe badania przebiegu denitryfikacji z udziałem melasy przeprowadzono przy niskim obciążeniu ładunkiem azotanów oraz przy nadmiarze dawkowanej melasy. ChZT wody surowej wynosiło 148 mg O<sub>2</sub>/l. Parametry technologiczne były następujące: przepływ dobowy – 23,4 l/d, obciążenie złoża ładunkiem azotanów – 1436 mg N/l d, czas retencji – 28,08 min, prędkość filtracji – 1,39 m/h.

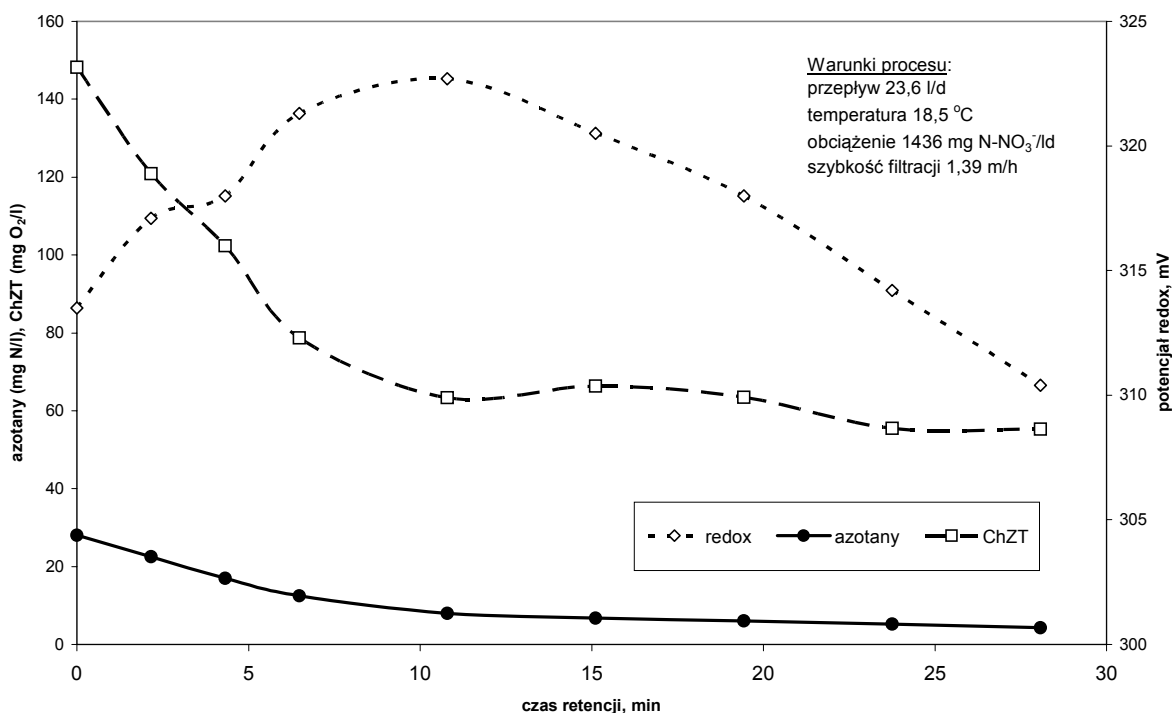
Azotany ulegały redukcji w całej objętości złoża węglowego (rys.39), najintensywniej w dolnej części reaktora - przy czasie retencji krótszym niż 10 min azotany były redukowane w 71,4 %, a wydajność denitryfikacji wynosiła 0,145 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h. W wyższych partiach złoża redukcja przebiegała z mniejszą intensywnością - wydajność denitryfikacji wynosiła 0,013 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h. Ostatecznie uzyskano 85,7 % usuwania azotanów w złożu.

Stężenie azotanów wzrastało w dolnej części złoża do ok. 2,3 mg N/l, następnie obniżało się do śladowych ilości w odpływie pomimo niepełnej redukcji azotanów (rys.39).

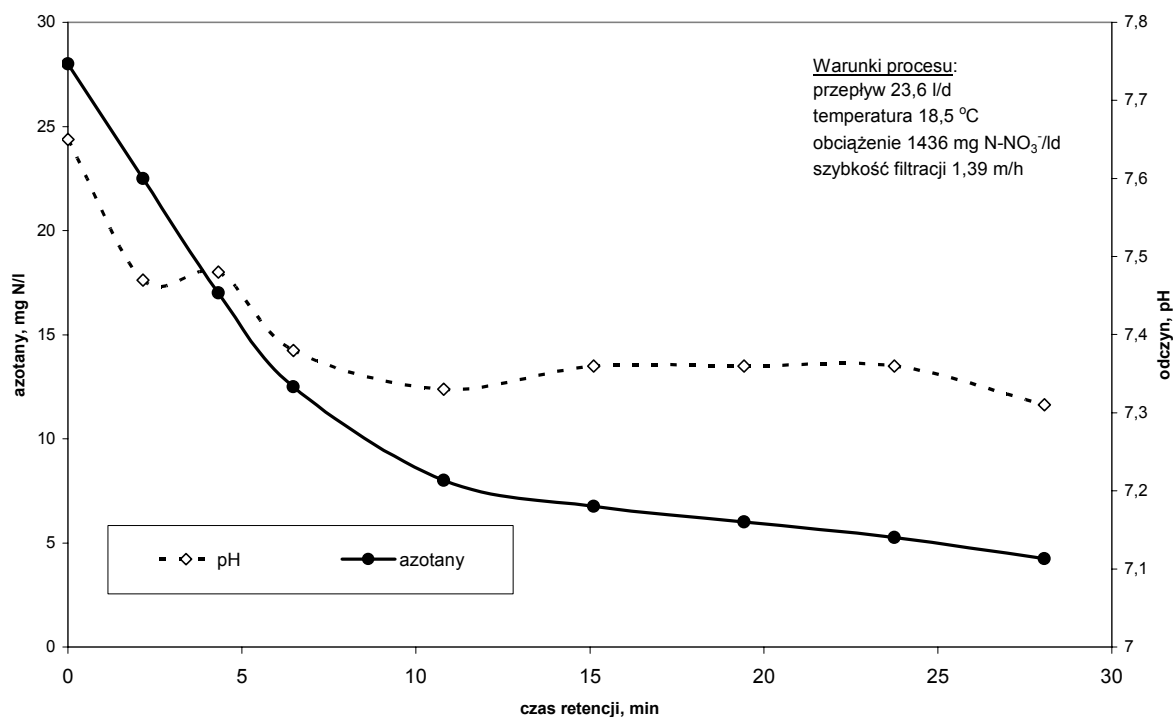
W złożu stwierdzono obecność azotu amonowego na poziomie 0,5-0,9 mg N/l (rys.39), prawdopodobnie uwalniającego się w wyniku rozkładu melasy.



