



ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

Uklanjanje amonijaka tokom pripreme vode za piće

Ammónia eltávolítása az ivóvíz előkészítése során

Dr Srđan Rončević

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Újvidéki Tudományegyetem, Természettudományi-matematikai Kar



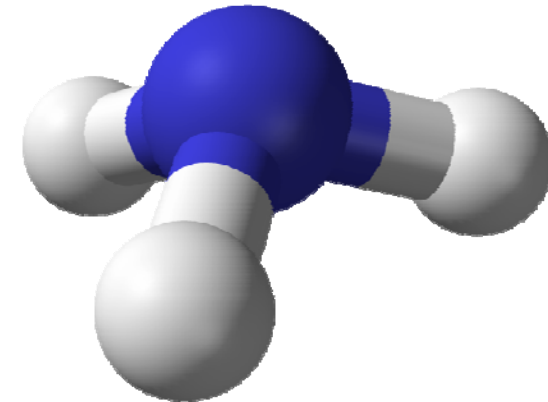
Projekat sufinansira
Evropska unija

Kikinda, 23.02.2012.

Azotne materije se u vodi nalaze u obliku:

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

- NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ - hemijski indikatori zagađenja, koji mogu da ukazuju na prisustvo fekalnog zagađenja.
- NO_3^- , NO_2^- és NH_4^+ -a szennyezés kémiai indikátorai melyek rámutatnak a fekális szennyezőkre.



AMONIJAK Ammónia

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

- Prirodni fon *természetes szint:*
 - Površinske vode (*felszíni vizek*)- do 12 mg/l
 - Podzemne vode (*talajvizek*)- obično < 0,2 mg/l
 - Do 3 mg/l amonijaka - u slojevima bogatim huminskim materijama i gvožđem (*vasban és humuszanyagokban gazdag rétegek 3 mg/l ig*)

- **Amonijak se pri koncentracijama koje se očekuju u resursima vode za piće, ne smatra toksičnim za ljude** – lako se metaboliše u jetri i bubrezima do uree, i kao takav se izlučuje iz organizma.

Az ivóvízforrásokban található ammónia mennyisége ne káros aze emberi szervezetre –könnzen metabolizál

- **Smernice zasnovane na zdravstvenim efektima nisu izvedene.**

Az egészségügyi hatásokon alapuló irányelvek nincsenek kifejtve.

Problemi koji mogu nastati usled prisustva amonijaka u vodi za piće...

Esetleges problémák jelenléte az ammónia miatt az ivóvízben ...

- Nitrifikacija (*nitrifikálás*)
 - dezinfekcija hloraminiama
 - razvoj heterotrofnih bakterija
 - porast sadržaja nitrita - veći rizik po zdravlje
 - *sa sekundarnim aminima grade kancerogene nitrozamine*
 - *methemoglobinemija*
- Opadanje efikasnosti dezinfektanta
a fertőtlenítők hatékonyságának csökkenése
- Interference prilikom rada filtera za uklanjanja mangana - previše se kiseonika troši nitrifikacijom
- Korozija cevi u distribucionom sistemu
vizhálózati csövek korróziója
- Neprijatan miris i ukus vode
a víz kellemetlen szaga és íze

WHO (2011)

1,5 mg/l

Direktive EU (1998)
(EU szabályzat)

0,5 mg/l

Pravilnik SRJ (1998)
(szerbiai szabálykönyv)

0,1 mg/l

1 mg/l (≤ 5000 ES)

Metode za uklanjanje azotnih materija

A nitrogénes anyagok eltávolítása

- ✓ produvavanje vazduhom,
- ✓ nitrifikacija/denitrifikacija i
- ✓ izmena jona
- ✓ levegős átfúvatás,
- ✓ nitrifikálás/denitrifikásá és
- ✓ ioncsere

Najčeće:

nitrifikacija amonijaka
kiseonikom do nitrata

+

denitrifikacija nitrata organskim
supstancama bez prisustva
kiseonika do gasovitog N_2 .

Leggyakrabban:

Ammónia nitrifikálása
oxigénnel nitrátig

+

Nitrátok denitrifikálása oxigén
jelenléte nélkül N_2 ig



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

FIZIČKO-HEMIJSKI PROCESI UKLANJANJA AMONIJAKA AZ AMMÓNIA ELTÁVOLÍTÁSÁNAK FIZIKAI-KÉMIAI MÓDSZEREI

**izmena jona
(prirodni zeolit)
iόνcsere
(természetes zeolitok)**

**hemijska oksidacija
Kémiai oxidáció**

Uklanjanje amonijaka jonskom izmenom loncserélős által történő ammónia eltávolítás

- prirodni zeolit – *klinoptilolit* (természetes zeoli– *klinoptilolit*)
- veliki afinitet prema amonijum jonu (ammónia iránti magas affinitás):





Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

- Kapacitet klinoptilolita = 0,3-0,4 mekv $\text{NH}_4\text{-N/g}$ (5,4-7,2 mg).
- Brzina izmene = 6-15 (obično oko 10) zapremina vode po zapremini sloja klinoptilolita na sat
- Optimalni raspon pH = 4-8
- Regeneracija - pri visokom pH sa krečom ili NaOH
 - pri neutralnom pH sa NaCl ili
 - sa NaOCl koji vrši oksidaciju amonijaka do N_2**
- Klinoptilolit kapacitása= 0,3-0,4 mekv $\text{NH}_4\text{-N/g}$ (5,4-7,2 mg).
- Csere sebessége= 6-15 (általában 10) víztérfogat klinoptilolit réteg térfogatra órára nézve.
- Optimális pH tartomány = 4-8
- Regeneráció- magas pH, mésszel vagy NaOH
 - semleges pH NaCl vagy
 - NaOCl mely az ammónia oxidációját végezi N_2 ig**

