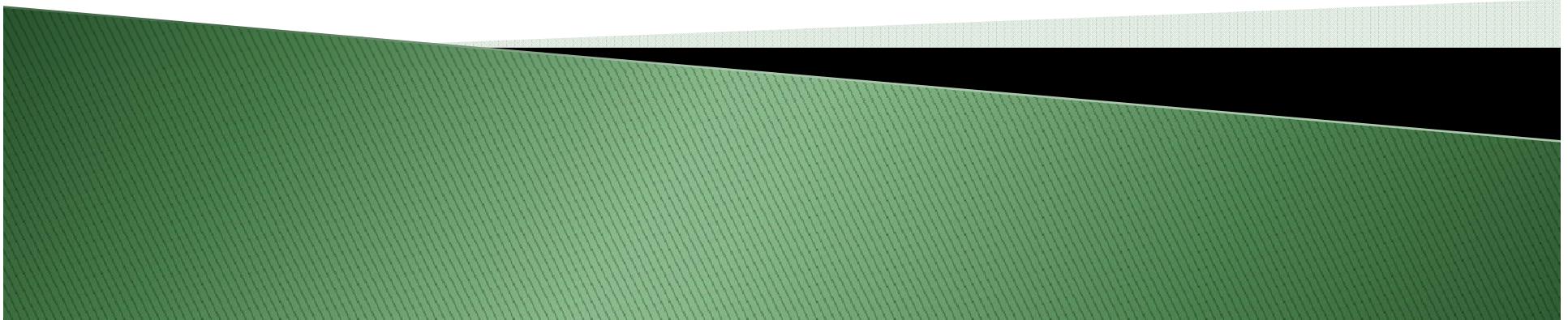




UKLANJANJE AZOTNIH MATERIJA IZ VODE ZA PIĆE

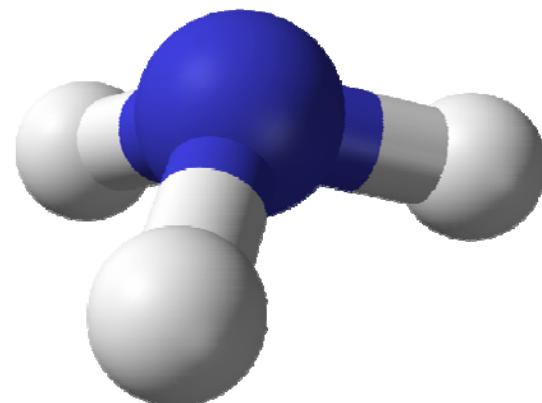
Snežana Maletić, Svetlana Ugarčina Perović, Božo Dalmacija
Prirodno-Matematički fakultet Novi Sad



Azotne materije se u vodi nalaze u obliku:

- organskog azota,
- amonijaka,
- nitrita i nitrata.

- ▶ U klasičnoj "higijensko-hemijskoj analizi piće vode", NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ služe kao hemijski indikatori zagađenja, koji mogu da ukazuju na prisustvo fekalnog zagađenja.
- ▶ Azotne materije u vodu dospevaju iz nekoliko izvora uključujući:
 - atmosferu,
 - leguminozne biljke,
 - biljni otpad,
 - životinjski ekskrement,
 - kanalizaciju,
 - azotna đubriva i
 - industrijske otpadne vode.



Uklanjanje amonijaka iz vode za piće

- ▶ Prisustvo amonijaka može biti izvor nekoliko problema vezanih za kvalitet vode za piće:
 - ponovni rast bakterija,
 - stvaranje nitrita nepotpunom oksidacijom amonijaka i
 - pojava nepoželjnog ukusa i mirisa.
- ▶ Za uklanjanje amonijaka prisutnog u vodi za piće mogu se primenjivati:
 - fizičko-hemijski i
 - biološki procesi.



Fizičko-hemijski procesi uklanjanja amonijaka

- ▶ U fizičko-hemijiske procese uklanjanja amonijaka spadaju:
 - izmena jona (prirodni zeolit) i
 - hemijska oksidacija.
- ▶ Najčešće se primenjuje metoda hlorisanja preko prevojne tačke
- ▶ Međutim, pri ovim uslovima često nastaju nepoželjni dezinfekcioni nusproizvodi, kao što su trihalometani.
- ▶ Primjenjuje samo za vode sa niskim sadržajem prekusora
 - vode sa niskim sadržajem organske materije i
 - na kraju tretmana, za prečištene vode.
- ▶ Primjenjuje se naročito kao nadoknada nedostatka biološkog tretmana za uklanjanje amonijak.



Biološki procesi uklanjanja amonijaka

- ▶ Nitrifikacija predstavlja mikrobnii proces pri kojem se redukovana azotova jedinjenja uzastopno oksiduju do nitrita i nitrata.
- ▶ Proces nitrifikacije se primarno odvija uz pomoć dve grupe autotrofnih nitrifikacionih bakterija.
- ▶ U prvoj fazi nitrifikacije, amonijak-oksidujuće bakterije oksiduju amonijak do nitrita, kao što je prikazano u jednačini:



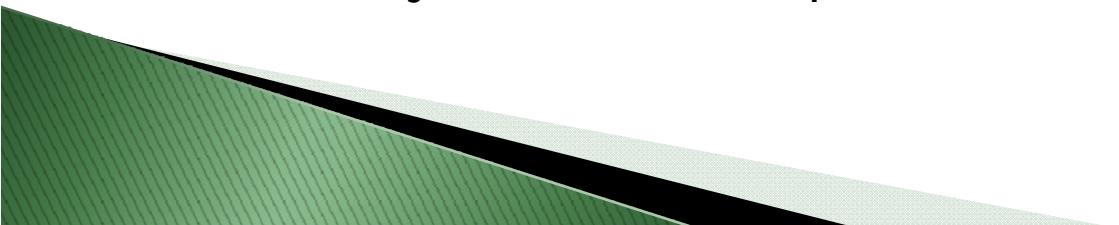
- ▶ U drugoj fazi procesa, nitrit-oksidujuće bakterije oksiduju nitrite do nitrata po sledećoj jednačini:



- ▶ Uklanjanje amonijaka pre hlorisanja
 - smanjuje pojavu neželjenih hlornih nus-proizvoda,
 - u značajnoj meri će smanjiti kratkoročnu potrebu hlorom.