**Rysunek 39.** Przebieg zmian stężenia azotanów, azotynów, azotu amonowego i fosforanów od czasu retencji w złożu węglowym w VIII serii badań (źródło węgla – melasa)



**Rysunek 40.** Przebieg zmian stężenia azotanów, potencjału redox i ChZT od czasu retencji w złożu węglowym w VIII serii badań (źródło węgla – melasa)



**Rysunek 41.** Przebieg zmian stężenia azotanów i pH od czasu retencji w złożu węglowym w VIII serii badań (źródło węgla – melasa)

Stężenie fosforanów obniżało się w dolnej części złoża, gdzie denitryfikacja przebiegała najintensywniej, wyżej nieznaczne ich ilości uwalniały się (rys.39).

Potencjał redox wzrastał nieznacznie, a pH obniżało się od 7,6 do 7,3 w obszarze intensywnej obniżki stężenia azotanów. Wyżej potencjał redox obniżał się, a pH wzrastało do wartości 7,7 (rys.40 i 41). Przebieg zmian pH i potencjału redox był odwrotny do zmian tych wskaźników w procesie denitryfikacji. Wyniki badań świadczą o przebiegu jednocześnie innych procesów, poza denitryfikacją, w złożu węglowym.

Na skutek przebiegu procesów biochemicznych w złożu węglowym obniżyła się zawartość związków węgla organicznego. Spadek wartości ChZT od 148 mg O<sub>2</sub>/l do 63 mg O<sub>2</sub>/l stwierdzono w obszarze wysokiej wydajności redukcji azotanów, dlatego prawdopodobnie denitryfikacja heterotroficzna była procesem decydującym o obniżce stężenia związków węgla organicznego. W wyższych partiach złoża wartość ChZT wahała się pomiędzy 55,2 i 66,3 mg O<sub>2</sub>/l (rys.40).

W badaniach z udziałem melasy wartość ChZT odpływu nie spadała poniżej 27 mg O<sub>2</sub>/l. Stwierdzono, że melasa zawiera związki trudno przyswajalne przez biomasę i dlatego stosowanie jej jako źródła węgla dla denitryfikantów w skali technicznej nie znajduje uzasadnienia.

#### **4.4. Omówienie wyników badań**

Stwierdzono, że czas wpracowania biomasy denitryfikacyjnej w reaktorze zawierającym złożę z węgla aktywnego wynosi 15 dób. Obciążenie reaktora ładunkiem azotanów wynosiło 1170 mg N/l·d, czas retencji 25,7 min, stężenie azotanów w wodzie surowej 20,9 mg N/l, fosforany i etanol dawkowano stechiometrycznie do zawartości azotanów. W tych, korzystnych dla rozwoju biomasy denitryfikacyjnej, warunkach po upływie 6 dób stwierdzono w odpływie obecność azotynów, stężenie azotanów obniżyło się (rys.15). Po 15 dobach odpływ zawierał śladowe stężenie azotynów, stwierdzono brak azotanów. Podczas przepływu przez złożę węglowe wzrastała zasadowość wody, obniżało się stężenie fosforanów, metali oraz wartość ChZT. Stwierdzono tworzenie się dużej ilości pęcherzyków gazu, głównie w dolnej części złoża. Wodę odpływającą z reaktora charakteryzowało podwyższone pH i mętność. Uzyskane wyniki świadczą o przebiegu denitryfikacji w złożu i szybkim, intensywnym rozwoju biomasy.

Złożę wymagało systematycznego płukania. Cykl pracy złoża o przepływie z dołu do góry wynosił 1 tydzień, a ponowne wpracowanie 0,5h. Złożę płukano wodą odtlenioną. Złożę o przepływie z góry na dół wymagałoby krótszego cyklu pracy. Przepływ dół-góra zapobiegał także kolmatacji złoża.

Obecność bakterii denitryfikacyjnych potwierdziły badania bakteriologiczne. Na głębokości złoża 55 cm stwierdzono  $2,4 \times 10^8$  kom. bakterii denitryfikacyjnych (NPL)/g węgla, natomiast na głębokości 10 cm  $2,4 \times 10^6$  kom. bakterii denitryfikacyjnych (NPL)/g węgla. W części złoża, w której proces denitryfikacji przebiegał najintensywniej, liczba bakterii była stukrotnie wyższa.

Wydajność redukcji azotanów obniżała się w wyniku spadku temperatury. Obniżenie temperatury o 8,4 °C (od 17,9 do 9,5°C) spowodowało spadek wydajności denitryfikacji o 36,6% (do 0,144 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h), co przedstawiono na rys.27. Po obniżeniu temperatury o 12,1 °C (od 21,5 do 9,4°C) wydajność procesu zmalała o 53,4% (do 0,124 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h), co przedstawia rys.30. Spadek wydajności procesu w wyniku obniżenia temperatury można kompensować czasem retencji w złożu.

W wyniku obniżenia temperatury stwierdzono spadek zużycia fosforanów, a w przypadku braku fosforanów w wodzie surowej zmalała intensywność ich uwalniania ze złoża.

Obniżenie temperatury nie wpłynęło w istotny sposób na przebieg zmian stężenia azotanów w poszczególnych punktach pomiarowych (rys.28). Nie uległo zmianie zużycie etanolu w procesie denitryfikacji (poniżej 1 g C/g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>us</sub>) oraz zmiana zasadowości, pH i potencjału redox.

Wydajność redukcji azotanów w temperaturze śr. 16-23 °C (stężenie azotanów w wodzie surowej = 30 mg N/l; przepływ = 23,4-35,6 l/d; prędkość filtracji = 1,4-2,1m/h; czas retencji = 27,9-18,6) z udziałem różnych źródeł węgla organicznego przedstawiała się następująco:

| <b>Źródło węgla organicznego</b> | <b>Wydajność denitryfikacji<br/>g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h</b> |
|----------------------------------|--|
| Etanol                           | 0,266  |
| Kwas octowy                      | 0,307  |
| Kwas octowy + octan (1+3)        | 0,263  |
| Kwas mlekowy                     | 0,208  |
| Kwas mlekowy + mleczan (1+1)     | 0,299  |
| Mleczan                          | 0,319  |
| Melasa                           | 0,145  |

Wydajność redukcji azotanów obliczano na podstawie zmiany stężenia azotanów przy krótkich czasach retencji (poniżej 8 min.), w jego dolnych warstwach. W tej części złoża stężenie substratów było optymalne i dlatego proces przebiegał najintensywniej.