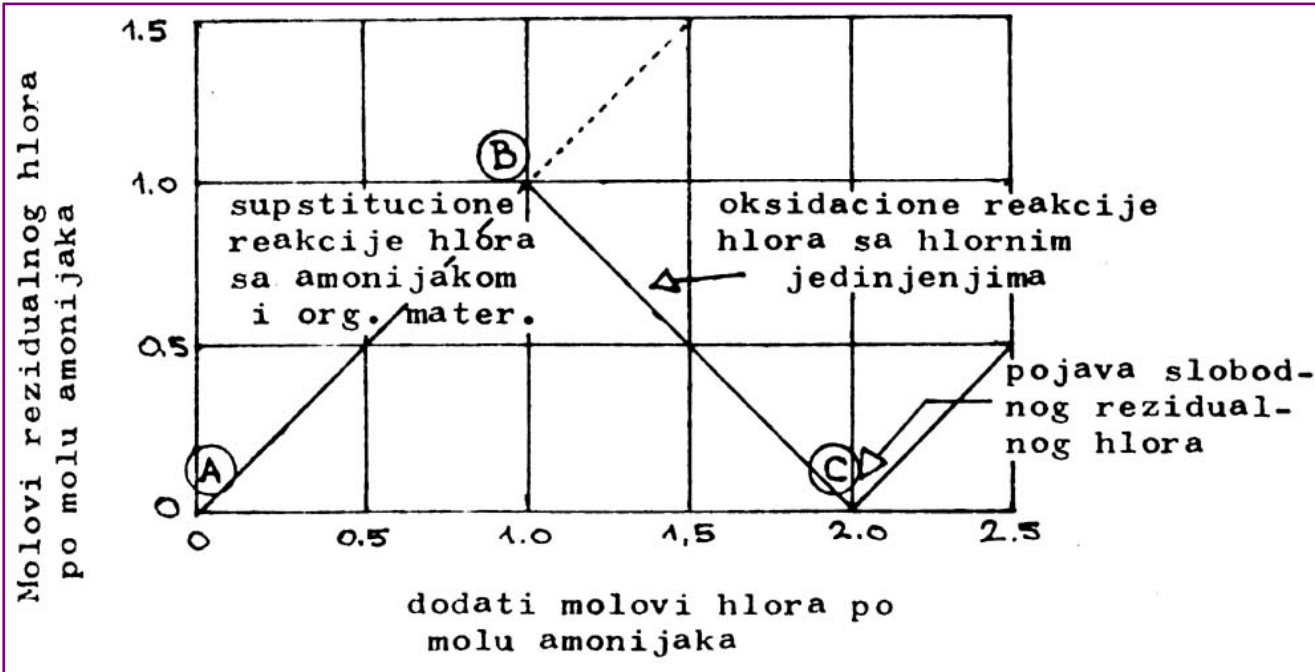
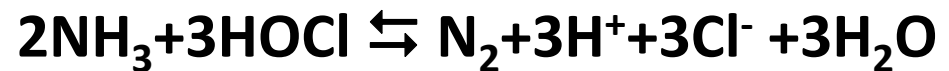
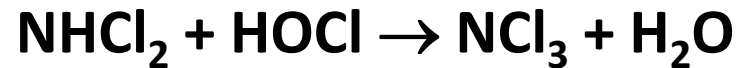
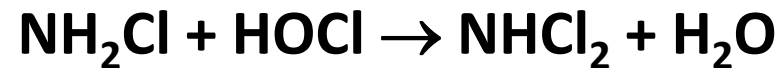
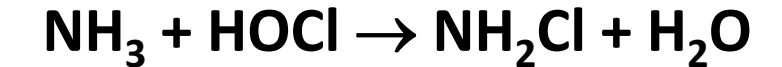


Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Uklanjanje amonijaka hlorisanjem preko prevojnne tačke

Ammónia eltávolítás töréspontig történő klórozással

- oksidacija prvo do hloramina, a zatim do N_2 i do nitrata
- često nastaju nepoželjni dezinfekcioni nusproizvodi, kao što su trihalometani



- teorijska potrošnja $7,6 \text{ mgCl}_2/\text{mgN-NH}_4$
- u praksi - 10:1

pH 7-7.5

t=20min



Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

Primena:

- za vode sa niskim sadržajem organske materije i
- za finalno prečišćavanje vode.

Uklanjanje amonijaka PRE hlorisanja smanjuje:

- pojavu neželjenih hlornih nus-proizvoda,
- kratkoročnu potrebu za hlorom.

Alkalmazás:

- alacsony szerves anyag mennyiséget tartalmazó vizekre
- a víz finális tisztítása.

Az ammónia letávolítás a klórozás előtt csökkenti:

- a nemkívánatos klórozott melléktermékek megjelenését
- a klór iránti rövidtávú igényt.

