



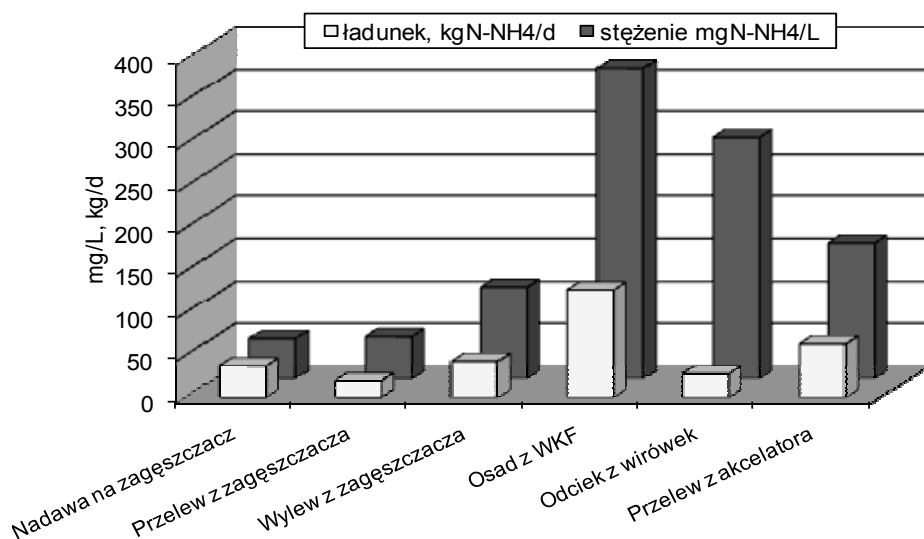
Badania efektywności usuwania azotu amonowego na wybranych materiałach sorpcyjnych

*Krzysztof Piaskowski, Robert Nowak
Politechnika Koszalińska,*

1. Wprowadzenie

Jednym z głównych zanieczyszczeń wód osadowych powstających podczas przeróbki osadów ściekowych w procesach beztlenowych jest azot amonowy. W zależności od temperatury oraz obciążenia komory fermentacyjnej, od 50 do 70% azotu ogólnego przechodzi z osadów do cieczy osadowej w postaci azotu amonowego, którego stężenie może kształtować się w szerokim zakresie. Badania przeprowadzone na kilkunastu oczyszczalniach w Polsce pozwoliły na określenie przykładowego zakresu wynoszącego od kilku do ponad 1500 kg N-NH₄/m³. Ilość azotu amonowego w cieczy osadowej zależy w dużej mierze od sposobu prowadzenia gospodarki osadowej, czyli zastosowanych procesów i urządzeń. Pomimo niewielkiego udziału ilościowego wód osadowych w strumieniu ścieków dopływających do oczyszczalni komunalnej (0,3–3%), ładunek azotu amonowego może stanowić od 1 do 50% ładunku dopływającego ze ściekami surowymi. Badania wykazują, że gdy ładunek zanieczyszczeń recyrkulowany z wodami osadowymi do oczyszczalni ścieków wynosił od 3 do 5% udziału, nie stwierdzano problemów w procesie oczyszczania. Powyżej 5% obserwowano zakłócenia sedymentacji w osadniku wstępnym oraz oczyszczania ścieków w komorze nityfikacji (gwałtowny przyrost ilości osadu nadmiernego, trudności w utrzymaniu wymaganego stężenia tlenu). Silnie stężone wody osadowe mogą powodować zaburzenia w pracy osadu czynnego, obniżenie wydajności jego natlenienia, pozorny przyrost osadu, skrócony wiek osadu, a przez to wzrost kosztów oczyszczania ścieków (np. zużycie energii na napowietrzenie) [3–5, 7–9].