Filteri sa imobilisanom mikroflorom za uklanjanje amonijaka

- ▶ Za efikasan rad filtera sa imobilisanom mikroflorom za uklanjanje amonijaka neophodno je da su ispunjeni sledeći uslovi:
 - Dovoljan sadržaj kiseonika;
 - Dodatak fosfora u cilju podržavanja bakterijskog rasta;
 - Dovoljan sadržaj ugljenih hidrata;
 - Odgovarajuća pH vrednost ($> 7,5$);
 - Dovoljno visoka temperatura: ispod $8-10^{\circ}\text{C}$ bakterijski metabolizam naglo opada i oksidacija amonijaka se značajno usporava ili dolazi do potpune inhibicije ispod $4-5^{\circ}\text{C}$;
 - Potpuno odsustvo dezinfekcionih reziduala;
 - Pored toga, potrebno je omogućiti 1–3 meseca prirodnog perioda inokulacije filtera kako bi proces bio što efikasniji.



Filteri sa imobilisanom mikroflorom za uklanjanje amonijaka

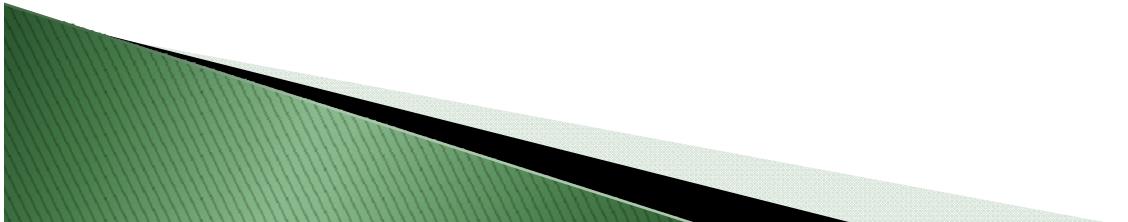
- Biološki filteri sa granulovanim aktivnim ugljem
- Filteri sa pozolanom
- Filteri sa biolitom
- Filteri sa flotantnim filtracionim medijumom

Biološki filteri sa granulovanim aktivnim ugljem

- ▶ Ustanovljeno je da se filtracijom na biološki granulovanom aktivnom uglju efikasno uklanja biorazgradivi rastvoreni organski ugljenik pri čemu takođe ovaj proces se primenjuje za simultano uklanjanje amonijaka biološkom oksidacijom.

Filteri sa pozolanom

- ▶ Filteri sa pozolanom su se prvi počeli koristiti za uklanjanje amonijaka, ali sa ozbiljnim ograničenjima:
- ▶ Pozolan ($> 1 \text{ cm}$) se ne može ispirati, čak i sa vazduhom i vodom; prema tome, filteri se moraju isključivati u određenim vremenskim periodima, nakon čega se potapaju u hlorisanu vodu;
- ▶ Svake 2–3 godine, ovaj materijal se mora ukloniti iz filtera i zameniti.



Filteri sa biolitom

- ▶ Kada je $1 < \text{NH}_4^+ < 2 \text{ mg/l}$, uključuje se primena filtera za nitrifikaciju sa ispunom od biolita, kiseonik se uvodi u prethodnoj aeracionoj fazi.
- ▶ Kada je sadržaj amonijum jona toliki da nema dovoljno rastvorenog kiseonika u vodi, onda je neophodna primena reaktora sa aeracijom; kao što je Nitrazur N.

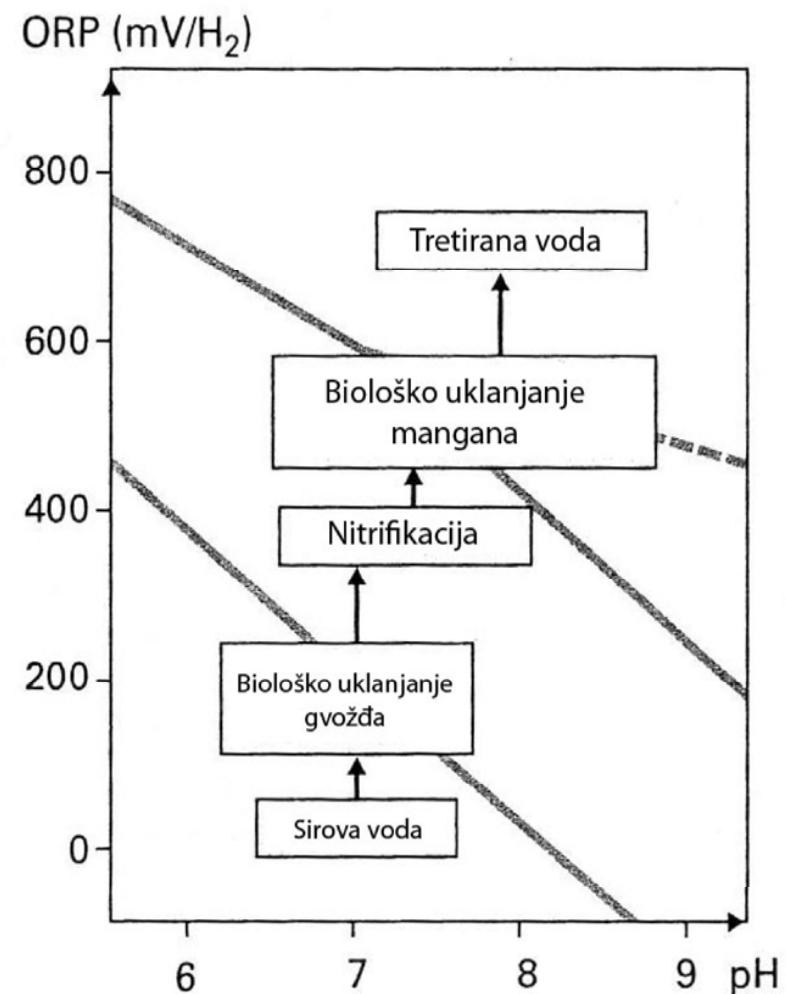
Filteri sa flotantnim filtracionim medijumom.