Uklanjanje amonijaka proizvodnjom vazduhom

Ammónia eltávolítás légátűvátással



- kreč + striping vazduhom
- problem: nastajanje taloga karbonata i mala efikasnost na niskim temperaturama
- aerisani filteri
- zrnasta ispuna
- Mész + levegő inverziója
- Probléma: karbonátos csapadék kialakulása és alacsony hatékonyság alacsony hőmérsékleteken
- Aerált filter
- Szemcsés töltet

Filteri/szűrők	h	Q	granulacija/granuláltság	t
Biolit, tok ka gore Biolit, felfelé	2.5 m	10-12m ³ /hm ²	1.5-2.0 mm	3-4 min
Biolit, tok ka dole Biolit, felfelé	3 m	8-10 m ³ /hm ²	2.5-2.85 mm	
Pozolan ili ugljenik Pozolan vagy szén		5 m ³ /hm ² Kikinda, 23.02.2012.	2.5-5 mm	20-30 min

BIOLOŠKI PROCESI UKLANJANJA AMONIJAKA

AMMÓNIA ELTÁVOLÍTÁSA BIOLÓGIAI ELJÁRÁSSAL

NITRIFIKACIJA - nitrifikálás

I FAZA:



*Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrospira, Nitrosolobus i
Nitrosovibrio*

II FAZA:



Nitrobacter, Nitrospina, Nitrococcus i Nitrospira



DENITRIFIKACIJA - denitrifikálás



Filteri sa imobilisanom mikroflorom

Immobilizált mikroflórás szűrők

- zbog niskog sadržaja amonijaka u sirovoj vodi – **alacsony ammónia tartalom miatt a nyersvízben**
- odabrani granulovani medijum koji podržava bakterijsko pričvršćivanje ili peščani i/ili filteri sa granulovanim aktivnim ugljem
- Neophodni uslovi – **szükséges feltételek:**
 - » Dovoljno kiseonika – $4,57\text{mgO}_2$ za $1\text{ mg NH}_3\text{-N}$;
 - » Dodatak fosfora – $0,2\text{ mgP/l}$;
 - » Dovoljno izvora C;
 - » $\text{pH} > 7,5$;
 - » Temperatura $> 8\text{-}10^\circ\text{C}$ (potpuna inhibicija $< 4\text{-}5^\circ\text{C}$);
 - » bez dezinfekcionih reziduala;
 - » 1-3 meseca inokulacije filtera.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Biološki filteri sa granulovanim aktivnim ugljem – **Biológiai szűrők granulált aktív szénnel**

- efikasno se uklanja biorazgradivi rastvoreni organski ugljenik BDOC, pri čemu se ovaj proces primenjuje za simultano uklanjanje amonijaka biološkom oksidacijom.

Filteri sa flotantnim filtracionim medijumom - **Filterek flotációs (lebegős) szűrőközeggel**

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



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Filteri sa pozolanom – Pozolános szűrők

- ▶ Filteri sa pozolanom su se prvi počeli koristiti za uklanjanje amonijaka, ali sa ozbiljnim ograničenjima:
- ▶ Pozolan (> 1 cm) se ne može ispirati, čak i sa vazduhom i vodom - **pozolan (> 1 cm) nem mosható, még vízzel vagy levegővel sem;** 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 – **minden 2-3 évben, el kell távolítani a szűrőből, le kell cserélni.**

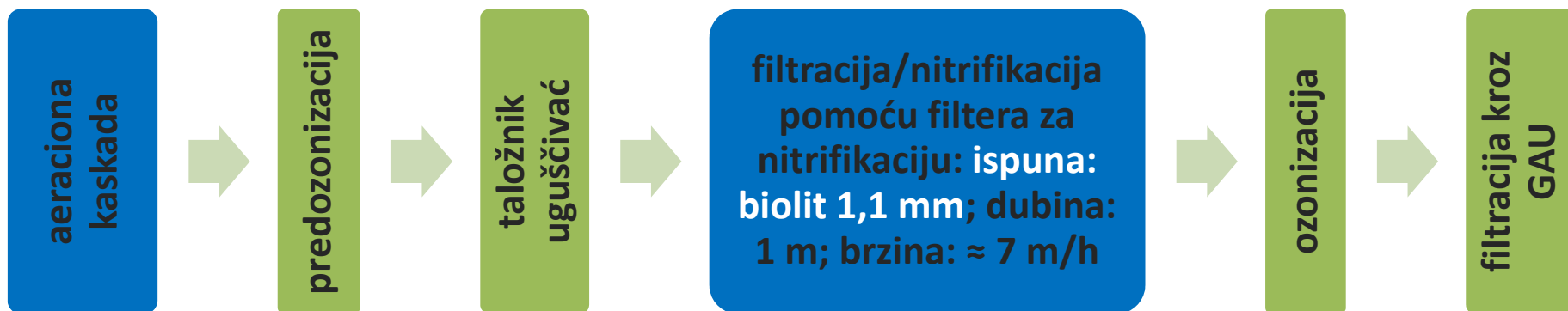


Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Filteri sa biolitom – Biolitos szűrők

- Pri tretmanu vode sa dovoljnim sadržajem O_2 za proces nitrifikacije nije potrebna aeracija.
- $NH_4^+ < 1 \text{ mg/l}$ – potreban je **konvencionalni peščani filter (hagyományos szűrők)** u cilju obezbeđivanja odgovarajuće aeracije vode;
- $1 < NH_4^+ < 2 \text{ mg/l}$ - filter za nitrifikaciju sa ispunom od biolita (**nitrifikációs biolittal töltött szűrők**); kiseonik se uvodi u vodu tokom prethodne aeracione faze, kaskadnom aeracijom ili uz pomoć difuzera.