W dużej części oczyszczalni ścieków komunalnych nie stosuje się pomiaru ilości, a tym bardziej analizy jakości wód osadowych wprowadzanych do obiegu oczyszczania ścieków. Przykładem takiej oczyszczalni ścieków jest oczyszczalnia „Jamno” w Koszalinie o przepustowości 24 000 m³/d (średnia z 2011r.) realizująca wysoko efektywne oczyszczanie ścieków w układzie mechaniczno-biologicznym wraz z pełną gospodarką osadową opartą na procesie fermentacji metanowej. Dobowa ilość wytworzonych osadów wynosi średnio 800 m³ (osadu wstępnego i nadmiernego), które po wymieszaniu są zagęszczane grawitacyjnie, a następnie podlegają procesowi fermentacji w otwartej komorze WKF₀. Powstające wody osadowe z zagęszczaczy oraz wirówek zanim zostaną cyklicznie skierowane do oczyszczalni ścieków (w ilości 400 m³/d), są jeszcze podczyszczane w reaktorze chemicznym (akceleratorze).

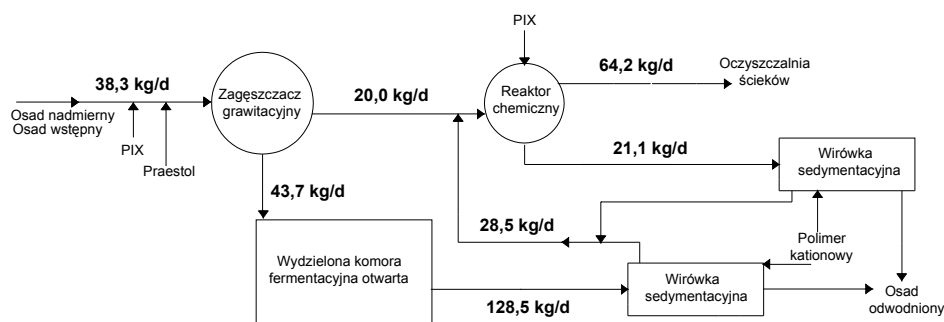


Rys. 1. Średnie wartości stężenia oraz ładunku azotu amonowego w wybranych punktach części osadowej oczyszczalni ścieków

Fig. 1. Mean values of ammonia nitrogen concentration and load in the selected point of sludge treatment plant

Analizy zawartości azotu amonowego w wodach osadowych generowanego w poszczególnych punktach przeróbki osadów ściekowych (rys. 1) wykazały jego największe średnie stężenie 367 mg N/L w cieczy

osadu pobranego bezpośrednio po procesie fermentacji (zakres od 318,87 do 428,50 mg N/L), będące wynikiem beztlenowego rozkładu substancji organicznej, azotu organicznego i procesu amonifikacji oraz w odciekach z wirówki (285 mg N/L). Rozkład ładunku azotu amonowego w poszczególnych urządzeniach przedstawiono na rys. 2. Wielkość średniego ładunku azotu amonowego w cieczy osadowej recyrkulowanej do głównego systemu oczyszczania ścieków wyniosła 64,2 kg N/d (przelew z akcelatora) i stanowiła ona 5% średniego ładunku N-NH₄ mierzonego w dopływających ściekach, przy udziale objętościowym rzędu 1,4% całkowitej ilości ścieków surowych.



Rys. 2. Schemat bilansu ilościowego ładunku azotu amonowego w wodach osadowych koszalińskiej oczyszczalni ścieków „Jamno”

Fig. 2. Diagram of the quantitative balance of ammonium nitrogen load in sludge liquors of the wastewater treatment plant "Jamno"

Usuwanie azotu amonowego (obok powszechnie stosowanych procesów biologicznych) może być w pewnym zakresie realizowane również w procesach fizykochemicznych, takich jak: strącanie chemiczne (struwit), odpędzanie amoniaku powietrzem oraz parą oraz sorpcja i wymiana jonowa, bazująca na syntetycznych żywicach jonowymiennych, jak również materiałach naturalnych oraz modyfikowanych. Charakterystyka właściwości elektrokinetycznych ich powierzchni stanowi jeden z istotniejszych elementów opisu i oceny mechanizmu adsorpcji. W większości procesów fizykochemicznych podwójna warstwa elektryczna cząstek, powstająca na granicy faz roztwór – ciało stałe determinuje kierunek ich przebiegu. Jej budowa jest ściśle powiązana z potencjałem powierzchniowym cząstki oraz składem otaczającego roztworu.