- ▶ Filtrazur je privlačna alternativa za prethodno navedene reaktore za nitrifikaciju.
- ▶ Upotreba materijala koji je lakši od vode takođe omogućava da se filtracija odvija sa dna nagore i ako je potrebno protok vazduha nagore.
- ▶ Filtrazur bez aeracije se koristi pri sadržaju NH_4^+ od 1–1,5 mg/l, dok aeraciona verzija za više koncentracije



Biološki tretman vode koja sadrži amonijak, gvožđe i/ili mangan

- ▶ Redosled tretmana je prikazan dijagramom stabilnosti na slici
- ▶ Smatra se da gvožđe može biti uklonjeno biološki putem bez nitrifikacije, ali ne i mangan.



► Zavisno od pojedinačnih sadržaja amonijaka, gvožđa i mangana i ostalih karakteristika vode, moguća je primena nekoliko kombinacija procesa, na primer:

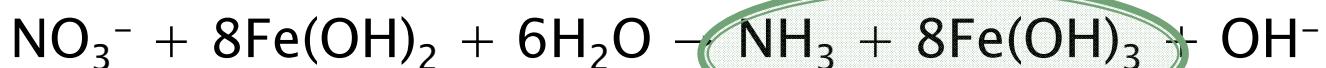
- Nizak sadržaj amonijaka, gvožđa i mangana:
 - fizičko-hemijsko uklanjanje gvožđa,
 - nitrifikacija i biološko uklanjanje mangana na istom filteru;
- Prosečan ili visok sadržaj gvožđa i nizak sadržaj mangana, $\text{NH}_4^+ < 1,5 \text{ mg/l}$:
 - biološko uklanjanje gvožđa praćeno intenzivnom aeracijom i
 - filtracija kroz peščani ili filter za nitrifikaciju zavisno od tačnog sadržaja NH_4^+ i temperature vode;
- Prosečan ili visok sadržaj gvožđa i mangana, $\text{NH}_4^+ > 1,5 \text{ mg/l}$: sistem, koji uključuje sledeće tri faze:
 - biološko uklanjanje gvožđa;
 - nitrifikacija uz pomoć Nitrazur N;
 - završna filtracija gde se nitrifikacija i uklanjanje mangana završava istovremeno putem biološkog procesa.

Uklanjanje nitrata iz vode za piće

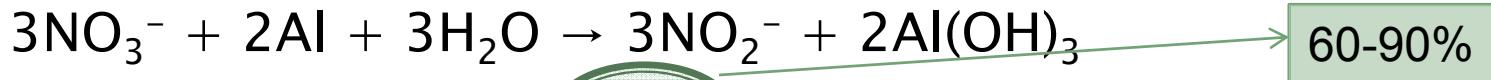
- ▶ Povećan nivo nitrata posledica je povećanja primene azotnih đubriva, povećanje irigacije zemljišta sa komunalnom otpadnom vodom i promena svrhe upotrebe zemljišta.
- ▶ Azotna jedinjenja se u zemljištu transformišu mikrobiološkim reakcijama, formiraju se nitrati, veoma mobilni joni koji veoma brzo prolaze kroz zemljište i dolaze do akvifera.
- ▶ Problem kontaminacije nitratima:
 - methemoglobinemija, sindrom plave-bebe,
 - formiranje n-nitrozo jedinjenja potencijalnih kancerogena u digestivnom traktu
- ▶ Metode za uklanjanje nitrata
 - hemijske (hemijska redukcija),
 - fizičke (reverzna osmoza i elektrodijaliza),
 - fizičko-hemijske (jonska izmena),
 - biološke,
 - membranski bioreaktori .

Hemijsko uklanjanje nitrata iz vode za piće

- ▶ Redukcija se može odvijati pri baznim pH vrednostima
- ▶ Primenom gvžđa prema reakciji:



- ▶ Ili primenom Al praha



- ▶ Ovaj proces se efikasno može koristiti u postrojenjima za tretman vode za piće primenom kreča za omekšavanje vode.
- ▶ Na ovaj način se pH podiže na oko 9,1, tako de su minimalni dodatni troškovi potrebni za podizanje pH do 10,25.

Fizičko uklanjanje nitrata iz vode za piće

▶ Reversna osmoza.