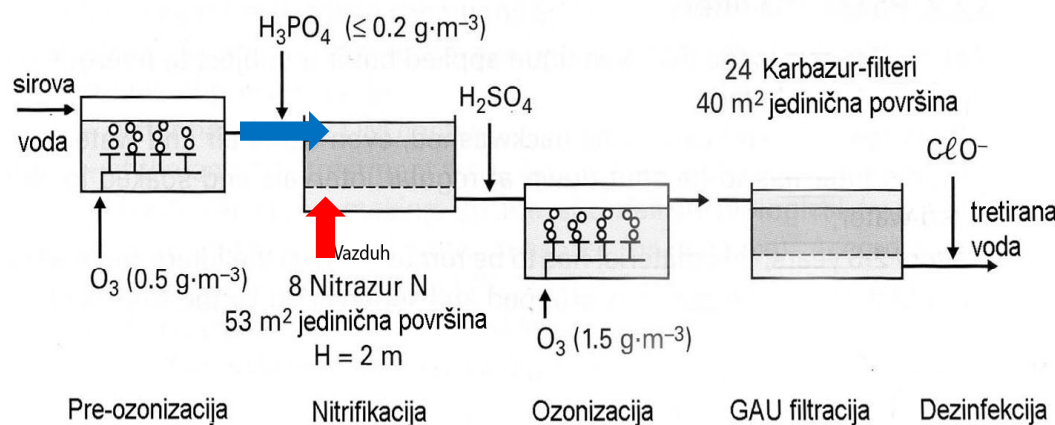
Primer iz Francuske (Eau & Force, Mont Valérien):



Kada je sadržaj NH_4^+ toliki da nema dovoljno rastvorenog O_2 u vodi (**nincs elegendő oldott O_2 a vízben**) - primena reaktora sa aeracijom (**aerációs reaktor alkalamazása**) - Nitrazur N, gde postoje dve varijante:

- **Protivstrujni reaktori** gde voda protiče sa vrha na dole, a vazduh sa dna na gore – **ellenáramos reaktorok**:

Priprema vode za
piće u
Louveciennes
(Francuska).
Kapacitet:
 $120.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$
(Degremont, 07)



- **Istostrujni reaktori** gde voda i vazduh protiču sa dna na gore – **azonos irányú áramoltatás**- neophodna je dodatna filtracija da bi dobili malu mutnoću.
- brzina 10-15 m/h, 0,3-1 zapreminski odnos vazduh/voda

Biološka denitrifikacija

Biológiai denitrifikálás



Najčešće se koriste :

1. reaktori sa pakovanom ispunom – reaktorok pakolt töltettel:

Nedostatak - mala rastvorljivost N_2 može dovesti do zagušivanja reaktora (voda u ravnoteži sa atmosferom sadrži oko 16 mg N_2 /l + 4 mg N_2 /l do zasićenja ostaje za produkciju azota);

Strategije za kontrolu N_2 :

- filtracija pod pritiskom u zatvorenom reaktoru da bi povećali rastvorljivost N_2 ,
- velike brzine strujanja vode na gore i
- postavljanje deaeracije pod vakuumom pre denitrifikacionog reaktora

2. reaktori sa fluidizovanom ispunom – reaktorok lebegő töltettel:

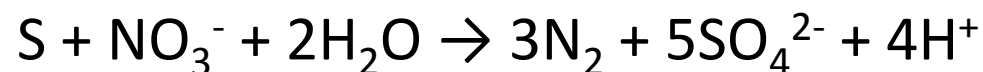
Prednost - imaju veću brzinu i efikasnost denitrifikacije

Nedostatak - proboj biomase

Autotrofna denitrifikacija

Autotróf denitrifikálás

- korišćenje neorganskog izvora ugljenika (CO_2), i S ili vodonika kao elektron donora potrebnih za metabolički lanac bakterija:



- Prednosti:
 - Niska cena neorganskih supstrata i
 - Mala količina formirane biomase.
- Nedostaci:
 - Redukovana S jedinjenja se konvertuju u SO_4^{2-} ,
 - Visoke koncentracije SO_4^{2-} mogu delovati kao laksativ,
 - Maksimalno dozvoljena količina SO_4^{2-} od 400 mg/l.

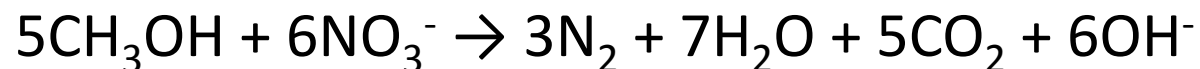
- H₂ je idealan energetska supstrat za denitrifikaciju.
- Potpuno je bezopasan za pijaću vodu.
- Nisu potrebni ni dodatni tretmani za uklanjanje viška supstrata ili njegovih derivata.
- Međutim, H₂ gradi zapaljivu i eksplozivnu smešu sa O₂, i rastvorljivost u vodi je niska (1,6 mg/l na 20°C).

- ▶ **DENITROPUR** - primenjuje se u Nemačkoj
- ▶ saturacija H₂, dodatak fosfata i CO₂
- ▶ 4 reaktora sa pakovanom ispunom u serijama
- ▶ postaeracija
 - ▶ opterećenje: 0,25 kg N/m³d
- ▶ dodatak flokulanta
 - ▶ vreme zadržavanja: 1-2 h za uklanjanje 11 mgN/l
- ▶ filtracija i
- ▶ UV filtracija

Heterotrofna denitrifikacija

Heterotróf denitrifikálás

- korišćenje organske supstance (**metanol, etanol**) kao izvora C, a NO_3^- kao terminalnog elektron akceptora:



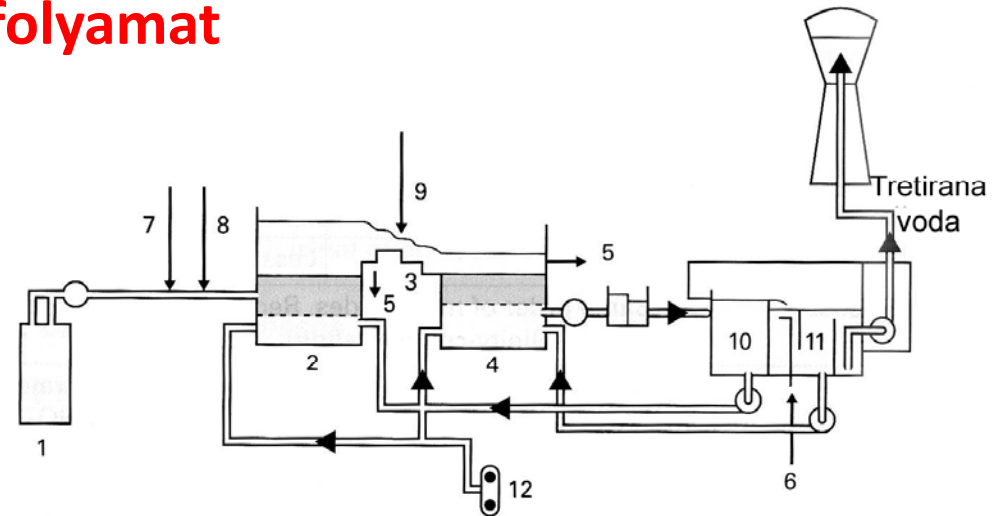
- izbor organskog jedinjenja utiče na količinu nastale biomase,
- baziran je na ekonomičnosti (metanol je najjeftiniji)
- višak biomase nakon obrade može se mešati sa muljem nastalim obradom komunalnog otpada,
- mali uticaj na kalcijum-karbonatni bilans vode,
- temperaturno senzitivnan proces (ispod 7-8°C),
- ovaj proces je osetljiv na prisustvo rastvorenog O_2 u sirovoj vodi,
- inicijacija procesa traje oko mesec dana.



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Primer NITRAZUR procesa Példa NITRAZUR folyamat

1-sirova voda, 2-Nitrazur biološki reaktor, 3-kaskadna aeracija, 4-GAC filteri, 5-izlaz vode za pranje, 6-dezinfekciono sredstvo, 7-fosforni reagens, 8-reagens sa organskim azotom, 9-koagulant ($FeCl_3$), 10-tank za nechlorovanu tretiranu vodu, 11-tank za hlorovanu vodu, 12-vazduh za pranje (Degremont 2007)



- **uklanjanje i nitrata i amonijaka iz podzemne vode (talajvízből ammónia és nitrát eltávolítása)**
- kapacitet 400 m³/h
- dva reaktora sa fiksnom ispunom u seriji:
 - **anoksični filter** gde se nitrat uklanja pri brzini filtracije od 10 m/h, I
 - **aerobni dvoslojni pakovani filter sa aktivnim ugljem i peskom**, gde se voda polira pre dalje dezinfekcije ozonizacijom.
- koncentracija nitrata opada od 9-15 do 3-4 mg N/l, pri korištenom odnosu etanol : azot od 1 : 2.

Kikinda, 23.02.2012.

Membranski bioreaktori - MBR

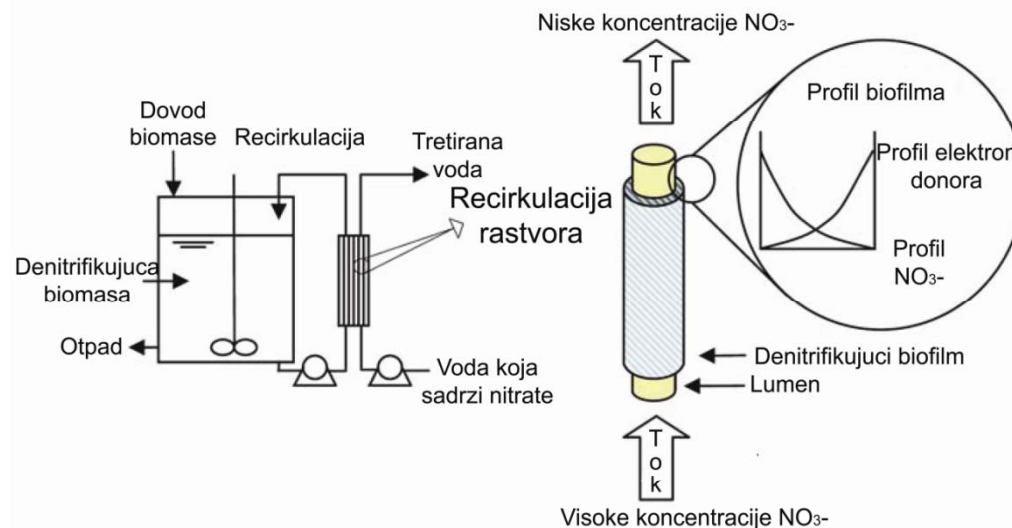
Membrános bioreaktorok

- Direktan kontakt između biomase i vode kod biološke denitrifikacije predstavlja potencijalni izvor kontaminacije vode za piće.
- inovativni biološki sistem - kombinacija bioloških procesa sa membranskom tehnologijom u obliku membranskog bioreaktora - **kompletno zadržavanje biomase uz pomoć membrane (a biomassza komplett fenntartása membrán segítségével)**
- Umesto odvajanja nakon biološkog procesa, na ovaj način je kontakt biomase i vode u potpunosti izbegnut i rizik od kontaminacije značajno smanjen.