Wielkością, która pośrednio charakteryzuje budowę podwójnej warstwy elektrycznej, a zarazem wskazuje na potencjalne właściwości powierzchniowe struktury cząstek stałych jest potencjał elektrokinetyczny ζ [1, 2, 6]. W prezentowanych badaniach autorzy wykazali wpływ tego parametru na efektywność usuwania azotu amonowego przy zastosowaniu różnorodnych materiałów sorpcyjnych.

2. Metodyka badań

Przeprowadzone badania obejmowały analizę wartości potencjału elektrokinetycznego ζ wybranych materiałów sorpcyjnych oraz jego przydatność do określenia skuteczności usuwania jonów amonowych z roztworu modelowego oraz rzeczywistych odcieków z procesu fermentacji osadu. Jako sorbenty wykorzystano materiały zarówno naturalne, jak i modyfikowane oraz odpadowe w formie pylistej:

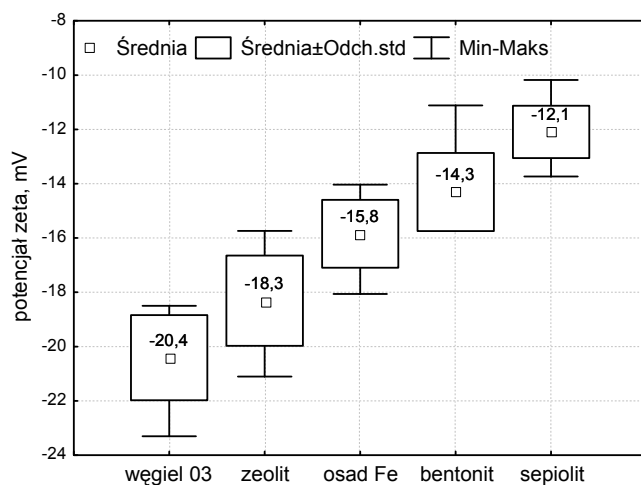
- **węgiel aktywny O-3** (sorbent węglowy, aktywowany termicznie, o powierzchni właściwej do 2000 m²/g – stosowany do usuwania metali ciężkich, zw. refrakcyjnych, organicznych oraz dechloracji wody),
- **węgierski zeolit naturalny** (glinokrzemian pierwiastków alkalicznych i pierwiastków ziem alkalicznych, charakteryzujący się specyficzną strukturą szkieletową, o ogólnym wzorze: $(K_2O)_3[(Al_2O_3)_3(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$, z czego SiO₂ – 69,5 %),
- **bentonit** (osadowa skała ilasta, powstała w wyniku wietrzenia tufów wulkanicznych w środowisku alkalicznym i silnie zasolonym. Głównym składnikiem bentonitu jest montmorylonit: $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$, uwodniony hydrokrzemian glinu),
- **turecki sepiolit** (uwodniony krzemian magnezu, zaliczany do minerałów ilastych o wzorze $Mg_4[Si_6O_{15}(OH)_2] \cdot 6H_2O$, potocznie zwany pianką morską – wykorzystywany m.in. jako zamiennik azbestu),
- **osady żelazowe** (osad uzyskany z wód popłucznych powstających podczas uzdatniania wody podziemnej, głównie w postaci wodorotlenku żelaza (III)).

