

Wpłynęło 03.06.2015 r.
Zrecenzowano 21.08.2015 r.
Zaakceptowano 10.09.2015 r.

A – koncepcja
B – zestawienie danych
C – analizy statystyczne
D – interpretacja wyników
E – przygotowanie maszynopisu
F – przegląd literatury

Zastosowanie klinoptylolitu w procesie samooczyszczania wód małych zbiorników wodnych

Beata BRZYCHCZYK^{ABDEF}, **Stanisław FAMIELEC**^{BF},
Mateusz MALINOWSKI^{BDEF}, **Jacek SALAMON**^{BDEF}

*Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Wydział Inżynierii
Rolniczej i Informatyki*

Do cytowania For citation: Brzychczyk B., Famielec S., Malinowski M., Salamon J. 2015. Zastosowanie klinoptylolitu w procesie samooczyszczania wód małych zbiorników wodnych. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. Z. 3(89) s. 71–82.

Streszczenie

Eutrofizacja antropogeniczna stanowi największe zagrożenie dla wód powierzchniowych zarówno w Polsce, w Europie, jak i na całym świecie. W obliczu groźby utraty gospodarczych i biosferycznych funkcji ekosystemów wodnych podjęto działania w poszukiwaniu efektywnych rozwiązań, zmniejszających zawartość substancji biogenych w wodach powierzchniowych, w celu zahamowania procesów eutrofizacji. Świadomość ogromnej i niedocenianej roli małych cieków i małych zbiorników w obszarach wiejskich oraz ich funkcji przyrodniczej stanowiły przyczynek do podjęcia badań nad zastosowaniem układów filtracji z użyciem zeolitów naturalnych do poprawy parametrów biochemicznych tych wód. Biorąc pod uwagę rozwój technik adsorpcyjnych, prowadzone analizy skierowano na minerały porowate, do których należą zeolity naturalne. Analizy przeprowadzono w reaktorze zatopionym z utwardzoną biomasa z zastosowaniem zeolitu naturalnego – klinoptylolitu, wykorzystując wodę modelowego zbiornika zasiedlonego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że klinoptylolit można zastosować jako materiał złoża w procesie usuwania związków azotowych, w celu przywracania procesów samooczyszczania wodom powierzchniowym.

Słowa kluczowe: zeolity, klinoptylolit, eutrofizacja, samooczyszczanie, reaktor zatopiony z utwardzoną biomasa

Wstęp

Woda jest zasobem o ograniczonym zakresie odnawialności. Stanowi podstawę życia oraz podstawę każdej produkcji – od przemysłowej do rolno-spożywczej. W produkcji rolniczej szczególne znaczenie mają drobne ciekły oraz małe zbiorniki wodne, które charakteryzują się dużym zróżnicowaniem i zmiennością. Są to wody słabo poznane i nieujęte systematycznym monitoringiem. Wszystkie niekorzystne, pośrednie i bezpośrednio zmiany właściwości uniemożliwiają lub znacząco ograni-

czają wykorzystanie jej do celów bytowo-gospodarczych. Konsekwencją zanieczyszczenia wód jest utrata różnorodności biologicznej, której odtwarzanie jest bardzo kosztowne, jeśli w ogóle możliwe. Małe i nierównomierne zasoby wodne znacznie zanieczyszczone oraz postępująca degradacja gleb coraz częściej stanowią czynniki uniemożliwiające produkcję rolną na wysokim poziomie.

Procesy samooczyszczania wód są zjawiskami fizyczno-biochemicznymi i charakteryzują się różną intensywnością dla wód stojących i płynących. Polegają na zjawisku sedymentacji zawieszin oraz mineralizacji związków organicznych, a następnie pobraniu materiału przez rośliny i wbudowaniu go w strukturę własnego organizmu. Zdolność modyfikowania środowiska wodnego przez organizmy żywe ma zasadnicze znaczenie dla procesu samooczyszczania się wód. W wyniku nadmiaru wprowadzonego ładunku organicznego woda traci swoje zdolności samooczyszczania i podlega procesom eutrofizacji. Dyrektywa azotanowa Unii Europejskiej definiuje eutrofizację jako wzbogacenie wody związkami azotu, powodujące przyspieszony wzrost glonów i wyższych form życia roślinnego i w wyniku tego niepożądane zaburzenie równowagi organizmów obecnych w wodzie oraz niekorzystne zmiany jakości danej wody [Dyrektywa 91/676/EWG]. Kodeks dobrej praktyki rolniczej [DUER i in. 2004] wraz z dyrektywą azotanową stanowią zbiór praktyk i wytycznych w zakresie ochrony wód zarówno powierzchniowych, jak i podziemnych. Wdrożenie powyższych zasad ma na celu zmniejszenie obciążenia wód azotanami pochodzącymi ze źródeł rolniczych oraz zapobieganie dalszemu zanieczyszczeniu, czego następstwem jest postępująca eutrofizacja, przyrost biomasy roślinnej, spływanie zbiorników wodnych, zarastanie brzegów cieków wodnych, a następnie ich zanikanie. Jednym z głównych powodów eutrofizacji wód jest przedostawanie się do nich nieoczyszczonych ścieków z przemysłu rolno-spożywczego i hodowli zwierzęcej oraz powszechnie stosowanych nawozów. Ścieki bogate w związki azotowe, fosforowe i potasowe prowadzą do zachwiania równowagi środowiska wodnego i zwiększenia jego żyzności, a następnie do utraty zdolności do samooczyszczania. Duża intensyfikacja wzrostu organizmów tlenowych, rozwój populacji glonów i sinic wydzielających substancje toksyczne obniża parametry jakościowe wód powierzchniowych. Deficyt tlenowy (powodowany wzrostem organizmów o jego dużym zapotrzebowaniu) hamuje rozkład tlenowy materii organicznej, w wyniku czego zwiększa się masa osadów dennych. Ponadto ze środowiska wodnego eliminowane są organizmy wrażliwe na brak tlenu, następuje zagniwanie i procesy beztlenowe [DOJLIDO 1995; LAMPERT i in. 2001; WAJNER 2012].