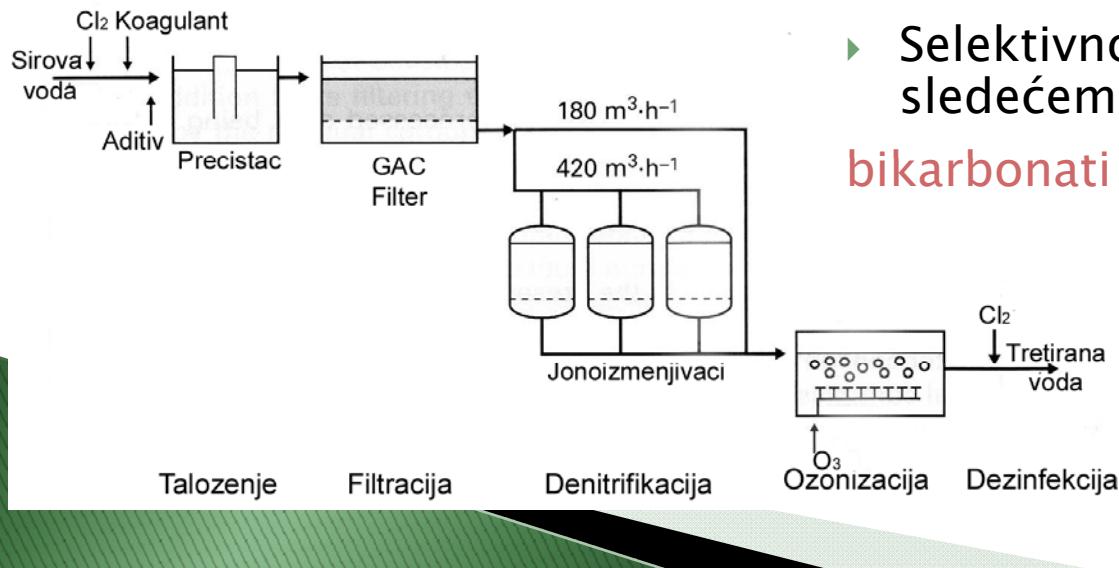
- Joni prisutni u vodi uklanjaju se propuštanjem vode kroz semipermeabilnu membranu koja ne propušta nitrile i druge jone.
- Česti problemi vezani za primenu reversne osmoze su fouling, kompaktiranje i degradacija membrane sa vremenom.
- Ovi problemi su posledica: depozicije rastvornih materija, organskih materija, suspendovanih i koloidnih čestica i drugih kontaminanata, pH varijacija i ekspozicije hloru.

▶ Elektrodijaliza.

- U procesima elektrodijalize joni se transferuju kroz membranu iz manje koncentrovanog do koncentrovaniјeg rastvora kao posledica direktnе primene struje kroz rastvor.
 - Tretman vode elektrodijalizom zasniva se na selektivnom uklanjanju jona kroz semipermeabilnu membranu.
- ▶ Efikasnost uklanjanja nitrata reverznom osmозом и elektrodijalizом је много više isti.
- ▶ Procesi elektrodijalize su ograničeni na primenu u mekim vodama.

Fizičko-hemijsko uklanjanje nitrata iz vode za piće – jonska izmena

- ▶ Nitratni joni zamnejuju se na anjon-izmenjivačkoj smoli sa hloridnim ili bikarbonatinim jonima.
- ▶ Selektivnost jonoizmenjivačkih smola raste prema sledećem redosledu: **bikarbonati < hloridi < sulfati < nitrati**.
- ▶ Selektivnost prema nitratima može se poboljšati povećavanjem
 - hidrofobnosti matriksa i funkcionalnih grupa,
 - rastojanja između mesta za razmenu jona.



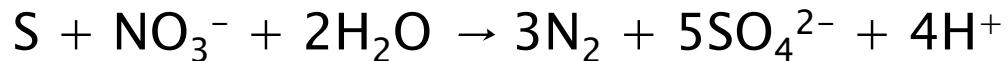
- ▶ Selektivnost ovakve smole raste prema sledećem redosledu:
bikarbonati < hloridi < sulfati < nitrati

Biološko uklanjanje nitrata iz vode za piće

- ▶ Biološka denitrifikacija – konverzija nitrata do bezognog gasa azota i azot-oksida.
- ▶ Aalternativni proces tretmana za prečišćavanje vode zbog
 - visoke specifičnosti denitrifikujućih bakterija,
 - male cene i
 - visoke efikasnosti denitrifikacije.
- ▶ Najčešće se koriste reaktori sa
 - pakovanom-ispunom i
 - fluidizovanom ispunom.
- ▶ U zavisnosti od vrste izvora ugljenika koji denitrifikacione bakterije koriste u svom metaboličkom ciklusu, biološka denitrifikacija može biti:
 - autotrofna i
 - heterotrofna.

Autotrofna denitrifikacija

- ▶ Zasnovana je na korišćenju neorganskog izvora ugljenika (CO_2), i sumpora ili vodonika kao elektron donora potrebnih za metabolički lanac bakterija.



- ▶ Prednosti:
 - Niska cena neorganskih supstrata i
 - Mala količina formirane biomase.
- ▶ Nedostaci:
 - Redukovana sumporna jedinjenja se konvertuju u sulfat,
 - Visoke koncentracije sulfata mogu delovati kao laksativ,
 - Maksimalno dozvoljena količina sulfata od 400 mg/l.