Analizę potencjału elektrokinetycznego materiałów prowadzono dla zawiesiny o stałym stężeniu i pH = 7, na zetametrze ZetaPals firmy Brookhaven. Badania (jar-test) usuwania azotu amonowego przeprowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 300 ml, do których rozlewa-

no 200 mL roztworu NH_4Cl lub ciecz osadową z komory fermentacyjnej, dodawano naważkę sorbentu w ilości od 1–10 g/L, a następnie mieszano w temperaturze pokojowej na wytrząsarce przez 24 godziny (czas określony badaniami kinetyki procesu). Próbki odwirowywano przez 5 min przy prędkości obrotowej 10 000 obr/min., a następnie w sklarowanej cieczy oznaczano stężenie jonów amonowych metodą Nesslera.

3. Opis i analiza wyników badań

Badane materiały charakteryzowały się różnymi (ujemnymi) wartościami potencjału elektrokinetycznego, co z jednej strony wskazuje na ich powinowactwo do kationów oraz cząsteczek elektrododatnich, ale z drugiej na potencjalnie różny stopień adsorpcji kationów amonowych. Uszeregowanie zastosowanych materiałów w zależności od wartości potencjału ζ (rys. 3) klasyfikuje węgiel aktywny jako materiał o najbardziej ujemnym ładunku, równym wartości $\zeta = -20,4$ mV. Najwyższą wartość potencjału uzyskano dla sepiolitu, $\zeta = -12,1$ mV.

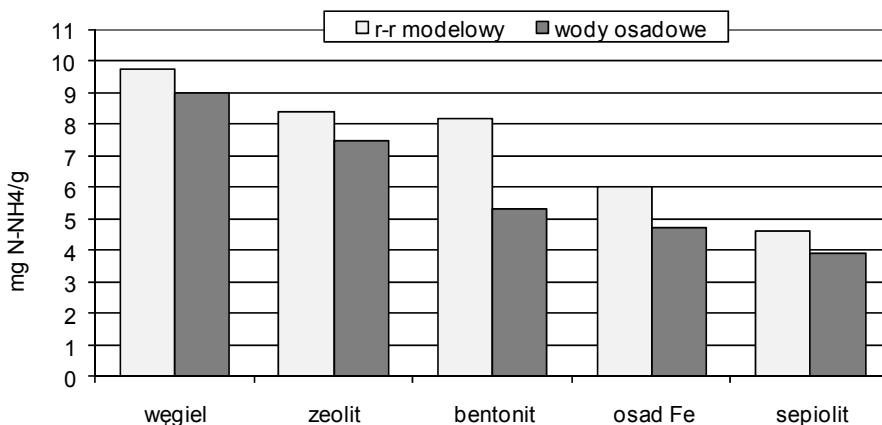


Rys. 3. Wartość potencjału elektrokinetycznego ζ zastosowanych sorbentów

Fig. 3. The value of the electrokinetic potential ζ of materials used in research

Uzyskane uszeregowanie zweryfikowano pod kątem usuwania jonów amonowych z roztworu chlorku amonowego oraz rzeczywistych wód osadowych, określając skuteczność sorpcji ilością jonów NH_4 usu-

niętych przez gram sorbentu. Wyniki wykazały wyraźną zależność wielkości usunięcia azotu amonowego od wielkości wartości potencjału elektrokinetycznego (rys. 4). Sorbenty o najbardziej ujemnej wartości potencjału ζ oraz największej efektywności usuwania jonów amonowych (węgiel, zeolit) charakteryzowały się również budową szkieletową, z którą się wiąże większa ilość miejsc aktywnych, adsorbujących kationy i dipole wodne, wymieniane z kolei na jony amonowe.