Ekstraktivni membranski bioreaktor

Extraktív membrános bioreaktor

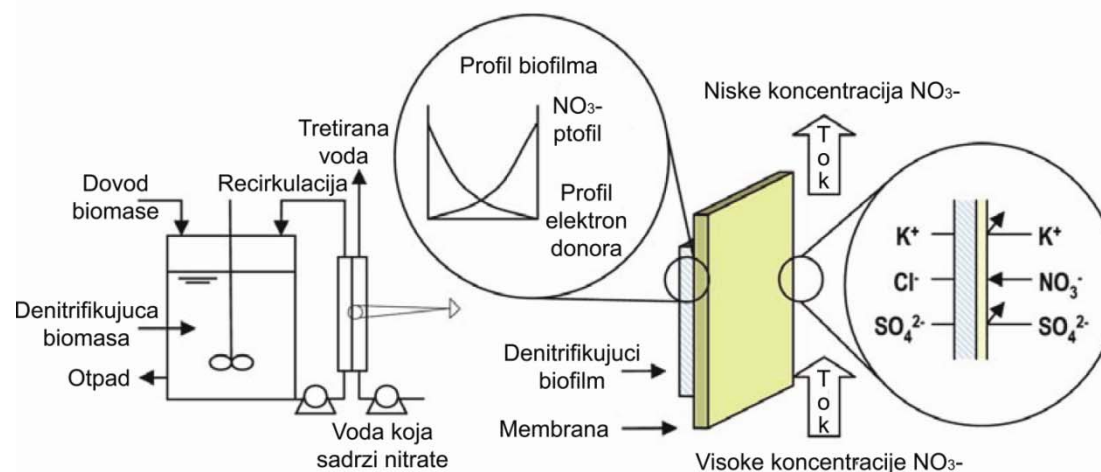
- Nitrati se ekstrahuju iz sirove vode molekulskom difuzijom preko fizičke barijere u rastvor koji sadrži denitrifikujuću biomasu.



Membranski bioreaktor sa jonskom-izmenom

Ioncserélős membrános bioreaktor

- identičan ekstraktivnom membranskom procesu - mikroporozna membranska tehnologija zamenjena sa gustom jono-izmenjivačkom membranom.

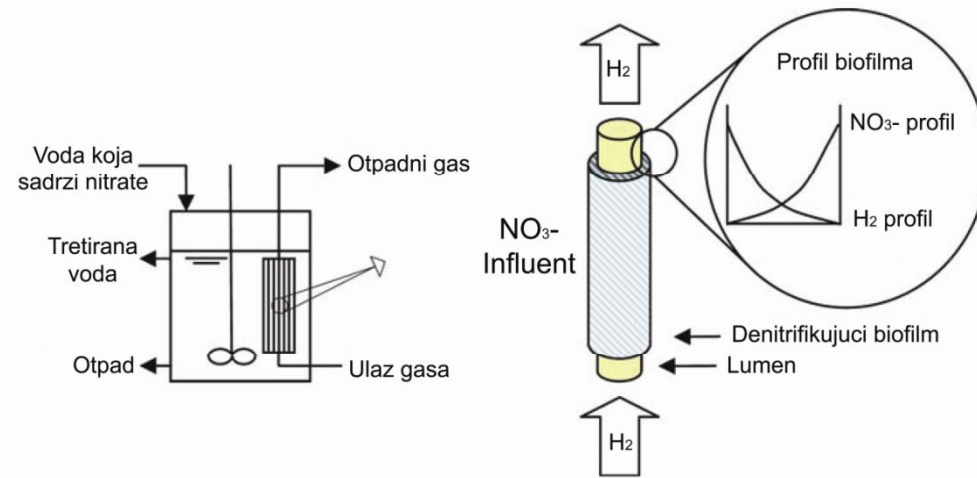




Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

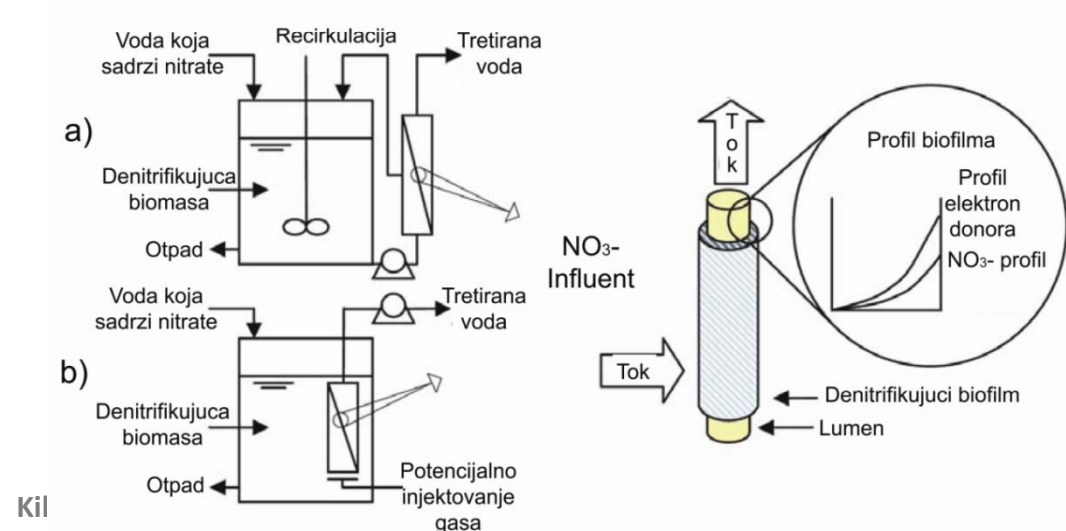
Membranski bioreaktor sa transferom gasa Gáztranszferes membrános bioreaktor

- obično koriste gas permeabilna šuplja vlakna, za dovođenje vodonikovog gasa do lumena denitrifikujućih bakterija koje rastu na spoljnoj strani membrane.



