

UKLANJANJE NITRATA IZ VODE ZA PIĆE PRIMENOM BIOLOŠKE DENITRIFIKACIJE

Dejan S. LJUBISAVLJEVIĆ, Vladana N. RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ
Građevinski fakultet, Institut za hidrotehniku i vodno-ekološko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu
Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Beograd, Srbija, E-mail:ljubisav@grf.bg.ac.rs

Svetozar ĐORELIJEVSKI
Aqua Interma, Bulevar Oslobođenja 337, 11 000 Beograd

REZIME

U područjima kod kojih je poljoprivredna aktivnost značajna sadržaj nitrata u podzemnim izvorima vode može biti i iznad dozvoljenih vrednosti prema propisima za vodu za piće (MDK 50 mg/L). Uklanjanje nitrata iz vode do sada uspešno je primenjeno postupcima: jonske izmene, reversne osmoze uz membransku tehnologiju i ekstrakcije uz elektrodijalizu. Navedeni postupci primenjeni su i na postrojenjima, ali uočen je zajednički nedostatak, nastanak koncentrovanog otpadnog materijala koji zahteva dodatni tretman ili uklanjanje. Alternativa navednim tehnologijama jeste biološka denitrifikacija.

Biološka denitrifikacija je relativno jednostavan, jeftin proces za potpuno uklanjanje nitrata, uz oslobađanje azota, bez nastanka otpada. Srž procesa biodenitrifikacije čine heterotrofne bakterije kojima su neophodni anoksični uslovi. Voda za piće ne sadrži dovoljno organskog ugljenika, koji obezbeđuje anoksične uslove. Spoljni izvor organskog ugljenika može biti metanol, etanol, sirćetna kiselina, ili vodonik. Proces biološke denitrifikacije tipičan je za pripremu i tretman otpadne vode, međutim ispitivanja sa vodom za piće pokazuju da se uz pravilno primenu ovaj postupak može koristiti i za pripremu vode za piće. U radu je prikazan pregled metoda za uklanjanje nitrata, prednosti i nedostaci određenih postupaka, kao i primer postrojenja za denitrifikaciju podzemne vode za naselje Česnokovo, u Poljskoj.

Ključne reči: kvalitet vode, nitrati, biološka denitrifikacija.

POREKLO NITRATA U PODZEMNIM VODAMA

Koncentracija nitrata (NO_3^-) u podzemnim vodama najčešće je veoma niska. Uobičaj sadržaj nitrata u podzemnim vodama je i ispod 10 mg/L NO_3^- . Određene ljudske aktivnosti kao što su poljoprivreda, industrija, otpadne vode iz domaćinstava i emisija iz motora sa sagorevanjem, utiču da se sadržaj nitrata povećava. U Tabeli 1. prikazani su mogući izvori i uzroci povećanja koncentracije nitrata u podzemnoj vodi. Svi navedeni izvori mogu direktno ili indirektno biti izvor zagađenja nitratima. U okolini se razne forme azota (NO_2^- , NH_4^+ , NH_3) mogu prevesti u nitrate (NO_3^-).

Utvrđeno je da se nitrati sporo kreću kroz zemljište i dugo im treba da se rastvore u podzemnoj vodi. Procena je da je potrebno oko 20 godina da bi se konstatovalo prisustvo nitrata u vodi i da bi se ispoljilo negativno dejstvo nitrata. Smatra se da će efekat zagađenja nitratima biti prisutan i da će postati intenzivan u narednih nekoliko decenija.

POSTUPCI ZA UKLANJANJE NITRATA IZ VODE

Uklanjanje nitrata iz vode do sada uspešno je primenjeno postupcima: jonske izmene, reversne osmoze uz membransku tehnologiju i ekstrakciju uz elektrodijalizu. Navedeni postupci primenjeni su i na postrojenjima, ali uočen je zajednički nedostatak, nastanak koncentrovanog otpadnog materijala koji zahteva dodatni tretman ili uklanjanje. Alternativa navednim tehnologijama jeste biološka denitrifikacija. Biološka denitrifikacija je relativno jednostavan, jeftin proces za potpuno uklanjanje nitrata, uz oslobađanje azota, bez nastanka otpada [1-3].