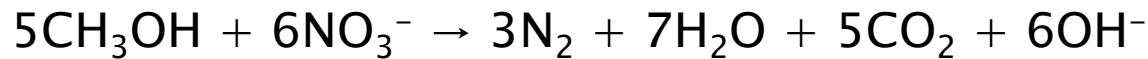


Autotrofna denitrifikacija

- ▶ Vodonikov gas je idealan energetski supstrat za denitrifikaciju.
- ▶ Potpuno je bezopasan za pijaću vodu,
- ▶ Nisu potrebni ni dodatni tretmani za uklanjanje viška supstrata ili njegovih derivata.
- ▶ Međutim, vodonik gradi zapaljivu i eksplozivnu smešu sa kiseonikom, dodatno njegova rastvorljivost u vodi je niska (1,6 mg/l na 20°C).
- ▶ Proces za tretman vode autotrofnom denitrifikacijom poznat pod nazivom DENITROPUR – Primenjuje se u Nemačkoj.
- ▶ Proces kombinuje inkorporaciju saturacije vodonikom, dodatak fosfata i ugljen-dioksida, četiri reaktora sa pakovanom ispunom u serijama, postaeraciju, dodatak flokulanta, filtraciju i UV filtraciju; reaktor radi pri opterećenju od $0,25 \text{ kg N/m}^3\text{d}$ i vreme zadržavanja od 1 do 2 h je potrebno za uklanjanje $11,29 \text{ mg N/l}$.

Heterotrofna denitrifikacija

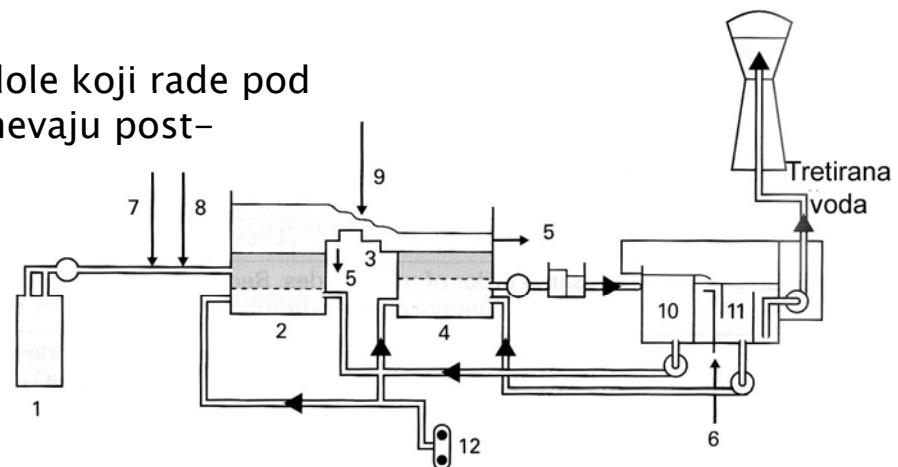
- ▶ Heterotrofne bakterije koriste organske supstance kao što su metanol i etanol kao izvor ugljenika, a nitrat kao izvor terminalnog elektron akceptora,



- ▶ Izbor organskog jedinjenja utiče na količinu nastale biomase,
- ▶ Izbor organskih jedinjenja je uglavnom baziran na njihovoj ekonomičnosti (metanol je najjeftiniji primer izvora ugljenika).
- ▶ Glavne karakteristike ovih procesa su:
 - konverzija nitrata u gasoviti azot,
 - višak biomase nakon obrade može se mešati sa muljem nastalim obradom komunalnog otpada,
 - mali uticaj na kalcijum-karbonatni bilans vode,
 - temperaturno senzitivan proces (ispod 7–8°C),
 - ovaj proces je osetljiv na prisustvo rastvorenog kiseonika u sirovoj vodi,
 - inicijacija procesa traje oko mesec dana.

Heterotrofna denitrifikacija

- ▶ Heterotrofni procesi denitrifikacije se primenjuju u tretmanu vode za piće već 20 godina.
- ▶ Fabrika za preradu vode u Belgija je koristila metanol u reaktoru sa fluidizovanim ispunom.
- ▶ U Nemačkoj, DENIPOR proces koji su se sastoji od reaktora sa fiksnom ispunom sa granularnim ekspandovanim polistirenom.
- ▶ U Austriji Nitrodox – in situ tretman u šljunkovitom akvifenu.
- ▶ U Francuskoj, Nitrazur i Biodenit procesi.
 - Nitrazur procesi su procesi sa tokom na gore u kojima se može koristiti sirćetna kiselina,
 - Biodenit procesi, procesi sa tokom na dole koji rade pod pritiskom. Oba ova tretmana podrazumevaju post-tretman sa filterima od aktivnog uglja.

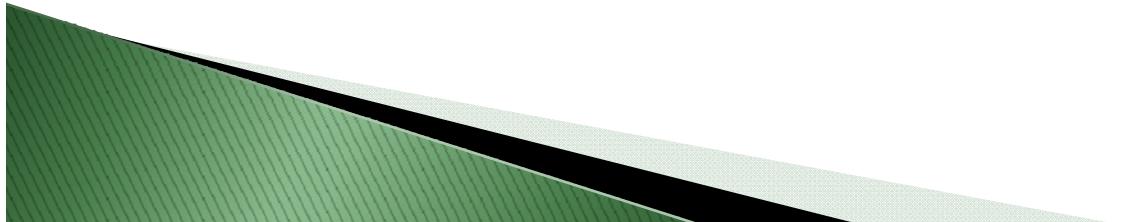


Membranski bioreaktori

- ▶ Direktan kontakt između biomase i vode kod biološke denitrifikacije predstavlja potencijalni izvor kontaminacije vode za piće.
- ▶ Predložen je inovativni biološki sistem – kombinacija bioloških procesa sa membranskom tehnologijom u obliku membranskog bioreaktora (MBR).
- ▶ Ovakvi reaktori omogućavaju kompletno zadržavanje biomase uz pomoć membrane.
- ▶ Odvajanje biomase od vode odvija se u toku denitrifikacionog procesa.
- ▶ Umesto odvajanja nakon biološkog procesa, na ovaj način je kontakt biomase i vode u potpunosti izbegnut i rizik od kontaminacije značajno smanjen.