Wysoką wydajność denitryfikacji osiągnięto dla kwasu octowego (0,307 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h) – rys.33. Dawkowanie etanolu skutkowało niewiele niższą wydajnością redukcji azotanów (0,266 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h) – rys.30. Porównywalną wydajność denitryfikacji osiągnięto także dla mleczanu, roztworu kwas mlekowy + mleczan (rys.37) oraz dla roztworu kwas octowy + octan (rys.33) - odpowiednio 0,319, 0,299 i 0,263 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h. Proces denitryfikacji przebiegał z niższą wydajnością z udziałem kwasu mlekowego (0,208 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h) – rys.37, a najniższą wydajność denitryfikacji uzyskano dla melasy (0,145 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l·h).

Kwas octowy jest dobrze przyswajalny przez biomasę. Nawet przy niskim pH dopływu (pH = 5-5,5) uzyskano bardzo wysoką wydajność denitryfikacji. Stosunek wagowy

azotu azotanowego do węgla organicznego wystarczający do prawidłowego przebiegu procesu w warunkach beztlenowych wynosił 1:1,3 i jest niższy od stechiometrycznego (1:1,4) – rys.32.

Przy wyższej zawartości węgla, niż wynikająca z powyższego stosunku, osiągnano tą samą wydajność procesu denitryfikacji, ale niewykorzystane przez biomasę związki organiczne przedostawały się do odpływu. Zdenitryfikowaną wodę charakteryzowało podwyższone ChZT.

Przy niższym stężeniu kwasu octowego niż wynikające ze stosunku N:C = 1:1,3 obniżała się dynamika procesu denitryfikacji. Na skutek braku wystarczającego dla biomasy stężenia węgla w odpływie stwierdzano podwyższone stężenia azotynów – produktu przejściowego procesu denitryfikacji. Jednocześnie odpływ charakteryzowało niskie ChZT i mętność.

Stosunek azotu azotanowego do węgla organicznego określono w warunkach beztlenowych. W przypadku, gdy woda surowa będzie zawierała tlen, zapotrzebowanie na kwas octowy wzrośnie. Wówczas węgiel będzie zużywany przez biomasę denitryfikacyjną, ale będzie także utleniany do dwutlenku węgla przez zawarty w wodzie tlen.

Etanol jest związkiem łatwo ulegającym biodegradacji, stanowi dobrze przyswajalne źródło węgla dla biomasy denitryfikacyjnej. Denitryfikacja z udziałem etanolu przebiega z wysoką wydajnością. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w reaktorze przy różnych stężeniach etanolu w wodzie surowej stwierdzono, że korzystny stosunek wagowy azotu azotanowego do węgla organicznego jest niższy od stechiometrycznego i wynosi 1:0,9 (warunki beztlenowe) – rys.23.

Kwas mlekowy jest nieco trudniej przyswajalny przez biomasę, o czym świadczy niższa wydajność denitryfikacji. Dla prawidłowego przebiegu procesu konieczne było dawkowanie kwasu mlekowego w ilościach wyższych niż określone przez stechiometrię reakcji (N:C = 1:1,5-1,7). Wydajność denitryfikacji znacznie wzrosła po podwyższeniu pH dawkowanej wody - podczas dawkowania do reaktora roztworu kwas mlekowy + mleczan oraz mleczanu (rys.37).

Melasa zawiera związki węgla trudno przyswajalne przez biomasę. Pozostałe związki węgla przedostawały się do odpływu i powodowały podwyższenie wartości ChZT. Dodatkowo wydajność procesu była niewielka mimo dawkowania melasy w nadmiarze.



Stwierdzono niską przydatność stosowania w praktyce melasy jako źródła węgla w procesie denitryfikacji.

W złożu stwierdzano ciągły spadek stężenia azotanów w poszczególnych punktach pomiarowych, natomiast stężenie azotynów początkowo wzrastało na skutek przemiany azotanów do azotynów (I etap denitryfikacji), następnie obniżało się w wyniku dalszej przemiany azotynów do tlenków azotu i azotu gazowego (kolejne etapy denitryfikacji) – rys.17,21,22,31. Zaburzenia przebiegu zmian stężenia azotynów w złożu stwierdzono dla kwasu octowego i mlekowego (rys.35) w przypadku niewystarczającej dawki związków węgla. Stężenie azotynów wzrastało wówczas ponownie w górnej części złoża.

Wzrost stężenia azotynów w dolnej części złoża był wyższy w badaniach z udziałem źródeł węgla, dla których pH wody surowej wynosiło 7-8, wówczas stężenie azotynów wzrastało maksymalnie do 10 mg N/l. W badaniach z udziałem kwasu octowego i mlekowego (odczyn dopływu kwaśny) stwierdzono wzrost stężenia azotynów jedynie do ok. 2-2,5 mg N/l (rys.34), co świadczy o zwiększeniu w tych warunkach szybkości przemiany azotynów do tlenków azotu i azotu gazowego.

W przypadku 100% denitryfikacji azotanów, odpływ z reaktora nie zawierał azotynów, ewentualnie śladowe ich ilości. Przy spadku stopnia redukcji azotanów stwierdzono wzrost stężenia azotynów w odpływie. Przy niepełnej redukcji azotanów w złożu odpływ zawierał azotyny w stężeniach przekraczających normatywne (powyżej 0,15 mg N/l).

W badaniach określono zapotrzebowanie biomasy denitryfikacyjnej na fosforany. Stosunek stechiometryczny N:P = 1:0,02 okazał się wystarczający dla przebiegu procesu denitryfikacji z udziałem wszystkich stosowanych źródeł węgla organicznego. Zapotrzebowanie biomasy na fosforany było niższe w badaniach prowadzonych w niskiej temperaturze.

Nadmiar dawkowanych fosforanów częściowo ulegał kumulacji w złożu. W przypadku braku fosforanów w dopływie, zaczęły się one uwalniać w wyniku prawdopodobnie desorpcji lub biodegradacji. Intensywność uwalniania fosforanów obniżała się wraz ze spadkiem temperatury (rys.29).

Dawka fosforanów nie wpływała znacząco na przebieg procesu denitryfikacji. Zgromadzone w złożu fosforany uwalniały się, dlatego proces denitryfikacji nie uległ zaburzeniom. Czasowy brak fosforanów (nawet trwający ok. 2 miesiące) w dopływie nie powodował zmian w przebiegu procesu denitryfikacji.

