

**MIKROSIL** POLSKA  
Sp. z o.o.



chalcedonit

usuwanie jonu amonowego z wody  
podziemnej na złożu chalcedonitowym

MIKROSIL Polska Sp. z o.o.  
ul. Zbrowskiego 14  
26-600 Radom  
tel. 048 363 63 07

Zespół Specjalistów  
ds. Badań i Wdrożeń  
ul. Opolska 33  
62 -300 Września  
tel. 061 437 76 15

# USUWANIE JONU AMONOWEGO Z WODY PODZIEMNEJ NA ZŁOŻU CHALCEDONITOWYM

## USUWANIE JONU AMONOWEGO - TEORIA

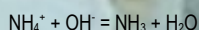
Obowiązujące przepisy z zakresu jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określają maksymalną zawartość jonu amonowego na poziomie 0,5 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. Jest to zmiana w stosunku do Rozporządzenia z 2002 roku, w którym maksymalne stężenie jonu amonowego na poziomie 0,5 mg/L dotyczyło wód chlorowanych, natomiast w przypadku wód niechlorowanych normy spełniała woda zawierająca do 1,5 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. Obecnie wiele Zakładów Uzdatniania Wody (ZUW), w których do tej pory były spełnione wymagania dotyczące jakości wody uzdatnionej, stanęło przed koniecznością intensyfikacji procesów usuwania azotu amonowego.

Można wyróżnić trzy podstawowe metody usuwania azotu amonowego:

- odgazowanie,
- biologiczna nityfikacja,
- wymiana jonowa.

Spośród wymienionych sposobów najczęściej stosowana jest metoda druga. Nityfikacja zachodzi często przy okazji innych procesów uzdatniania wody podziemnej np.: usuwania manganu czy żelaza. Aby proces nityfikacji przebiegał z wystarczającą efektywnością konieczne jest przestrzeganie ścisłych zasad technologicznych.

Na formę występowania azotu amonowego w wodzie podziemnej bezpośredni wpływ ma odczyn wody, zgodnie z równaniem równowagi:



Im odczyn wody jest wyższy, tym więcej azotu amonowego występuje w formie gazowej, jako NH<sub>3</sub>. Przy wartościach pH typowych dla wód naturalnych azot amonowy występuje prawie wyłącznie jako jon NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Występowanie azotu amonowego w formie NH<sub>3</sub> (przy wysokim odczynie wód pozwala usunąć ten związek przy użyciu napowietrzania otwartego. Metoda ta pozwala na usunięcie całego azotu amonowego występującego w formie gazowej, przy zachowaniu:

- maksymalnego rozdeszczenia napowietrzanej wody, pozwalającego zwiększyć powierzchnię międzyfazową wymiany gazów,
- efektywnego odprowadzenia wydzielonych w czasie napowietrzania gazów.

Urządzeniami nadającymi się do tego celu są m.in. kaskady napowietrzające i złoża ociekowe. Metodą napowietrzania nie da się jednak usunąć z wody amoniaku w postaci NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, dominującego w wodach podziemnych o odczynie zbliżonym do obojętnego. Podwyższenie pH podnosi efektywność usuwania azotu amonowego w procesie napowietrzania, jednak jest to metoda kosztowna i wymagająca dawkowania do wody reagentów chemicznych.

W klasycznych układach uzdatniania wody podziemnej usuwanie azotu amonowego w ilościach nie przekraczających 1,0 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L może odbywać się przy zachowaniu pewnych zasad technologicznych łącznie z procesem odżelaziania i odmanganiania wody na złożach filtracyjnych. Poniżej zostaną przedstawione warunki efektywnego usuwania azotu amonowego z wody na

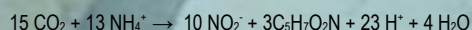
drodze nityfikacji.

Biologiczne utlenianie jonu amonowego odbywa się w toku dwuetapowej nityfikacji.

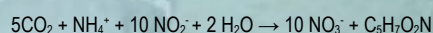
W pierwszym etapie bakterie Nitrosomonas utleniają jon amonowy do jonu azotynowego NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. W drugim natomiast bakterie Nitrobacter utleniają powstałe w pierwszym etapie azotyny do azotanów. Oba gatunki bakterii wykorzystują do przebiegu wspomnianych procesów tlen oraz dwutlenek węgla jako źródło węgla.

Przebieg procesu nityfikacji można zilustrować w następujących reakcjach

I etap - bakterie Nitrosomonas:



II etap bakterie Nitrobacter:



C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N – uproszczony wzór chemiczny komórki bakteryjnej

Efektywny przebieg procesu biochemicznego utleniania amoniaku wymaga długich czasów kontaktu. Szybkość wzrostu bakterii nityfikacyjnych zależy od stężeniem tlenu i amoniaku jako podstawowych substratów procesu, a także w mniejszym stopniu od zawartości ortofosforanów i zasadowości wody.