Membranski bioreaktori

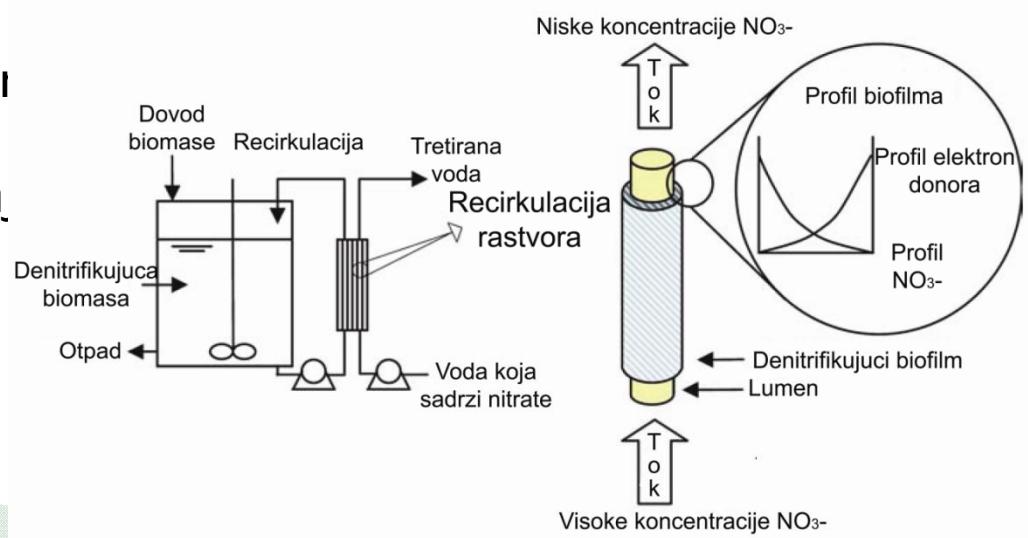
- ▶ Ekstraktivni MBR,
- ▶ MBR sa jonskom izmenom,
- ▶ MBR sa transferom gasa,
- ▶ MBR pod pritiskom,
- ▶ MBR elektrodní biofilm reaktor,
- ▶ MBR pod pritiskom sa transferom gasa.



Ekstraktivni membranski bioreaktor

- ▶ Nitrati se ekstrahuju iz sirove vode molekulskom difuzijom preko fizičke barijere u rastvor koji sadrži denitrifikujuću biomasu.
- ▶ Ispitivani su različiti materijali za efikasno odvajanje vode od biofilma.
- ▶ Membrane u ovom reaktoru mogu biti ili u obliku ploča ili cevi.

- ▶ Prednost – elektron donori i denitrifikujuća biomasa odvojeni od produkovane vode.
- ▶ Membrana omogućava transport elektron donora, biofilm obezbeđuje njegovo zadržavanje.

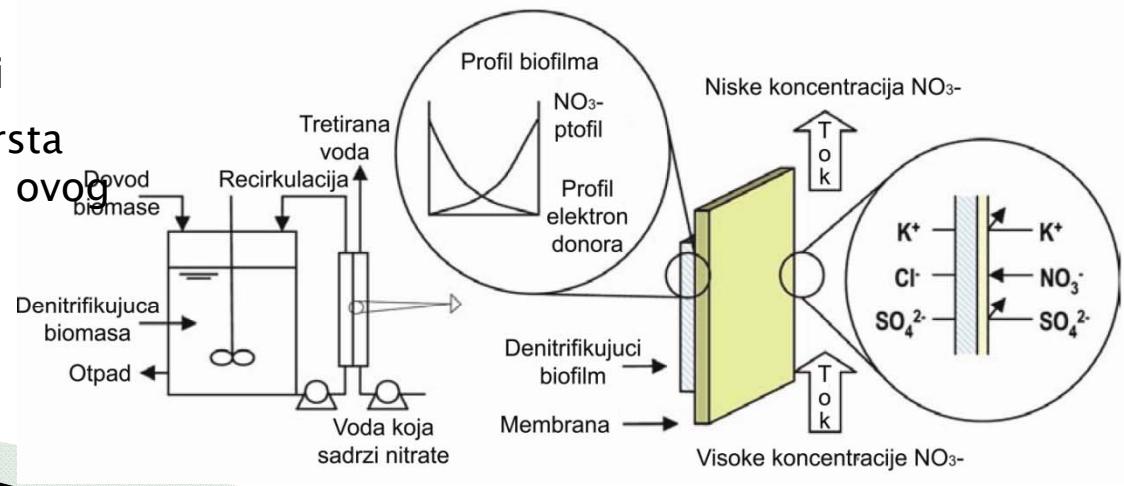


Membranski bioreaktor sa jonskom-izmenom

- ▶ Membranski bioreaktor sa jonskom izmenom je identičan ekstraktivnom membranskom procesu.
- ▶ Osim što je mikroporzna membranska tehnologija zamenjena sa gustom jono-izmenjivačkom membranom.
- ▶ Prednost ove tehnologije je u tome što neprozna membrana:
 - olakšava selektivniju ekstrakciju nitrata iz sirove vode i
 - sprečava transport organskih i neorganskih kontaminanata prisutnih u biomedijumu.