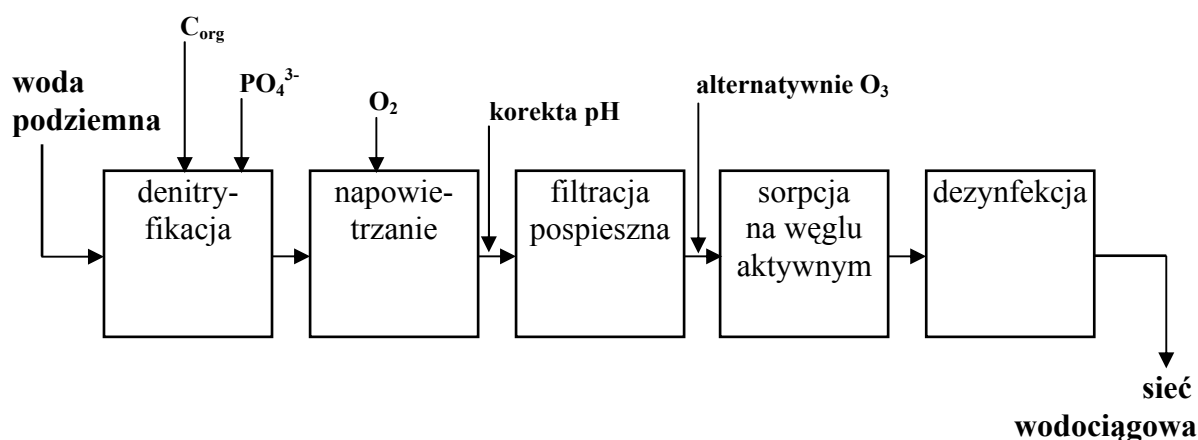
Redukcji azotanów w złożu towarzyszył wzrost pH (dla etanolu do pH=8,1-8,3; dla kwasu octowego do 7,1) i zasadowości oraz spadek potencjału redox w poszczególnych punktach pomiarowych (rys.19,20,34). Są to zmiany charakterystyczne dla przebiegu procesu denitryfikacji. Jedynie w przypadku dawkowania melasy redukcji azotanów towarzyszył nieznaczny spadek pH oraz wzrost potencjału redox (rys.40,41). Przyczyną zaburzeń był prawdopodobnie przebieg równocześnie innych procesów, np. powstawanie kwasów organicznych.

Po usunięciu azotanów w złożu pH nieznacznie obniżało się, natomiast potencjał redox wzrastał. Spadek pH spowodowany był prawdopodobnie przemianą pozostałych związków węgla do kwasów organicznych. Niepełnej redukcji azotanów w złożu towarzyszył ciągły wzrost pH oraz spadek potencjału na całej wysokości złoża węglowego.

Odplywającą z reaktora wodę charakteryzowała podwyższona mętność spowodowana wypłukiwaniem nadmiaru biomasy. Mętność wzrastała wówczas, gdy związki węgla organicznego dawkowano w nadmiarze

Stwierdzono, że mętność odpływu nieznacznie obniża się w przypadku dawkowania do reaktora wody surowej o kwaśnym odczynie (źródło węgla - kwas octowy, kwas mlekowy). Zmieniały się wówczas prawdopodobnie właściwości fizyczno-chemiczne przyrastającej biomasy, zwiększała się jej adhezja do węgla aktywnego. Podczas płukania złoża występowały trudności z oddzieleniem nadmiaru biomasy.

Po procesie denitryfikacji konieczne jest doczyszczanie wody. Alternatywny układ uzdatniania wody łącznie z procesem denitryfikacji przedstawiono na rys. 42



**Rysunek 42.** Schemat układu uzdatniania wody z procesem denitryfikacji

Proporcja wagowa N:C wyznaczona doświadczalnie w warunkach beztlenowych wynosiła dla etanolu 1:0,9, a dla kwasu octowego 1:1,3. Należy uwzględnić zawartość tlenu oraz OWO w wodzie surowej w celu odpowiednio zwiększenia lub zmniejszenia dawki węgla organicznego.

Stosunek N:P wystarczający dla prawidłowego przebiegu denitryfikacji wynosił w badaniach 1:0,02. Nawet długie przerwy w dawkowaniu fosforanów nie hamują procesu, ponieważ nadmiar fosforanów ulega kumulacji w złożu, a w przypadku niedoboru fosforany uwalniają się.

Na proces uzdatniania wody z udziałem biologicznej denitryfikacji będą się składały następujące etapy:

### **Przygotowanie wody podziemnej i denitryfikacja**

Denitryfikacja przebiega w reaktorze z węglem aktywnym. Wodę podziemną, przed wprowadzeniem do złoża, należy wzbogacić w łatwo rozkładalne związki organiczne oraz fosforany. Wzbogacona w pożywkę woda dopływa do reaktora. W celu uruchomienia procesu węgiel aktywny należy zaszczerpić biomasą denitryfikacyjną lub wpracować bez zaszczerpienia. Czas wpracowania złoża wynosi ok. 2 tyg. Należy oczekiwać 100 % denitryfikacji azotanów przy obciążeniu ładunkiem azotanów ok. 3000 mg N/l·d, czasie retencji ok. 14 min dla początkowego stężenia azotanów 30 mg N/l. Przebieg procesu denitryfikacji powoduje wydzielanie znacznych ilości azotu gazowego.

### **Doczyszczanie wody po denitryfikacji:**

- **napowietrzanie**

Woda, po usunięciu azotanów w procesie biologicznej denitryfikacji, jest odtleniona i może zawierać pewne ilości wyplukanej biomasy, azotanów oraz niewykorzystanych związków organicznych. Wodę poddaje się zatem napowietrzaniu w celu wprowadzenia tlenu i usunięcia dwutlenku węgla. Podczas napowietrzania następuje usuwanie żelaza i manganu przez ich utlenianie. Należy spodziewać się wzrostu pH po procesie napowietrzania.

- **filtracja pospieszna**

Filtrację pospieszną można przeprowadzić na złożu antracytowo-piaskowym z dodatkiem polielektrolitu. Filtracja pospieszna prowadzi do usunięcia tlenków żelaza i manganu oraz zawiesin i pozostałej biomasy. Proponowana prędkość filtracji: 5-8 m/h.

- **sorpcja na węglu aktywnym**

Węgiel aktywny sorbuje pozostałe w wodzie zanieczyszczenia. Należy zalecić alternatywnie ozonowanie wody przed węglem aktywnym, aby utlenić Rozpuszczony Węgiel

Organiczny (RWO=DOC) do Przewodnego Węgla Organicznego (POW=AOC). Ozonowanie jest wskazane, ponieważ zawartość związków organicznych w zdenitryfikowanej wodzie często jest wyższa niż w wodzie surowej przed dawkowaniem węgla organicznego, co może świadczyć o obecności w odpływie trudno przyswajalnych związków węgla. Dzięki ozonowaniu sorpcja na węglu aktywnym będzie przebiegała z równoczesną biodegradacją pozostałego węgla organicznego.