Podstawowymi czynnikami wpływającymi na efektywność procesów biochemicznego utleniania azotu amonowego z wód podziemnych są (na podstawie S.Bilozor, J. Nawrocki „Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne”):

- Stężenie tlenu rozpuszczonego. Stechiometrycznie ilość tlenu potrzebna do utlenienia jonu amonowego do jonu azotynowego (I etap nityfikacji) jest równa 3,43 mgO<sub>2</sub>/mgN, a dla drugiego etapu (utlenienie jonu azotynowego do azotanowego) wynosi 1,14 mgO<sub>2</sub>/mgN. W sumie na oba etapy nityfikacji potrzeba 4,57 mgO<sub>2</sub>/mgN. Praktyka pokazuje, że rzeczywiste zużycie tlenu na procesy nityfikacji zazwyczaj jest niższe. Istnieje minimalna wartość stężenia tlenu w wodzie, poniżej której znacznie obniża się prędkość nityfikacji. Dla pierwszej fazy (bakterie Nitrosomonas) wartość ta wynosi 2,0 mgO<sub>2</sub>/L, dla drugiej (bakterie Nitrobacter) 4,0 mgO<sub>2</sub>/L. Proces nityfikacji ustaje gdy stężenie O<sub>2</sub> obniży się poniżej 0,08 mgO<sub>2</sub>/L (w praktyce poniżej 0,20 mgO<sub>2</sub>/L).
- Temperatura. Ze względu na fakt, iż bakterie nityfikacyjne są organizmami mezofilnymi optymalna temperatura dla ich rozwoju wynosi 28 – 36 °C. Proces przebiega bez większych zakłóceń i wystarczająco efektywnie przy temperaturze 8,0 – 12,0 °C. Literatura podaje, że minimalną temperaturą dla nityfikacji są 2,0-4,0 °C.
- Odczyn wody. Odczynem optymalnym dla przebiegu nityfikacji jest 7,6 (według niektórych źródeł 7,2). Przy odczynie niższym od 6,6 wydajność nityfikacji spada o ponad połowę. W wyniku biochemicznego utleniania azotu amonowego następuje spadek wartości zasadowości wody, co ma

znaczenie zwłaszcza w przypadku wód o bardzo niskiej zasadowości. Obniżenie zasadowości wynosi  $7,0 \text{ mgCaCO}_3/1,0 \text{ mgNH}_4^+$ . W wodach o słabych zdolnościach buforujących możemy mieć do czynienia z lokalnymi spadkami pH, które spowalniają przebieg procesu nityfikacji. Nityfikacja ustaje, gdy wartość zasadowości spada poniżej  $25,0 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ . Praktyka pokazuje, że przy zasadowości  $< 50,0 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$  zauważa się wyraźne spowolnienie procesu.

- **Substraty i produkty reakcji.** Bakterie Nitrosomonas (pierwsza faza nityfikacji) są wrażliwe na nadmierne stężenie jonów  $\text{NO}_2^-$  (nagromadzenie produktów własnego metabolizmu), natomiast Nitrobacter na nadmierne stężenie jonu amonowego –  $\text{NH}_4^+$ . Dotyczy to stężeń znacznie przekraczających wartości występujące w wodach naturalnych.

Proces nityfikacji realizuje błona biologiczna, która zaszczebia się na złożu filtracyjnym. Zatem w praktycznej technologii uzdatniania wody, oprócz czynników wymienionych wcześniej na przebieg nityfikacji, ale przede wszystkim na wpracowanie filtra do usuwania jonu amonowego ma wpływ rodzaj zastosowanego materiału filtracyjnego.

W tym przypadku znaczącym elementem jest porowatość tego materiału.

Do materiałów, które wykazują szczególną przydatność w realizacji procesu nityfikacji zalicza się **złoże chalcedonitowe**. Dzięki dużej porowatości, a jednocześnie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i korzystnym własnościom hydraulicznym, złoże to jest szczególnie zalecane w układach technologicznych w których zachodzi konieczność usuwania jonu amonowego z wody podziemnej.

Prace Zespołu Specjalistów ds. Badań i Wdrożeń nad usuwaniem jonu amonowego z wody prowadzone są w skali laboratoryjnej, pilotowej oraz technicznej.

Rozliczne wdrożenia potwierdzają wysoką skuteczność złoża chalcedonitowego w usuwaniu jonu amonowego z wody, w układach samej nityfikacji, jak i jednoczesnego odżelaziania, odmanganiania wody i usuwania jonu amonowego.