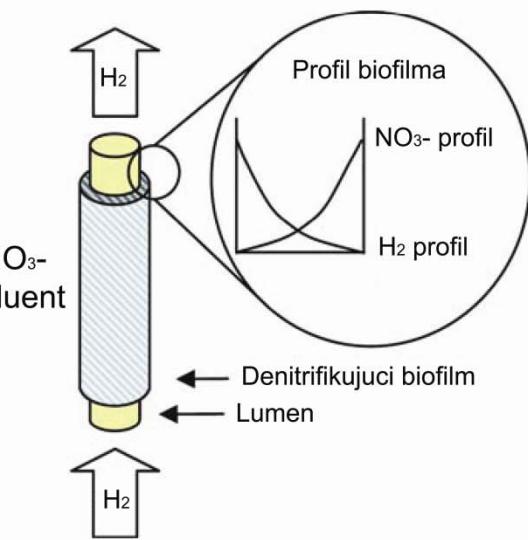
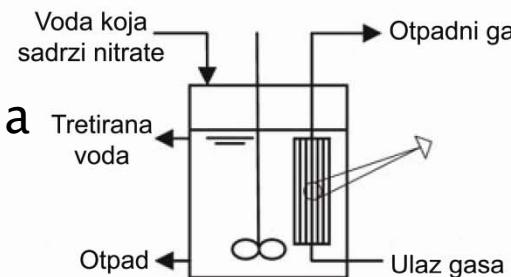
Proces se zasniva na:

- ▶ koncentracionom gradijentu i
- ▶ gradijentu naboja jonskih vrsta koji predstavljaju vučnu silu ovog procesa.



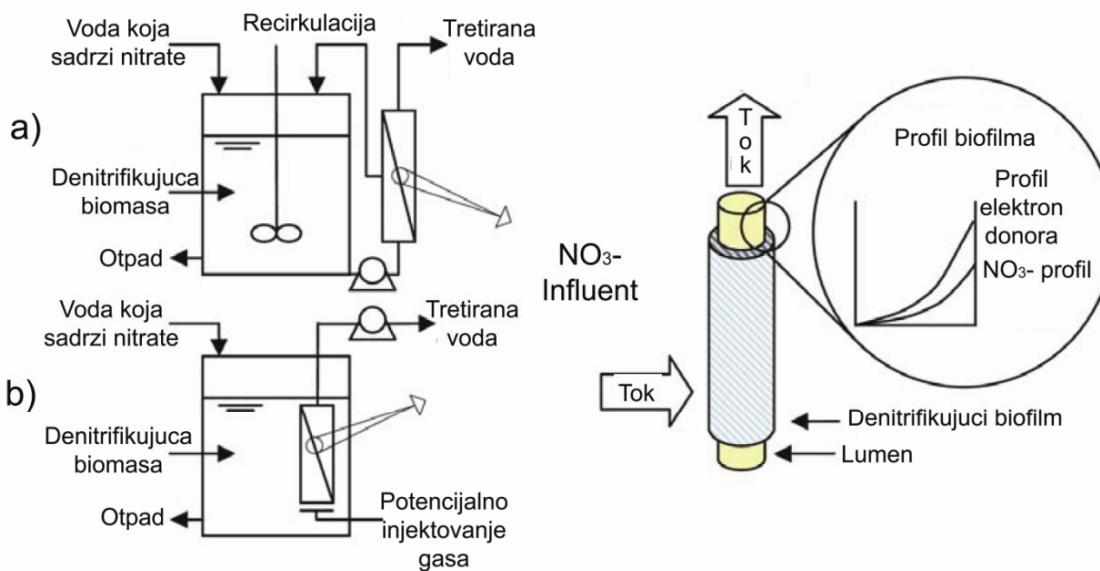
Membranski bioreaktor sa transferom gasa

- ▶ Da bi se izbegla potencijalna sekundarna kontaminacija vezana za primenu organskog supstrata, vodonik može biti korišćen kao elektron donor kombinovan ili sa ugljen-dioksidom ili bikarbonatom kao izvorom ugljenika za autotrofnu denitrifikaciju.
- ▶ Membranski reaktori sa transferom gasa obično koriste gas permeabilna šuplja vlakna, za dovođenje vodonikovog gasa do lumena denitrifikujućih bakterija koje rastu na spoljoj strani membrane.
- ▶ Šuplja vlakna za transfer gasa prevazilaze problem male rastvorljivosti s obzirom da se gas doprema direktno do biofilma.



Membranski bioreaktori pod pritiskom

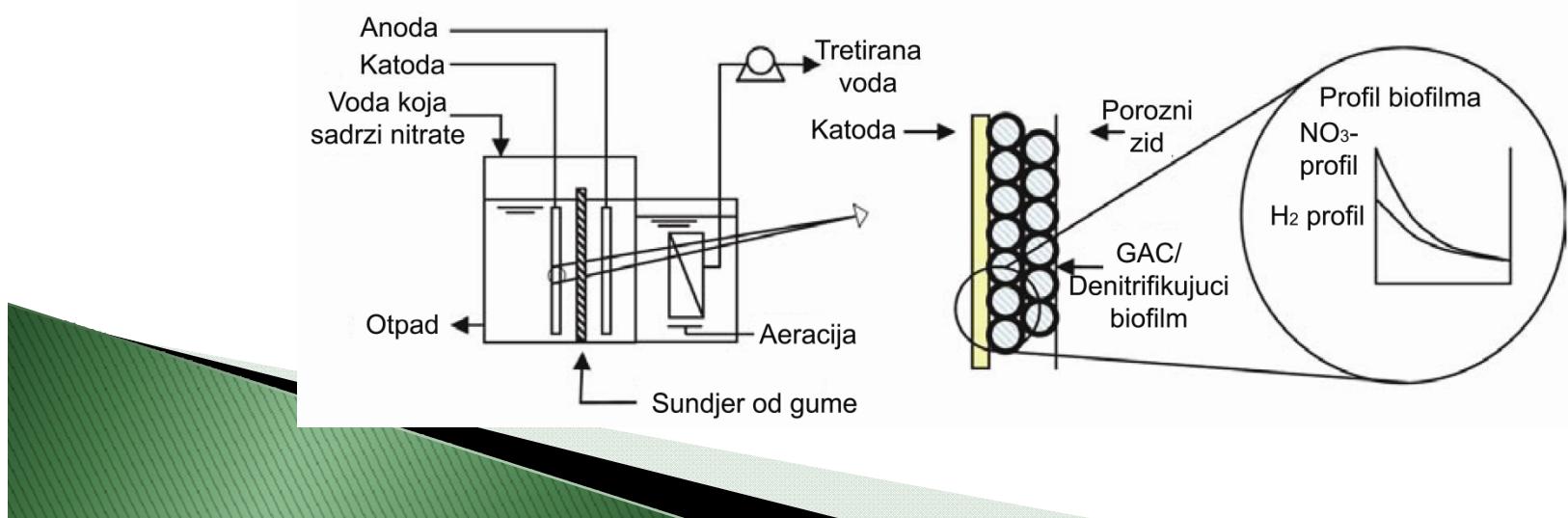
- ▶ Proces se uglavnom oslanja na suspendovanu denitrifikujuću biomasu, a retko kada na razvoj biofilma u sistemu.
- ▶ Prednost mu je produženi kontakt između denitrifikujuće kulture i nitrata u medijumu reaktora.
- ▶ Postoje dva modula ovih bioreaktora:
 - (a) klasični spoljni modul i
 - (b) potapajući
- ▶ Kod spoljnog modula membrana je smeštena sa spoljne strane bioreaktora, i na taj način fizički odbija biomasu i druge nusprodukte.