Membranski bioreaktori pod pritiskom Nyomás alatti membrános bioreaktor

- dok se odvija ekstrakcija permeata denitrifikujuća biomasa se akumulira na površini u obliku filterskog kolača omogućujući dalju denitrifikaciju
- Proces se uglavnom oslanja na suspendovanu denitrifikujuću biomasu, a retko kada na razvoj biofilma u sistemu.

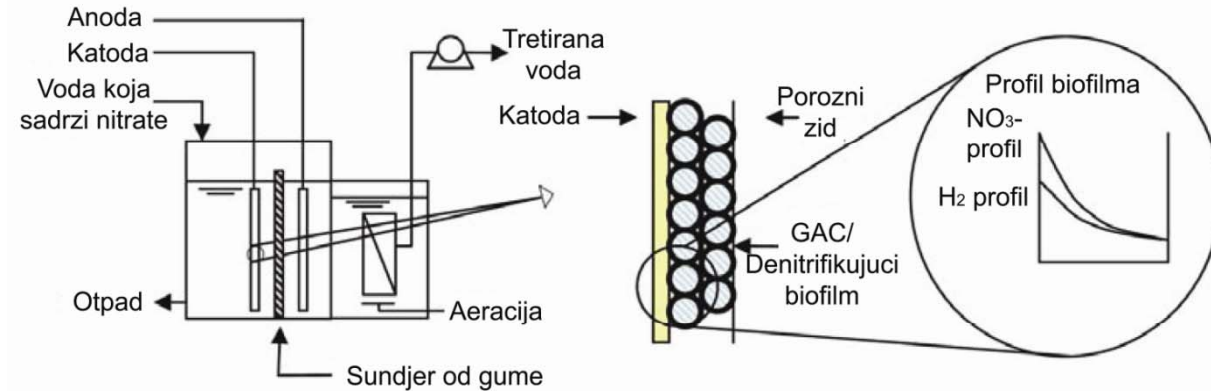




Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Elektrodni biofilm reaktor

Elektródos biofilm reaktor



- H_2 produkuje se elektrolitički *in situ* za obezbeđivanje rasta biofilma na katodi.
- granulisani aktivni uglj gust je pakovan na površini katode i
- primenjena je potapajuća membranska tehnologija u posebnom reaktoru.

Membranski reaktori pod pritiskom i sa transferom gasa

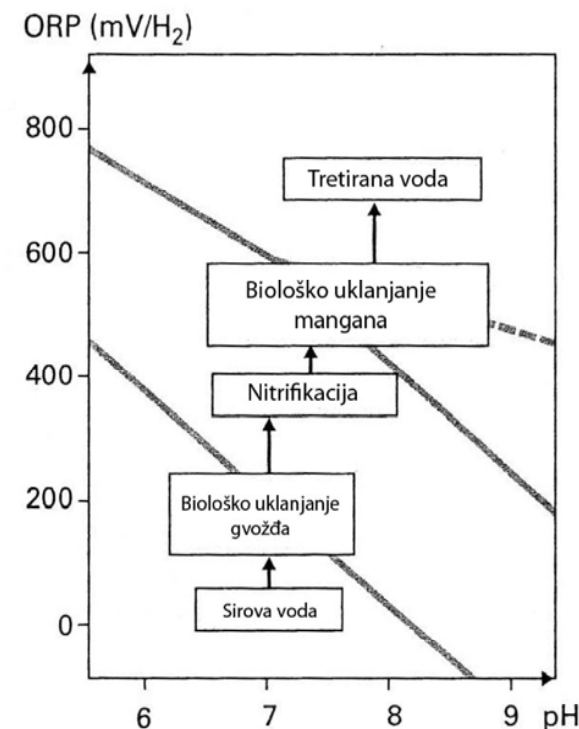
Membrános reaktor nyomás alatt és gáztranszferrel

- 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

Biološki tretman vode koja sadrži NH_4^+ , Fe i/ili Mn

Biológiai kezelés azon vizek esetén melyek tartalmazzanak NH_4^+ , Fe és/vagy Mn

- Redosled tretmana je prikazan dijagramom stabilnosti - **kezelési sorrend**
- Fe može biti uklonjeno biološkim putem bez nitrifikacije
- radni uslovi za biološko uklanjanje gvožđa su obrnuti od onih za nitrifikaciju :
 - velika brzina,
 - kratko kontaktno vreme,
 - ograničeni sadržaj rastvorenog kiseonika
- biološko uklanjanje Fe se često mora odvijati kasnije, računato na osnovu sadržaja NH_4^+ koji se mora ukloniti i temperature vode
- biološko uklanjanje Mn može se odvijati u istom reaktoru, samo ako se proces nitrifikacije završi pre ispuštanja tretirane vode