- **dezynfekcja i korekta pH w zbiorniku wody uzdatnionej**

Oczyszczona woda powinna być dezynfekowana (np.  $\text{ClO}_2$ ) w zbiorniku wody uzdatnionej. W razie konieczności należy zastosować również korektę pH. W wypadku niepełnego usunięcia związków organicznych i chlorowania wody mogą powstawać uboczne produkty dezynfekcji.

Złoże denitryfikacyjne, filtr pospieszny i sorpcyjny należy płukać wodą surową, aby usunąć nadmiar biomasy.

Korzystna ekonomicznie jest prowadzenie denitryfikacji części zanieczyszczonej wody. Równolegle powinien przebiegać proces uzdatniania wody bez denitryfikacji. Mieszana woda, uzdatniona w dwu ciągach, doprowadzana do sieci wodociągowej będzie wówczas zawierała obniżone stężenie azotanów.

Uzdatnianie wody po biologicznej denitryfikacji w złożu węglowym można również prowadzić przez doczyszczanie zdenitryfikowanej wody w gruncie.

## **5. Wnioski**

### **5.1. Badania denitryfikacji *in situ***

**5.1.1.** W wyniku badania denitryfikacji *in situ* stwierdzono, że zaletą stosowania bariery zawierającej mieszaninę piasku i słomy owsianej w celu oczyszczania wody zanieczyszczonej azotanami są niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Podczas eksploatacji należy liczyć się z następującymi problemami:

- niska wydajność procesu denitryfikacji (100% przy obciążeniu do 2,6 mg N/l-d,  $t_r=10d$ ),
- utrudnione sterowanie procesem – brak kontroli nad szybkością rozkładu słomy owsianej,
- możliwość wystąpienia kolmatacji i nierównomiernego przepływu w warstwie wodonośnej na skutek powstawania produktów gazowych, intensywnego przyrostu biomasy oraz tworzenia siarczków,

- obecność azotynów w zdenitryfikowanej wodzie przy niepełnej denitryfikacji azotanów, obniżkę stężenia azotynów można uzyskać przez wydłużenie czasu retencji.
- wysoka mętność i utlenialność odpływu oraz obecność siarkowodoru przy 100% denitryfikacji azotanów,
- możliwość mieszania w warstwie wodonośnej wody pozbawionej azotanów z wodą zanieczyszczoną.

**5.1.2.** W badaniach w reaktorze zawierającym barierę ze słomy stwierdzono w odpływie wskaźniki zanieczyszczenia przekraczające normatywne wartości. W przypadku niepełnej denitryfikacji w odpływie stwierdzano znaczne ilości azotynów. Odpływ był również zanieczyszczony bakteriologicznie i charakteryzowała go znaczna mętność. Poprawę jakości odpływu można uzyskać przez wydłużenie czasu retencji w warstwie wodonośnej.

**5.1.3.** Denitryfikacja *in situ* polega na przyspieszeniu naturalnej denitryfikacji. Jest to proces trudny w prowadzeniu. Może być stosowany na małych, płytkich ujęciach, gdzie utrudnione jest wdrożenie procesu denitryfikacji w reaktorze.

## **5.2. Badania na modelu reaktora w zakładzie**

**5.2.1.** Bardzo wydajnym okazał się proces denitryfikacji w zakładzie z zastosowaniem reaktora wypełnionego granulowanym węglem aktywnym. Do zalet stosowania reaktora zawierającego złożo węglowe należą:

- krótki czas wpracowania złoża (15 dób),
- wysoka wydajność procesu denitryfikacji - pełna denitryfikacja praktycznie bez azotynów w odpływie przy obciążeniu 3000 mg N/l-d, czasie retencji ok. 14 min przy wysokim stężeniu azotanów w wodzie surowej 30 mg N/l,
- możliwość łatwego sterowania przebiegiem zachodzących przemian poprzez zmianę stężenia źródła węgla organicznego i fosforanów w wodzie surowej (wystarczający stosunek N:C dla etanolu wynosi 1:0,9, dla kwasu octowego 1:1,3; korzystny stosunek N:P wynosi 1:0,02),
- przepływ z dołu do góry zmniejsza opory przepływu w wyniku zmniejszenia kolmatacji złoża,
- obecności azotynów w zdenitryfikowanej wodzie (przy niepełnej denitryfikacji azotanów) można uniknąć poprzez podwyższenie wysokości złoża i wydłużenie czasu retencji.

- 5.2.2.** Przy denitryfikacji w zakładzie należy liczyć się z następującymi trudnościami eksploatacyjnymi:
- wysoka mętność wynikająca z zanieczyszczenia bakteriologicznego i nadmiar związków organicznych w odpływie,
  - konieczność systematycznego płukania złoża w celu uniknięcia kolmatacji oraz wpracowanie złoża po płukaniu.
- 5.2.3.** Z badań wynika, że denitryfikacja w filtrze węglowym daje bardzo wysoki stopień usuwania azotanów w porównaniu z przebiegiem denitryfikacji *in situ*. Proces w złożu węglowym daje pewność uzyskania pełnej denitryfikacji, podczas gdy proces *in situ* jest praktycznie niesterowalny.
- 5.2.4.** Obniżenie temperatury powoduje spadek wydajności procesu denitryfikacji. Wpływ temperatury można kompensować czasem kontaktu wody ze złożem węglowym
- 5.2.5.** Wysoką wydajność denitryfikacji uzyskano dla kwasu octowego i etanolu, jednocześnie związki te są łatwo przyswajalne przez biomasę.
- 5.2.6.** Stwierdzono wysoką przydatność do stosowania w skali technicznej reaktora zawierającego złożo z węgla aktywnego z uwagi na wysoką efektywność i łatwość prowadzenia procesu. Konieczne jest jednak doczyszczanie wody po biologicznej denitryfikacji. W procesie doczyszczania po denitryfikacji należy usunąć z wody podziemnej związki żelaza i manganu, dwutlenek węgla, natlenić wodę, usunąć ewentualny nadmiar rozpuszczonego węgla organicznego oraz zniszczyć bakterie.