Złoże pracując w trybie naturalnym nie wymaga chemicznego wspomaganie czy też regeneracji co jest niewątpliwym atutem technologicznym i ekonomicznym.

## WDROŻENIA ZŁOŻA CHALCEDONITOWEGO DO USUWANIA JONU AMONOWEGO W ZAKŁADACH UZDATNIANIA WODY PODZIEMNEJ

### ZAKŁAD UZDATNIANIA WODY „ODRA” - ZWIK ŚWINOUJŚCIE

Zakład Uzdatniania Wody „Odra” w Świnoujściu jest jednym z trzech obiektów dostarczających wodę dla tego miasta.

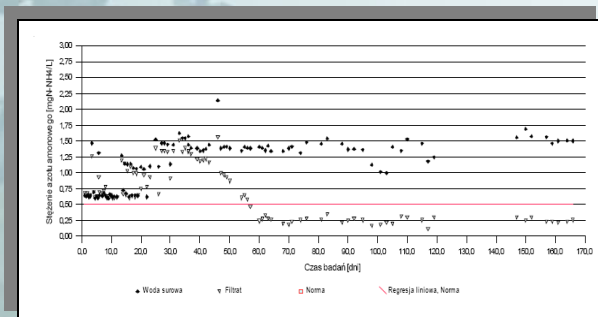
W Zakładzie jest uzdatniania woda pochodząca z dwóch ujęć. Jej skład chemiczny jest różnorodny i skomplikowany. Do usunięcia jest aż pięć wskaźników jakości tj.: żelazo, mangan, jon amonowy (w najgorszych studniach dochodzący do ok.  $5,0 \text{ mg/L}$ , utlenialność oraz barwa).

Stary układ technologiczny eksploatowany w ZUW pracował prawidłowo, ale tylko, gdy wodę ujmowano najlepszymi odwiertami. W sytuacji, gdy załączano studnie najgorsze jakość wody uzdatnionej ulegała natychmiastowemu pogorszeniu. Ze względu na skomplikowany skład surowca podjęto decyzję o wykonaniu badań pilotowych i koncepcji technologii uzdatniania wody.

Badania, których plan opracował prof. M. M. Sozański odwzorowywały następujący układ technologiczny: napowietrzanie wody, filtracja pierwszego stopnia na złożu chalcedonitowym o wysokości  $2,0 \text{ m}$ , dozowanie koagulantu, filtracja drugiego stopnia, również na złożu chalcedonitowym o wysokości  $2,0 \text{ m}$ . Pierwszy stopień filtracji, z założenia miał usuwać żelazo oraz częściowo mangan i jon amonowy, drugi natomiast pozostały mangan i jon amonowy oraz barwę i utlenialność w procesie koagulacji powierzchniowej.

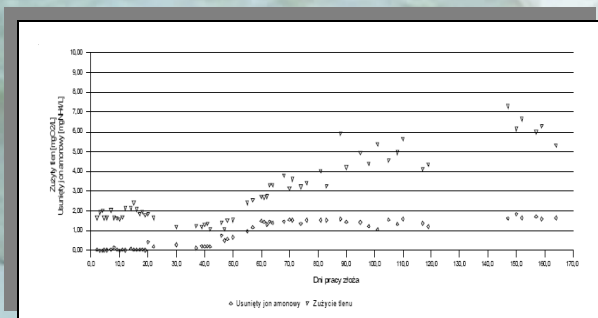
Przebieg wpracowania złoża chalcedonitowego do usuwania jonu amonowego

przedstawia wykres.



Złoże szybko i skutecznie uległo wpracowaniu do usuwania jonu amonowego, obniżając wartość tego wskaźnika do poziomu ok  $0,2 \text{ mg/L}$  po 60 dniach badań. Co ważne całkowitemu wpracowaniu uległ również pierwszy stopień filtracji, który pod koniec badań usuwał żelazo, mangan oraz jon amonowy do poziomu zgodnego z obowiązującymi normami. W tym przypadku drugi stopień stanowił zabezpieczenie filtratu na wypadek zwiększenia stężenia jonu amonowego ponad wartość  $2,5 - 3,0 \text{ mg/L}$ .

Jednocześnie wraz ze zmniejszaniem stężenia jonu amonowego w wodzie uzdatnionej obserwowano spadek stężenia tlenu.



Co ważne, zużycie tlenu na proces utleniania jonu amonowego było mniejsze od stechiometrycznego i osiągało poziom ok  $2,5 - 3,0 \text{ mg/L}$ .



Wyniki badań potwierdziły skuteczność technologiczną złoża chalcodonitowego w usuwaniu jonu amonowego, pozwalając zastosować tę technologię w skali technicznej. Po zasypaniu technicznych filtrów ciśnieniowych obserwowano czas wpracowania identyczny z czasem ustalonym na etapie badań.