Tabela 1. Uzroci zagađenja podzemnih voda nitratima
Table 1. The sources/the causes of groundwater pollution with nitrate

	POLJOPRIVREDA	NASELJA	INDUSTRIJA
Rasprostranjeni izvori zagađenja	<ul style="list-style-type: none"> • veštačka azotna đubriva • organska đubriva 	<ul style="list-style-type: none"> • motori na sagorevanje • ispuštanje komunalnog otpada na nepropisan način 	<ul style="list-style-type: none"> • emisija u atmosferu (oksidi azota) kao produkt sagorevanja kod proizvodnje energije • emisija iz motora na sagorevanje • nepropisno bacanje otpada
Tačkasti i linijski izvori zagađenja	<ul style="list-style-type: none"> • slučajni, incidentni događaji i ispuštanja tečnosti koje imaju visok sadržaj azotnih jedinjenja • neadekvatno skladištenje otpadnog materijala • curenje iz tankavana ili prihvatnih sudova za otpadni materijal 	<ul style="list-style-type: none"> • stara i/ili loše projektovana deponija • septičke jame • sistemi za komunalne otpadne vode koji cure 	<ul style="list-style-type: none"> • bacanje otpada koji sadrži azotova jedinjenja • stara i/ili loše projektovana deponija • septičke jame
	<ul style="list-style-type: none"> • ispuštanje efluenta sa visokim sadržajem azotovih jedinjenja u reke koje su povezane sa podzemnim vodama • loše projektovani bunari kod kojih se meša voda iz zagađenih i nezagađenih podzemnih akvifera 		

BIOLOŠKA DENITRIFIKACIJA-OPTIMALNI USLOVI ZA UKLANJANJE NITRATA

Biološka denitrifikacija je postupak za uklanjanje nitrata koji se pokazao kao veoma adaptibilan za različite izvore voda i tipove postrojenja [4-6].

Reaktori kao što su:

- anaerobni (*eng.* upflow anaerobic sludge blanket (UASB)),
- sekvencijalni šaržni reaktor (*eng.* sequencing batch reactor (SBR)), i
- reaktor sa fluidizovanim slojem (*eng.* fluidized-bed reactors (FBR))

uspešno su primenjivani za uklanjanje nitrata iz vode i pri koncentracijama od 700 do 900 mg/L NO_3^-

Navedeni reaktori pokazali su se kao veoma efikasnim i boljim od klasičnih reaktora sa statičnim slojem biomase. U anaerobnim, SBR i FBR reaktorima biomasa se bolje kontroliše i zadržava unutar reaktora. Kontrola i upravljanje biomasom važna je za biodenitrifikacione reaktore kod kojih je veliko hidrauličko opterećenje. Ipak i kod reaktora sa poboljšanom kontrolom biomase dodatni tretman i obrada efluenta iz reaktora neophodna je za uklanjanje delimično rastvorne organske materije i suspendovane materije.

Denitrifikacioni reaktori sa fiksiranim slojem (*eng.* fixed-film, static-bed reactors) pokazali su se kao uspešni za efikasno uklanjanje nitrata iz vode. Fiksirani sloj kod nekih ispitivanja bio je od grubog peska (čvrst nosač), a otpadna celuloza izvor ugljenika za denitrifikaciju otpaden vode sa poljoprivrednih površina. Ovakav sistem efikasno uklanja 3-6 mg NO_3^- /L iz vode protoka 60 L/dan.

Na drugom postrojenju sličan sistem je analiziran. Čvrsti nosač bio je porozni, vodopropusni, materijal, sličan pesku, a voda iz podzemnog akvifera sadržala je do 16 mg/L NO_3^- . Izvor ugljenika, odnosno organske materije, bilo je biljno ulje koje je dovoljno bilo efikasno za duži vremenski period nakon jedne povremene doze. Kada su protoci, odnosno brzina tečenja povećani, u skladu sa tim i doze ulja, to je donelo probleme sa povratnim pritiskom u reaktoru.

U nekim istraživanjima kolona od 1,2 m u pilot-postrojenju testirana je za obradu vode sa 100 mg/L NO_3^- , uz sirćetnu kiselinu kao eksterni izvor ugljenika. Odnos ugljenik: azot (C:N) od 1,5 u tim istraživanjima pokazao se kao najefikasniji. Efikasnost uklanjanja nitrata bila je skoro 100 % [6]. Primena reaktora sa čvrstim nosačem, sa koncentracijom nitrata na ulazu u reaktor od 50 mg/L NO_3^- , pokazala se efikasnom u potpunosti (procenat uklanjanja 100%). Odnos ugljenik:

azot bio je 1 : 1, a etanol se koristio kao izvor ugljenika. Hidrauličko vreme zadržavanja bilo je 2 h.

Analize i istraživanja ukazuju da je za uklanjanje nitrata biološkom denitrifikacijom potrebno:

- odabrati reaktor sa određenom kontrolom biomase,
- napraviti pravilan izbor spoljnog izvora ugljenika,
- odrediti odnos ugljenik: azot za efikasno uklanjanje nitrata,
- predvideti naknadni tretman efluenta iz reaktora.