## Literatura

1. Apolinarski M.: Nowe kierunki w technologii usuwania azotanów z wód podziemnych. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, ss.21-26
2. Apolinarski M.: Ocena techniczno-ekonomicznej efektywności usuwania azotanów z wód podziemnych metodą wymiany jonowej, *GWITS*, 1993, nr 3, ss. 34-36
3. Barcelona M. J.: TOC determinations in groundwater, *Ground Wat.*, 1984, 22, pp.18-24
4. Böhler E., Hofmann D., Schwabe G.: Forschungsarbeiten und Betriebsergebnisse das NEBIO – Rohrreaktor Verfahrens zur Nitratentfernung im Wasserwerk Coswig von 1992 bis 2000, *Vom Wasser*, 2002, 99 B, ss.157-180
5. Bott M. H. P.: *The interior of the earth*, Edward Arnold, London 1971
6. Boussaid F., Martin G., Morvan J., Collin J. J., Landreau A., Talbo H.: Denitrification *in-situ* of groundwaters with solid carbon matter, *Envir. Technol. Lett.* 9, 1988, pp. 803-816
7. Bowman R.: New Membrane Reactor Process Effectively Treats for Perchlorate, Nitrates, *Jour. AWWA*, 2004, Vol. 96, No. 7, pp. 64-66
8. Braester C., Martinell R.: The Vyredox and Nitredox method of in-situ treatment of groundwater, *Wat. Sci. Technol.*, 1988, Vol. 20, No. 3, pp. 149-163
9. Chalupa M.: La denitrification artificielle des eaux de nappe. Nitrates dans les Eaux. Unpublished Conference Proceedings, Paris 1985, 22-24 October
10. Chapelle F. H.: *Ground-water Microbiology and Geochemistry*, John Wiley Sons Inc., New York 1993
11. Chodkowski J. red.: *Słownik chemiczny*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1995
12. Clifford D. A.: *Ion exchange and inorganic adsorption*, Water Quality and Treatment, McGraw-Hill, Inc., New York 1990
13. Dojlido J. R.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i środowisko, Białystok 1995
14. Dyrektywa rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (91/676/EWG)
15. Fewtrell L.: Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion, *Environ. Health Perspect.* 2004, Vol. 112, No. 14, pp. 1371-1374

16. Filipek K., Korczak K.: Stacja usuwania azotanów z wody pitnej, Biuletyn informacyjny SENCO info 1997
17. Frick B. R., Richard Y.: Ergebnisse und Erfahrungen mit der biologischen Denitrifikation in einem Wasserwerk, Vom Wasser, 64, 1985
18. Gamble T. N., Beatlach M. R., Tiedje J. M.: Numerically dominant denitrifying bacteria from world soils, Appl. Environm. Microbiol. 1977, Vol. 33, pp. 926-939
19. Gauntlett R. B. and Craft D.G.: Biological removal of nitrate from river water. Rep. TR 98, Water Res. Centre, Medmenham, 1979
20. Gros H., Schnoor G. and Rutten P.: Nitrate removal from groundwater by autotrophic microorganisms, Wat. Supply, 1986, 4, pp.11-21
21. EEA, Groundwater Quality and Quantity in Europe, Environmental Assessment Report No. 3, European Environment Agency, Copenhagen 1999
22. Grooterhorst A., Denecke M., Jansen T.: Neue Ansätze zur In-Situ-Denitrifikation, GWF 2001, 142, Nr 5
23. Hamon, M. and E. Fustec.:Laboratory and field study of an in-situ groundwater denitrification reactor, Res. J.Water Pollut. Control Fed., 1991, Vol. 63, No. 7, pp. 942-949.
24. Hiscock K. M., Lloyd J. W., Lerner D. N.: Review of natural and artificial denitrification of groundwater, Wat. Res. 1991, Vol. 25, No. 9, pp.1099-1111
25. Huang C. P., Wang H. W., Chiu P. C.: Nitrate reduction by metallic iron, Water Research, 1997, Vol. 32, No. 8, pp. 2257-2264
26. Inspekcja Ochrony Środowiska, WIOŚ we Wrocławiu, Raport o stanie środowiska w województwie dolnośląskim w 2003 roku, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wrocław 2004
27. Janda V., Rudovsky J., Wanner J and Marha K.: *In situ* denitrification of drinking water, Wat. Sci. Technol., 1988, 20, pp.215-219
28. Kaleta J., Papciak D.: Technologie uzdatniania wybranych wód wglębnych z ponadnormatywną zawartością azotanów, GWiTS, 2005/5, s. 23-26
29. Knowles R.: Denitrification, Microbiol. Rev. 1982, Vol. 46, pp. 43-70
30. Kotelko i wsp.: Biologia bakterii, PWN, Warszawa 1979
31. Kowal A. L. red.: Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1997a
32. Kowal A. L.: Usuwanie związków azotowych z wody, Politechnika Wrocławska, raport SPR nr 36, Wrocław 1997b



33. Kowal A.L.: Uzdatnianie wody. Stan obecny i kierunki zmian, Polwod, Łódź 2001
34. Kowal A. L.: Wykorzystanie infiltracji w oczyszczaniu wody, Ochrona Środowiska 1999
35. Kowal A.L., Świdorska – Bróz M.: Oczyszczanie wody, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Wrocław 1997
36. Kowalik P.: Ochrona środowiska glebowego, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001
37. Kowalik P., Kulbik M.: Mathematical modelling of soil nitrate and phosphate leaching from small agricultural catchments in Northern Poland. [In]: G A. Best, T. Bogacka, E. Niemirycz (Eds.) International river water quality, pollution and restoration. E & F. N. Spon, London 1997, pp. 221-232
38. Kruithof J. C., van Paassen J. A. M., Hijnen W. A. M., Dierx H. A. L. and van Bennekom C. A.: Experiences with nitrate removal in the eastern Netherlands. Nitrates dans les Eaux. Unpublished Conference Proceedings, Paris, 1985, 22-24 October
39. Kryza J.: Zasoby dyspozycyjne. Strategia ujmowania oraz problemy zagrożenia i ochrony wód podziemnych zbiornika triasowego Opole – Zawadzkie, Mat. Konf. Trias Opolski, Opole 1996
40. Macioszczyk A.: Hydrogeochemia, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1987
41. Myers R. J. K.: The effect of sulphide on nitrate reduction in soil, Pl. Soil ,1972, 37, pp.431-433
42. National Academy of Sciences, Safe Drinking Water Committee, Drinking Water and Health, Washington, D.C. 1977
43. Niżyńska A.: Analiza występowania wód podziemnych zanieczyszczonych azotanami, Instytut Ochrony Środowiska, Wrocław 2004
44. Niżyńska A.: Badania przebiegu procesu denitryfikacji na węglu aktywnym, Ochrona Środowiska 2003, Vol. 25, No. 4, ss.75-78
45. Niżyńska A.: Zanieczyszczenie wód podziemnych azotanami, Mat. Konf., Problemy ochrony zasobów wodnych w dorzeczu Odry, Szklarska Poręba 2002, ss. 135-144
46. Olańczuk – Neyman K.: Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001
47. Paluch J., Duciak S.: Ekspertyza wstępna dotycząca określenia przyczyn nadmiernego wzrostu stężeń azotanów w wodach ujęcia i stacji uzdatniania wody w Lipianach, gmina Bolesławiec, Instytut Ochrony Środowiska, Wrocław 2000
48. Pawlik-Dobrowolski J.: Opady atmosferyczne a zanieczyszczenia wód. Aura.8, 1983, s.13-15