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

Kikinda

- **Alacsony NH_4^+ , Fe és Mn tartalom:**
 - » Fe fizikai -kémiai eltávolítása
 - » Nitrifikálás és az Mn biológiai eltávolítása ugyanazon szűrőn;
- **Átlagos vagy magas Fe tartalom és alacsony Mn, $\text{NH}_4^+ < 1,5 \text{ mg/l}$ tartalom :**
 - » Az Fe biológiai eltávolítása intenzív aerálással és
 - » Homok vagy nitrifikációs szűrők az NH_4^+ pontos mennyisége és vízhőmérséklet szerint;
- **Átlagos vagy magas Fe és Mn, $\text{NH}_4^+ > 1,5 \text{ mg/l}$ tartalom:**
 - » Biológiai Fe eltávolítás;
 - » Nitrazur N-os nitrifikáció;
 - » Befejező szűrés mikor is a nitrifikálás és Mn eltávolítás egyidőben zajlik a biológia folyamattal

Tipično uklanjanje Fe, Mn i NH_4^+ iz vode u većim i velikim vodovodima u našoj zemlji

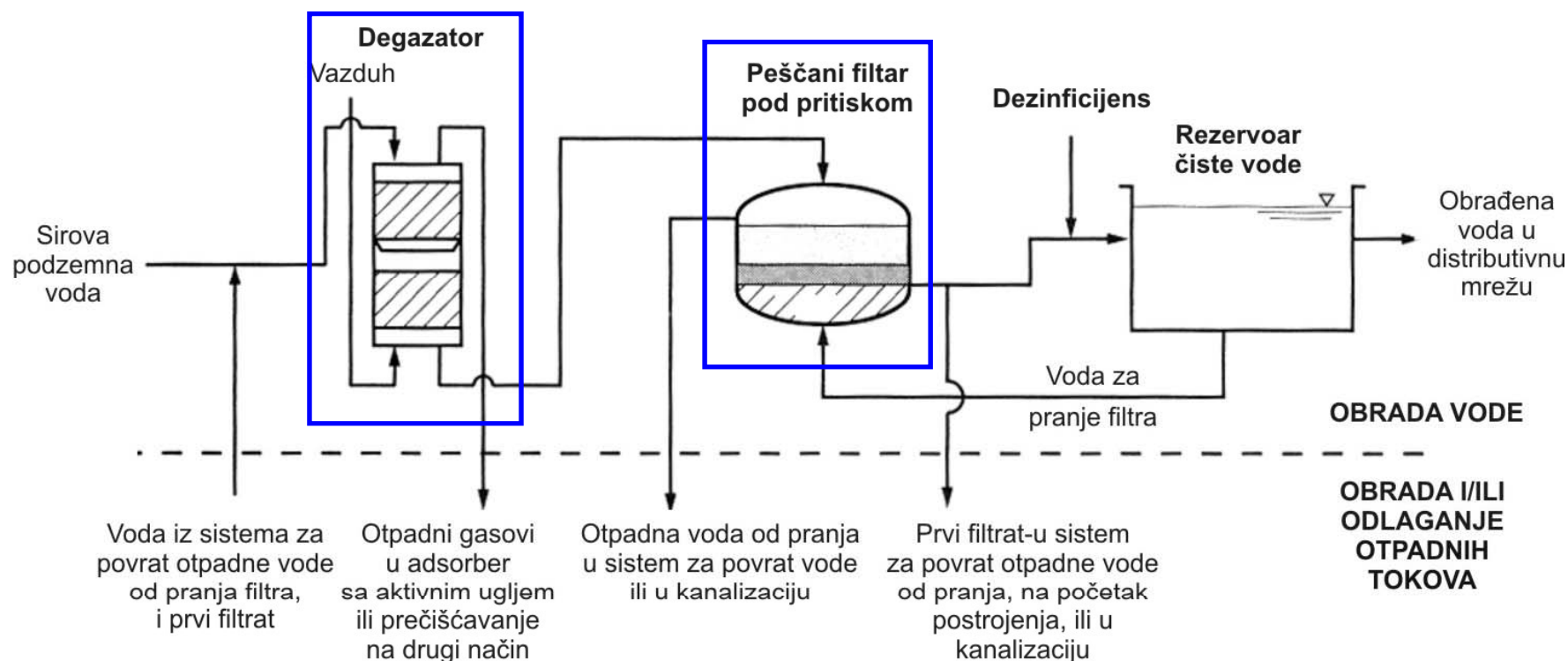
Tipikus Fe, Mn és NH_4^+ eltávolítása vízből az országunk nagy és legnagyobb vízellátó rendszereinél

- (1) fontanska aeracija
- (2) retencija 1-2 sata, taloženje ferihidroksida
- (3) peščani filtri – uklanjanje preostalog Fe, katalitička oksidacija Mn na manganizovanom pesku, uklanjanje amonijaka nitrifikacijom u nitrat
- završno uklanjanje hlorisanjem preko prevojne tačke ili samo hlorisanjem

- (1) szökőkutas aeráció
- (2) retenció 1-2 óra feri-hidroxid csapadék képzés
- (3) homoszűrők– a még megmaradt Fe eltávolítása, az Mn katalitikus oxidálása manganizált homokon, ammónia eltávolítás nitrifikációval nitráttá
- befejező eltávolítás klórozással törésponton keresztül, vagy csak klórozással.

Tipična uklanjanje gasova, Fe, Mn i NH_4^+ iz vode - postrojenja srednjih i malih kapaciteta

Tipikus gáz, Fe, Mn és NH_4^+ eltávolítás vízből – közepes és kiskapacitású rendszerek





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Hvala na pažnji!
Köszönöm a figyelmet!

Dobri susedi
zajedno stvaraju
budućnost



Kikinda, 23.02.2012.