#### ZAKŁAD UZDATNIANIA WODY „NOWY FOLWARK” - PWIK WRZEŚNIA

Zakład Uzdatniania Wody w Nowym Folwarku ujmuje trzeciorzędowe wody podziemne o zawartości poszczególnych wskaźników na poziomie:

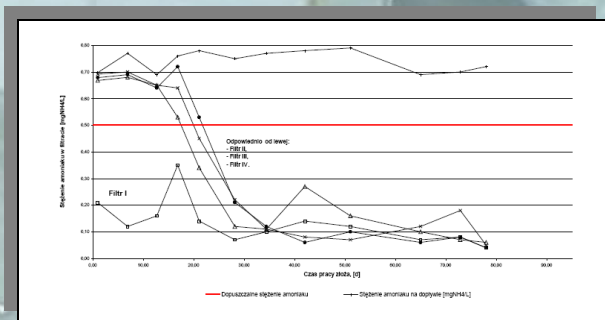
- żelazo: ok 0,5 mg/L,
- mangan: ok 0,25 mg/L
- jon amonowy: ok 0,8 mg/L.

Woda uzdatniana jest w układzie: napowietrzanie ciśnieniowe, przetrzymanie w komorze reakcji, filtracja ciśnieniowa z prędkością dochodzącą do 15,0 m/h, retencja, tłoczenie do sieci wodociągowej.



Pierwotnie filtry zostały zasypane złożem z piasku kwarcowego. Ze względu jednak na niską wysokość materiału filtracyjnego oraz znaczne prędkości filtracji, układ nie pozwalał na uzyskanie odpowiednich wyników w zakresie przede wszystkim manganu oraz jonu amonowego. Postanowiono o zasypaniu filtrów piaskiem chalcodonitowym o uziarnieniu 0,8 – 2,0 mm i wysokości warstwy równej 0,7 m.

Zespół Specjalistów ds. Badań i Wdrożeń obserwował wpracowanie złoża chalcodonitowego do przekroczonych wskaźników.



Proces ten przebiegał intensywnie i po ok 25 dniach ciągłej pracy złoża uzyskano stężenie jonu amonowego na poziomie zgodnym z przepisami.

#### ZAKŁAD UZDATNIANIA WODY W PELPLINIE

Zakład Uzdatniania Wody w Pelplinie ujmuje wody trzeciorzędowe o następujących parametrach jakościowych:

- żelazo: ok 1,3 mg/L,
- mangan: ok 0,15 mg/L
- jon amonowy: ok 1,7 mg/L.

Układ uzdatniania składa się z: ujęcia wody, napowietrzania ciśnieniowego na dwóch stopniach aeracji oraz filtracji ciśnieniowej.

Pierwotnie projekt przewidywał filtrację z wykorzystaniem złoża antracytowo – kwarcowo – piroluzytowego. Niestety układ technologiczny pracujący w oparciu o ten materiał filtracyjny nie pozwalał uzyskać zadowalających efektów w zakresie usuwania przede wszystkim manganu oraz jonu amonowego. Podjęto zatem decyzję o wymianie złoża na chalcodonitowe o uziarnieniu 0,8 – 2,0 mm.



Chalcodonit uległ wpracowaniu usuwając wszystkie wskaźniki do poziomu zgodnego z obowiązującymi przepisami. Co najważniejsze usuwany był również jon amonowy, którego stężenie obniżyło się z 1,5 – 1,7 mg/L do ok 0,3 – 0,4 mg/L. Pozytywne wyniki potwierdzają badania prowadzone przez Sanepid.

#### ZAKŁAD UZDATNIANIA WODY W BIŁGORAJU

W Zakładzie Uzdatniania Wody w Biłgoraju, prowadzone były badania pilotowe nad usuwaniem m.in. jonu amonowego z wody podziemnej. Woda surowa ujmowana na potrzeby Zakładu ma przekroczoną zawartość jonu amonowego, na poziomie 1,0 mg/L.

Badania prowadzono na złożu o uziarnieniu 0,8 – 2,0 mm i wysokości 1,5 m. Wpracowanie do usuwania jonu amonowego trwało ok 30 dni, po których stężenie jonu amonowego w wodzie przefiltrowanej spadło do poziomu nieoznaczalnego. Jednocześnie na jednym złożu usuwane było żelazo oraz po okresie wpracowania również mangan.

Badania potwierdziły wpracowanie wysoką skuteczność technologiczną materiału filtracyjnego, który usuwał w jednym stopniu filtracji wszystkie wymienione wskaźniki.