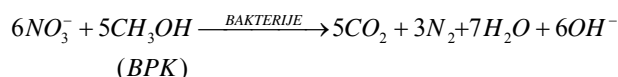
Za optimizaciju procesa potrebno je na konkretnim podzemnim vodama, kao što je u Srbiji, Moravski aluvion, predvideti pilot-postojenje.

Na slici 1. prikazana je šema za postrojenje za prečišćavanje vode za piće za naselje Česnokova u Poljskoj. Postrojenje obuhvata:

- biofilter,
- aerator,

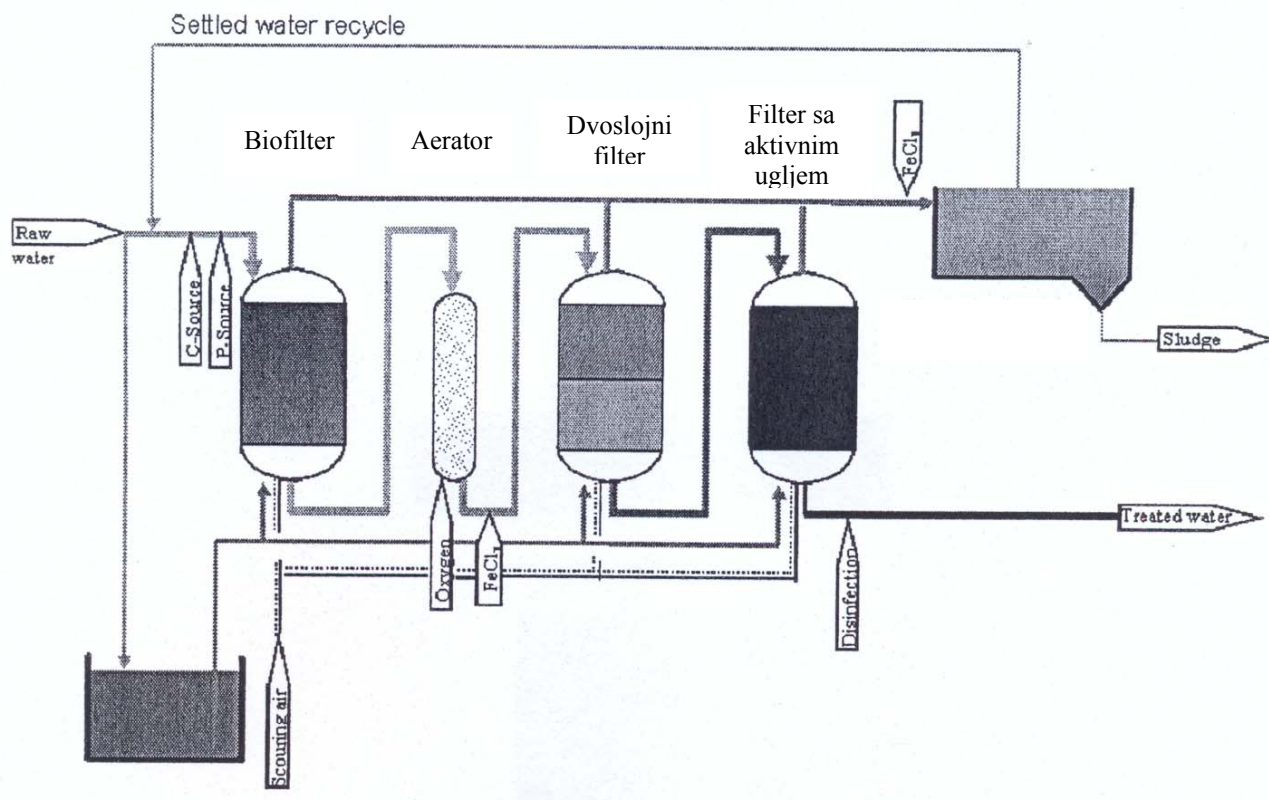
- doziranje koagulanta gvožđe-hlorida ($\text{Fe}(\text{Cl})_3$),
- dvoslojni filter (pesak-antracit),
- filter sa aktivnim ugljem i
- dezinfekciju.

Za uklanjanje nitrata (denitrifikaciju) kao izvor organskog ugljenika na postrojenju se koristi etanol. Hemijska jednačina denitrifikacije metanolom može se prikazati kao:



Slično se dobija i sa etanolom koji se primenjuje na postrojenju Česnokova.

Kapacitet postrojenja je 500 metara kubnih na sat.. Efikasnost uklanjanja nitrata je od 80 mg/L NO_3^-/N u sirovoj vodi do 4,5 mg/L NO_3^-/N u obrađenoj vodi.