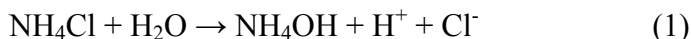


Rys. 4. Efektywność usuwania jonów amonowych z roztworu chlorku amonowego oraz wód osadowych. Stężenie początkowe jonów amonowych: 300 mg N-NH₄/L

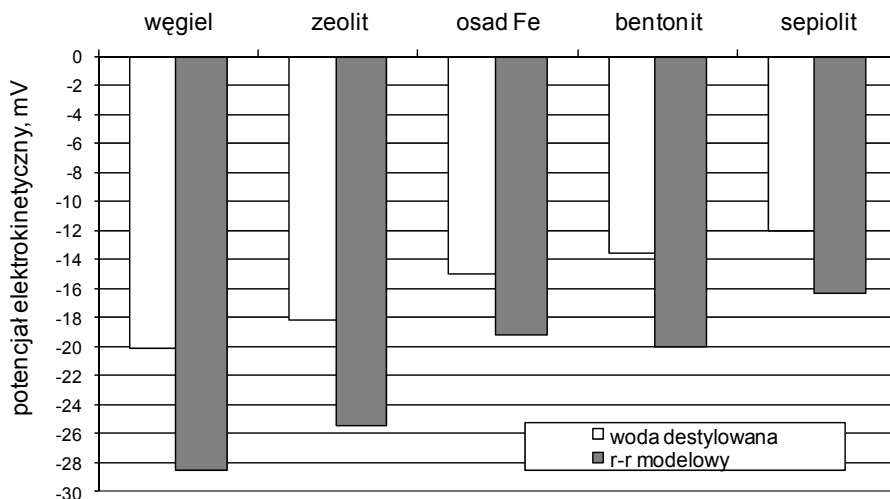
Fig. 4. Removal efficiency of ammonium ions from a model solution and sludge liquors. Initial concentration of ammonium ions: 300 mg N-NH₄/L

Jedyna rozbieżność w ustalonym uszeregowaniu pojawiła się w przypadku bentonitu oraz osadu żelazowego. Zamiana ta mogła wynikać z wpływu samego roztworu NH₄Cl na wartość potencjału elektrokinetycznego sorbentów. Wartość potencjału ζ sorbentów zmniejszała się w stosunku do wartości uzyskanych w warunkach, kiedy roztworem otaczającym była woda destylowana (rys. 5).

Bentonit w nieznacznym stopniu miał wyższą wartość potencjału ζ od osadu żelazowego, co mogło być powodem zamiany kolejności w szeregu usuwania jonów amonowych. Wzrost wartości potencjału elektrokinetycznego mógł być wynikiem hydrolizy chlorku amonu, zgodnie z reakcją:



W jej wyniku nastąpił wzrost ilości jonów wodorowych (ze wzrostem stężenia roztworu zmniejszyła się pH), które wypierały kationy wielowartościowe z powierzchni struktury materiału, tym samym zmniejszając kompensację ujemnego ładunku powierzchniowego cząstki. Zgodnie z teorią, w której każdy jon oddaje powierzchni jeden wolny ładunek, następuje zmniejszenie kompensacji ładunku powierzchniowego który będzie kompensowany przez jony będące w warstwie dyfuzyjnej. Tym samym możliwy jest wzrost wartości potencjału elektrokinetycznego, ponieważ jego wartość jest wprost proporcjonalna do wielkości ładunku powierzchniowego i bezwzględnej wartościowości jonów zaadsorbowanych w warstwie Sterna [2]. Analizy wykonane dla zeolitu wykazały, że zwiększając stężenie roztworu NH_4Cl w zakresie od 0 do 450 mg N- NH_4/L , obserwowany jest spadek wartości ζ od -18 do -36 mV.



Rys. 5. Wpływ zastosowanego roztworu (woda destylowana i roztwór modelowy) na zmiany potencjału elektrokinetycznego sorbentów. Stężenie roztworu modelowego: 300 mg N- NH_4/L , czas mieszania = 3 godz.