49. Peel J. W., Reddy K. J., Sullivan B. P., Bowen J. M.: Electrocatalytic reduction of nitrate in water, *Water Research*, 2003, Vol. 37, pp. 2512-2519
50. Philipot J. M., Chaffange F., Pascal O.: Denitrification biologique: le point sur un an de fonctionnement de la station d'Eragny, *Wat. Supply* 1985 Vol. 3, pp. 93-98
51. Randall C. W. *et al.*: Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal, *Water Quality Management Library*, Vol. 5, Technomic Publishing Company Inc., 1992
52. Rautenbach R., Kopp W, Hellekes R., Peters R., Opbergen G.: Separation of nitrate from well water by membrane process (reverse osmosis/electrodialysis reversal), *Aqua*, 1986, No. 5, pp. 143-144
53. Reddy J. K., Lin J.: Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction, *Water Research*, 2000, Vol. 34, No. 3, pp. 995-1001
54. Richard Y. R.: Operating experiences of full-scale biological and ion-exchange denitrification plants in France, *J. Inst. Wat. Envir. Mgmt* 3, 1989, pp.154-167
55. Rodina A.: Mikrobiologiczne metody badania wód. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1967
56. Rogalla F., Ravarini P.: De Larminat G. and Couttelle J., Large-scale biological nitrate and ammonia removal, *J. Inst. Wat. Envir. Mgmt* 4, 1990, pp.319-329
57. Rohmann U., Sontheimer H.: Nitrat im Grundwasser - Ursachen, Bedeutung, Lösungswege. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe 1985
58. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych. (Dz. U. z dnia 31 grudnia 2002 r. Nr 241, poz. 2093)
59. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać programy działań mających na celu ograniczenie odpływu azotu ze źródeł rolniczych (Dz. U. z dnia 15 stycznia 2003 r. Nr 4, poz. 44)
60. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód, *Dziennik Ustaw*, Nr 32, poz. 284
61. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (zał. nr 2) *Dziennik Ustaw*, Nr 203, poz. 1718

62. Rybicki S. A.: Możliwości usuwania azotanów z wody do picia – wybrane zagadnienia, *Ochrona Środowiska* 1997, Vol. 3, No. 66, ss. 9-14
63. Seńczuk W. red.: Toksykologia, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1994
64. Soares M. I. M.: Biological denitrification of groundwater, *Water, Air and Soil Pollution*, 2000, Vol. 123, pp. 183-193
65. Soares M. I. M., Braester C., Belkin S., Abeliovich A.: Denitrification in laboratory sand columns-carbon regime, gas accumulation and hydraulic properties, *Water Res.*, 1991, Vol. 25, pp.325-332.
66. Sorg T. J.: Compare nitrate removal methods, *Water and Wastes Eng.*, 1980/12, p. 26
67. Spector W. S.: *Handbook of Biological Data*, Saunders, Philadelphia, Pa, 1956
68. Stickstoffkreislauf im Wasser. Stickstoffumsetzungen in Natürlichen Gewässern in der Abwasserreinigung und Wasserversorgung, R. Oldenbourg Verlag, München Wien 1988
69. Stöwer T., Roennefahrt K.W.: Biologische Denitrifikation in der Trinkwasseraufbereitung, *Vom Wasser*, 1990, 75
70. Szyc J.: Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych. Monografia, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2003
71. Szymański K., Thomas O.: Wpływ odcieków wysypiskowych na procesy mineralizacji wód podziemnych, *GWITS*, 1987/11-12, s. 243
72. Thompson T. L.: Agricultural ferylizers as a source of pollution. In: I.L. Pepper, C.P.Gerba, M.L. Brusseau (Eds.) *Pollution science*. Academic Press, San Diego, 1996, 211-223
73. Thurman E. M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Nijhoff-Junk, Dordrecht 1985
74. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r., Prawo wodne (Dz. U. 2001.115.1229 z dnia 11 października 2001 r.)
75. Van der Hoek J. P., Klapwijk A.: Nitrate removal from ground water, *Wat. Res.* 1987, Vol. 21, No. 8, pp. 989-997
76. Van der Hoek J. P., Van der Ven P. J. M., Klapwijk A.: Combined ion exchange/biological denitrification for nitrate removal from ground water under different process conditions, *Wat. Res.* 1988, Vol. 22, No. 6, pp. 679-684
77. Volokita M., Abeliovich A., Soares M. I. M.: Denitrification of groundwater using cotton as energy source, *Water Science and Technology*, 1996a, Vol. 34, No. 1-2, pp. 379–385
78. Volokita M., Belkin S., Abeliovich A., Soares M. I. M.: Biological denitrification of drinking water using newspaper, *Water Research*, 1996b, Vol. 30, No. 4, pp. 965-971

79. Wąsowski J.: Wybrane wysokoefektywne procesy w technologii uzdatniania wody, Mat. Konf., Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań 1992, s.125
80. WHO: Guidelines for Drinking-water Quality. Third edition, World Health Organization, Geneva 2004, pp. 417-420

## Spis tabel

- Tabela 1.** Stężenia wybranych składników wód podziemnych
- Tabela 2.** Parametry technologiczne procesu oraz charakterystyka fizyczno-chemiczna prób pobieranych z poszczególnych części reaktora w stanie ustalonym pierwszej serii badań denitryfikacji *in situ*
- Tabela 3.** Wyniki analizy metali w próbach pobieranych z poszczególnych części reaktora w pierwszej serii badań denitryfikacji *in situ*
- Tabela 4.** Parametry technologiczne procesu oraz charakterystyka fizyczno-chemiczna prób pobieranych z poszczególnych części reaktora w stanie ustalonym drugiej serii badań denitryfikacji *in situ*
- Tabela 5.** Parametry technologiczne procesu oraz charakterystyka fizyczno-chemiczna prób pobieranych z poszczególnych części reaktora w stanie ustalonym trzeciej serii badań denitryfikacji *in situ*
- Tabela 6.** Wyniki analizy metali w próbach pobieranych w dopływie i odpływie z reaktora w okresie wpracowywania złoża denitryfikacyjnego w I serii badań
- Tabela 7.** Wyniki analizy azotanów i azotynów w odpływie zależnie od stężenia etanolu (ChZT) w wodzie surowej w III serii badań
- Tabela 8.** Wyniki analizy azotanów i azotynów w odpływie w VI serii badań zależnie od stężenia kwasu octowego (ChZT) w wodzie surowej
- Tabela 9.** Wyniki analizy azotanów i azotynów w odpływie zależnie od stężenia kwasu mlekowego (ChZT) w wodzie surowej w VII serii badań