Slika 1. Tehnološka linija za biodenitrifikaciju na postrojenju u Poljskoj
Figure 1. The scheme for the process of biodenitrification in water treatment plant in Poland

Tehnički podaci o postrojenju su:

Broj denitrifikacionih linija 3
 Kapacitet denitrifikatora 55.6 kubnih metara na čas
 Brzina prolaska vode u denitrifikatoru 8 m/h
 vreme kontakta u denitrifikatoru 13 min.
 visina ispune u denitrifikatoru 3 m.
 Prečnik denitrifikatora 3 m.
 Visina denitrifikatora 4 m
 fosforna kiselina 0,75% 45 gr/h
 alkohol 96% 3 l/h
 koagulant ferihlorid 45% 22 kg/h
 Investiciona vrednost postrojenja j 14400 evra/ l/s

ZAKLJUČAK

Potreba za uklanjanjem nitrata iz podzemne vode postaje sve neophodnija. Postupci koji su do sada uspešno primenjivani imaju zajednički nedostatak, nastanak otpadnog materijala koji zahteva dodatnu obradu. U radu je analizirana mogućnost primene biološke denitrifikacije, kao postupka kod kojeg dolazi do oslobađanja azota, bez nastanka otpada. Proces biološke denitrifikacije tipičan je za pripremu i tretman otpadne vode, međutim ispitivanja sa vodom za piće pokazuju da se uz pravilno primenu ovaj postupak može koristiti i za pripremu vode za piće. Istraživanja ukazuju da je za uklanjanje nitrata biološkom denitrifikacijom potrebno: odabrati reaktor sa određenom kontrolom

biomase, pravilan izbor spoljnog izvora ugljenika, odrediti optimalan odnos ugljenik: azot za efikasno uklanjanje nitrata, predvideti naknadni tretman efluenta iz reaktora.

LITERATURA

- [1] V. Mateju, S. Cinská, J. Krejčí, T. Janoch, Biological water denitrification-a review, *Enzyme Microb. Technol.*, 14 (1992) 170-183
- [2] M. Soares, Biological denitrification of groundwater, *Water Air Soil Poll.*, 123 (2000) 183–193
- [3] B.O. Mansell, E.D. Schroeder, Biological denitrification in a continuous flow membrane bioreactor, *Wat. Res.*, 33(8) (1999) 1845–1850
- [4] D. C. Bouchard, M.K. Williams, R. Y. Surampalli, Nitrate contamination of groundwater: sources and potential health effects. *J. AWWA* 84 (9) (1992) 85–90.
- [5] D. Clifford, X. Liu, Ion exchange for nitrate removal. *J. AWWA* 85 (4), 135–143 (1993).
- [6] M.F. Dahab, S. Sirigina, Nitrate removal from water supplies using biodenitrification and GAC-sand filter systems. *Water Sci. Technol.* 30(9), (1994) 133–139.

NITRATE REMOVAL FROM WATER BY BIOLOGICAL DENITRIFICATION

by

Dejan S. LJUBISAVLJEVIĆ, Vladana N. RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ

Građevinski fakultet, Institut za hidrotehniku i vodno-ekološko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu
Bulevar kralja Aleksandra 73, 11000 Beograd, Srbija, E-mail:ljubisav@grf.bg.ac.rs

Svetozar ĐORELIJEVSKI

Aqua Interma, Bulevar Oslobođenja 337, 11 000 Beograd

Summary

Ground water pollution by nitrate from routine agricultural practices is a common and growing problem in the major agricultural areas of the world. The concentration of nitrates in these areas may exceed the maximal limited value (MLV for nitrates 50 mg/L).

Nitrate removal has been successfully achieved with the use of several processes: ion exchange processes, reverse osmosis combined with membrane technology and extraction combined with electro dialysis. All the mentioned processes have been effectively applied and

implemented on the treatment plants. The common disadvantage of all the applied processes is the final production of concentrated waste, contaminated with nitrates. The waste as by-product requires additional treatment and removal.

Biodenitrification is a promising alternative technique for the removal of nitrate from drinking waters. The major advantages of biological denitrification is its simplicity, low-cost and complete removal of nitrate without waste production, since the final product of the process is nitrogen.

The majority of biodenitrification relies on heterotrophic bacteria that require an organic carbon source and anoxic conditions for the first stage of

process. Since the drinking water has a low carbon content an additional carbon source is required. Carbon source can be an external reservoir of methanol, ethanol, organic acid or hydrogen. The process of biological denitrification is typical for waste water treatment but some analysis and studies show that it is possible to apply this process for nitrate removal from drinking water. In this paper a possibility for the use of biological denitrification for removal of nitrate from drinking water has been discussed and a concrete water treatment plant for denitrification of groundwater in Česnikovo, Poland has been presented.

Key words: water quality, nitrates, biological denitrification

Redigovano 03.09.2012.