Fig. 5. Effect of solution used (distilled water and model solution) on the electrokinetic potential changes of sorbents. The concentration of the model solution: 300 mg N- NH_4/L , mixing time = 3 h

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- znajomość wartości potencjału elektrokinetycznego powierzchni materiałów sorpcyjnych jest istotna w określaniu ich przydatności w procesach fizykochemicznych. Pełna ocena wymaga jednak określenia również innych właściwości sorbentów, takich jak: struktura chemiczna i fizyczna, porowatość czy też wielkość powierzchni właściwej, decydujących o ich pojemności sorpcyjnej,
- w przeprowadzonych badaniach zaobserwowano, że efektywność usuwania jonu amonowego rosła wraz ze spadkiem ujemnej wartości potencjału elektrokinetycznego ζ na powierzchni materiału sorpcyjnego,
- spośród przebadanych materiałów sorpcyjnych najwyższą jednostkową efektywność usuwania jonów amonowego (10 mg N-NH₄/g sorbentu) uzyskano w przypadku węgla aktywnego, który charakteryzował się najniższą wartością potencjału elektrokinetycznego ($\zeta = -20,41$ mV).

Literatura

1. **Alkan M., Karadaş M., Doğan M., Demirbaş Ö.:** *Zeta potentials of per-lite samples in various electrolyte and surfactant media.* Colloids and Surfaces, A: Physiochem. and Eng. Asp., No 1–3, vol. 259, 155–166 (2005).
2. **Anielak A.M.:** *Examples of the application of electrokinetic potential in environmental engineering.* Environmental Engineering Studies, 215–224 (2003).
3. **Boruszko D., Wierzbicki T.L.:** *Charakterystyka wód nadosadowych powstających na oczyszczalni ścieków oraz ich wpływ na pracę oczyszczalni i środowisko.* Częstochowa. 1997.
4. **Boruszko D.:** *Wpływ przeróbki osadów ściekowych na obieg związków biogennych i efektywność ich usuwania w wybranych oczyszczalniach ścieków.* Monografie KIS PAN, vol. 30, 673–687 (2005).
5. **Constantine T., Shea T., Johnson B.:** *Newer approaches for treating return liquors from anaerobic digestion.* IWA Specialized Conference “Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycle Streams”, Kraków. 2005.

6. **Ersoy B., Çelik M.S.:** *Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes*. Microporous and Mesoporous Materials, No 3, vol. 55, 305–312 (2002).
7. **Fux C., Boehler M., Huber P., Brunner I., Siegrist H.:** *Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant*. Journal of Biotechnology 99, 295–306 (2002).
8. **Janosz-Rajczyk M.:** *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych*. Monografie nr 102, Politechnika Częstochowska. 2004.
9. **Ryzińska J.:** *Wydzielone usuwanie azotu z wód osadowych*. Forum Eksploatatora 4(25)/2006.

Study on Ammonia Nitrogen Removal Efficiency on Selected Sorbents

Abstract

In this paper the authors present the impact study on the electrokinetic potential of ammonium nitrogen removal capabilities using various sorption materials. The study included an analysis of the electrokinetic potential ζ of the selected sorbents and their suitability to determine the removal efficiency of ammonium ions from the model solution and a liquid sludge from the sludge digestion process. Used materials were both natural and modified in the form of dust: activated carbon, natural zeolite, bentonite, sepiolite and ferric sludge from water treatment. Tested materials had a negative electrokinetic potential. The lowest potential of activated carbon had a value of $\zeta = -20.4$ mV and the highest value $\zeta = -12.1$ mV obtained for sepiolite. The results showed a clear dependence of ammonia nitrogen removal on the value of the electrokinetic potential. Sorbents with the most negative ζ potential values had a highest removal efficiency of ammonium ions (carbon, zeolite). The maximum value of the individual removal of ammonium ions was 10 mg N-NH₄/g of activated carbon, which is characterized by the most negative value of the electrokinetic potential ζ . The results from this study suggest that, the usefulness of knowledge of the electrokinetic potential, as one of the key parameters of evaluating the physicochemical properties of sorbents.