- ▶ Potapajuće membrane – niži troškovi u pogledu električne energije i poboljšanog transfera mase manifestovanog kroz veću permeabilnost.

Elektrodni biofilm reaktor

- ▶ Umesto inkorporiranja gas permeabilnih membrana i da bi se prevazišli problemi rastvaranja vodonikovog gasa.
- ▶ Vodonikov gas produkuje se elektrolitički *in situ* za obezbeđivanje rasta biofilma na katodi.
- ▶ U cilju povećanja površina za rast biofilma:
 - granulisani aktivni ugalj gusto je pakovan na površini katode i
- ▶ primenjena je potapajuća membranska tehnologija u posebnom reaktoru.



Membranski reaktori pod pritiskom i sa transferom gasa

- ▶ Najnovija istraživanja su fokusirana na inkorporaciji transfera gasa i potapajućih membrana pod pritiskom u istom reaktoru.
- ▶ Istraživanja su uglavnom bila fokusirana na tretman sa suspendovanom biomasom
- ▶ Isprobana su opterećenja nitratima u opsegu $0,024 - 0,192 \text{ kg NO}_3^-/\text{l}$, ali je najveće opterećenje rezultovalo 100% uklanjanjem nitrata.
- ▶ Međutim, prosečna koncentracija rastvorenog organskog ugljenika u efluentu je bila oko 8 mg/l .
- ▶ Identifikovano nekoliko mogućih izvora povišene koncentracije DOC – nastajanje i oslobođanje:
 - rastvornih mikrobijalnih produkata,
 - volatilnih masnih kiselina,
 - produkata acetogenih bakterija u biomasi i
 - ekstraćelijskih polimernih supstanci.

Konfiguracija	Prednosti	Nedostaci
Ekstraktivna	<ul style="list-style-type: none"> Odvojenost biomase i ugljenika od produkovane vode Zadržavanje biomase 	<ul style="list-style-type: none"> Zahteva dalju obradu tretirane vode Proboj ugljenika Troškovi pumpanja
MBR sa jonskom izmenom	<ul style="list-style-type: none"> Gusta membrana značajno redukuje rizik od proboja ugljenika Zadržavanje biomase 	<ul style="list-style-type: none"> Zahteva dalju obradu tretirane vode Potencijalno kompleksan rad Nepoznat uticaj foulinga Visoki troškovi za membrane Troškovi pumpanja
MBR sa transferom gasa	<ul style="list-style-type: none"> Netoksični i jeftini elektron donor Dobro uklanjanje nitrata Mali sadržaj biomase 	<ul style="list-style-type: none"> Zahteva dalju obradu tretirane vode Potencijal prema foulingu koji ograničava transfer mase Zdravstveni i bezbednosni rizik vezan za rastvaranje vodonikovog gasa Autotrofi, spora adaptacija
MBR pod pritiskom	<ul style="list-style-type: none"> Zadržavanje biomase Direktna filtracija smanjuje potrebu za naknadnim tretmanom tretirane vode Dokazana na industrijskoj skali (uključujući i kontrolu organskih materija) Niska cena Jednostavan za rad 	<ul style="list-style-type: none"> Potencijal za proboj ugljenika Ograničeno poznavanje foulinga Troškovi pumpanja Troškovi aeracije Zahteva dalju obradu tretirane vode
MBR biofilm elektrodni reaktor	<ul style="list-style-type: none"> Netoksični i jeftini elektron donor Potencijal za tačnom kontrolom doze elektron donora Direktna filtracija smanjuje potrebu za naknadnim tretmanom tretirane vode 	<ul style="list-style-type: none"> Visoki utrošci električne energije Zdravstveni i bezbednosni rizik vezan za rastvaranje vodonikovog gasa Mogu se uklanjati nitrati samo u niskim koncentracijama Kompleksna kontrola Efikasnost zavisi od koncentracije rastvorenog kiseonika
MBR pod pritiskom sa transferom gasa	<ul style="list-style-type: none"> Kombinuje prednosti reaktora pod pritiskom i reaktora sa transferom gasa 	<ul style="list-style-type: none"> Manuelno uklanjanje biofilma da bi se održala suspendovana biomasa je intenzivno Zdravstveni i bezbednosni rizik vezan za rastvaranje vodonikovog gasa Troškovi aeracije

HVALA NA PAŽNJI