## Spis rysunków

- Rysunek 1.** Obieg azotu w przyrodzie
- Rysunek 2.** Toksyczność azotanów i azotynów dla człowieka
- Rysunek 3.** Schemat procesu technologicznego usuwania azotanów z zastosowaniem biologicznej denitryfikacji
- Rysunek 4.** Schemat układu denitryfikacji z wtórnym, aerobowym pasażem w gruncie
- Rysunek 5.** Schemat reaktora do badań denitryfikacji *in situ*
- Rysunek 6.** Wykres uziarnienia piasku stosowanego do wypełnienia reaktora do badań denitryfikacji *in situ*

- Rysunek 7.** Szybkość denitryfikacji w badaniach testowych inokulum (osad czynny)
- Rysunek 8.** Zależność stopnia redukcji azotanów do azotynów i azotu gazowego od obciążenia objętości reaktora ładunkiem azotanów (pierwsza seria badań denitryfikacji *in situ*)
- Rysunek 9.** Zmiana utlenialności w poszczególnych częściach reaktora zależnie od obciążenia reaktora ładunkiem azotanów (pierwsza seria badań denitryfikacji *in situ*)
- Rysunek 10.** Przebieg uwalniania fosforanów w objętości reaktora w kolejnych dobach pomiarowych –  $Q=9,87$  l/d (druga seria badań denitryfikacji *in situ*)
- Rysunek 11.** Przebieg uwalniania fosforanów w objętości reaktora w kolejnych dobach pomiarowych -  $Q = 3,48$  l/d (druga seria badań denitryfikacji *in situ*)
- Rysunek 12.** Przebieg zmian stężenia azotanów, azotynów, fosforanów oraz utlenialności w próbach pobieranych z poszczególnych części reaktora w początkowym okresie badań denitryfikacji *in situ*
- Rysunek 13.** Przebieg zmian stężenia azotanów, azotynów i fosforanów w próbach pobieranych z poszczególnych części reaktora w końcowej fazie badań denitryfikacji *in situ* (po 1,5 roku ciągłej pracy reaktora)
- Rysunek 14.** Schemat reaktora do badań denitryfikacji w złożu wypełnionym węglem aktywnym
- Rysunek 15.** Zmiany stężeń azotanów i azotynów w odpływie w okresie wpracowania złoża denitryfikacji
- Rysunek 16.** Zależność stopnia redukcji azotanów do azotynów i azotu gazowego od czasu retencji w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 29,8 mg N/l)
- Rysunek 17.** Zmiany stężeń azotanów i azotynów w złożu węglowym przy prędkościach filtracji 2,70 i 3,80 m/h (II seria badań)
- Rysunek 18.** Zależność stężenia fosforanów i azotanów od czasu retencji w złożu węglowym w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 15,2 mg N/l)
- Rysunek 19.** Zależność stężenia azotanów, ChZT i potencjału redox od czasu retencji w złożu węglowym w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 15,2 mg N/l)
- Rysunek 20.** Zależność stężenia azotanów oraz pH od czasu retencji w złożu węglowym w II serii badań (stężenie azotanów w dopływie 15,2 mg N/l)
- Rysunek 21.** Przebieg zmian stężenia azotanów zależnie od wartości ChZT w dopływie w III serii badań
- Rysunek 22.** Przebieg zmian stężenia azotynów zależnie od wartości ChZT w dopływie przy początkowym stężeniu azotanów 29-33,5 mg N/l w III serii badań

- Rysunek 23.** Zależność stężenia azotynów na powierzchni złoża (gł. 0 cm) od stosunku wagowego C:N w wodzie surowej w III serii badań
- Rysunek 24.** Przebieg zmian wartości ChZT zależnie od stosunku C:N w dopływie przy początkowym stężeniu azotanów 29-33,5 mg N/l w III serii badań
- Rysunek 25.** Przebieg zmian stężenia fosforanów w złożu zależnie od stężenia fosforanów w wodzie surowej w IV serii badań
- Rysunek 26.** Stężenie uwalnianych fosforanów na powierzchni złoża (gł. 0 cm) i głębokości 40 cm po zatrzymaniu ich dawkowania w IV serii badań
- Rysunek 27.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem (brak fosforanów w wodzie surowej; C:N=1,05:1)
- Rysunek 28.** Zależność stężenia azotynów od czasu retencji w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem
- Rysunek 29.** Zależność stężenia fosforanów od czasu retencji w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem
- Rysunek 30.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym w różnych temperaturach w IV i V serii badań z etanolem (C:N:P =1,05:1:0,2)
- Rysunek 31.** Zależność stężenia azotanów, azotynów i fosforanów od czasu retencji w złożu węglowym w VI serii badań (źródło węgla - kwas octowy)
- Rysunek 32.** Zależność stężenia azotynów na powierzchni złoża (gł. 0 cm) od stosunku wagowego C:N w wodzie surowej w VI serii badań (źródło węgla-kwas octowy)
- Rysunek 33.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym z udziałem kwasu octowego i octanu sodu jako źródła węgla (VI seria badań)
- Rysunek 34.** Zależność stężenia azotynów oraz pH od czasu retencji w złożu węglowym w VI serii badań (źródło węgla – kwas octowy, octan)
- Rysunek 35.** Przebieg zmian stężenia azotynów od czasu retencji zależnie od stężenia kwasu mlekowego w wodzie surowej w VII serii badań
- Rysunek 36.** Przebieg zmian stężenia azotanów od czasu retencji zależnie od stężenia kwasu mlekowego w wodzie surowej w VII serii badań
- Rysunek 37.** Wydajność denitryfikacji przebiegającej w złożu węglowym z udziałem kwasu mlekowego i mleczanu jako źródła węgla w VII serii badań

- Rysunek 38.** Zależność stężenia azotynów od czasu retencji w złożu węglowym zależnie od pH dopływającej wody w VII serii badań (źródło węgla – kwas mlekowy, mleczan)
- Rysunek 39.** Przebieg zmian stężenia azotanów, azotynów, azotu amonowego i fosforanów od czasu retencji w złożu węglowym w VIII serii badań (źródło węgla – melasa)
- Rysunek 40.** Przebieg zmian stężenia azotanów, potencjału redox i ChZT od czasu retencji w złożu węglowym w VIII serii badań (źródło węgla – melasa)
- Rysunek 41.** Przebieg zmian stężenia azotanów i pH od czasu retencji w złożu węglowym w VIII serii badań (źródło węgla – melasa)
- Rysunek 42.** Schemat układu uzdatniania wody z procesem denitryfikacji