Poszukiwania skutecznych sposobów spowolnienia procesów eutrofizacji oraz ochrony przed jej negatywnymi konsekwencjami stanowią poważne wyzwanie w inżynierii środowiska. Obserwowany w ostatnich trzydziestu latach wzrost zastosowania technik adsorpcyjnych w przemyśle chemicznym, ochronie środowiska naturalnego oraz innych dziedzinach wynika z przyspieszonego rozwoju metod pozyskiwania, syntezy i modyfikacji materiałów porowatych. Mimo tak dynamicznego rozwoju techniki nadal wysoką pozycję wśród adsorbentów najnowszej generacji zajmują naturalne zeolity [CICISZWILI i in. 1990]. Zeolity stanowią naturalny i tani materiał powszechnie stosowany w inżynierii i ochronie środowiska. Charakteryzują się wysoką efektywnością pracy oraz wybiórczą jonoselektywnością. Jako sorbenty dają możliwość wielokrotnej regeneracji.

Zeolity są to glinokrzemiany o budowie szkieletowej. Cechą charakterystyczną ich budowy jest struktura utworzona z tetraedrów tlenowych (SiO_4 i AlO_4), wewnątrz których znajduje się centralnie umieszczony atom krzemu lub glinu. Tetraedry tworzą w przestrzeni system regularnych, wolnych kanałów, w których mieszczą się cząsteczki wody oraz kationy jedno- i dwuwartościowe [CICISZWILI i in. 1990; KURZYDŁOWSKI, LEWANDOWSKA 2010]. Geometria i średnica kanałów może być regulowana w szerokim zakresie przez ich obróbkę fizyczną i/lub chemiczną [NARKIEWICZ-MICHAŁEK 2006]. Tufy zeolitowe to skały pośrednie zawierające w swym składzie czysty zeolit, znajdujący się między skałami magmowymi oraz skałami osadowymi [CICISZWILI i in. 1990; RODZINKA i in. 2014]

Najbardziej rozpowszechnionym i tworzącym największe zasoby wśród zeolitów jest klinoptylolit. Mineral ten należy do grupy heulandytu o ogólnym wzorze chemicznym: $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ [BARRER 1978]. Występuje w USA (Arizona, Nevada, Altoona, Washington, Oregon, Kalifornia), Syrii, Austrii, Bułgarii, Kanadzie, Niemczech, Szwajcarii, Włoszech, Japonii, Nowej Zelandii, Indiach. W Polsce rozległe pokłady itów zasobnych w klinoptylolit rozpoznano na Dolnym Śląsku i we wschodniej części fliszowych Karpat [ANIELAK i in. 2000; BARRER 1978]. Stosunek Si/Al dla klinoptylolitu jest większy od 4, co powoduje że charakteryzuje się on wysoką stabilnością termiczną struktury w temperaturze powyżej 750°C . Klinoptylolit zawiera kationy wymienne: wapń, sód i potas, rzadziej stront oraz bar [CICISZWILI i in. 1990], dzięki którym możliwa jest wymiana jonowa, będąca podstawą wielu procesów, od oczyszczania gazów, wzbogacania powietrza w tlen, dezaktywacji ścieków promieniotwórczych, po uzdatnianie wody do picia lub celów technicznych czy oczyszczanie ścieków. Pojemność zeolitów i selektywność wymiany zależy od topologii szkieletu, rozmiarów i ładunków jonów, stężenia elektrolitu w środowisku zewnętrznym, temperatury oraz od charakteru środowiska zewnętrznego [CICISZWILI i in. 1990].

Ważną cechą klinoptylolitu, która zdecydowała o jego wykorzystaniu, jest wysoka selektywność względem jednowartościowych jonów amonowych NH_4^+ zachodząca w całym zakresie stężeń. Klinoptylolit jest trwały w środowisku kwasowym, wykazuje selektywność wobec wielu jonów, układającą się w szereg: $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ [CICISZWILI i in. 1990]. Z uwagi na powyższą selektywność możliwe jest wykorzystanie tego minerału do ekstrakcji amoniaku i związków azotowych z ód powierzchniowych.

Drugim ważnym parametrem, wpływającym na stopień redukcji związków azotowych z wody, jest pH wody. W środowisku zasadowym znaczna część rozpuszczonego amoniaku znajduje się w postaci niezdysoncjowanej, co silnie obniża efektywność ekstrakcji jonów amonowych. Ekstrakcja azotu amonowego zeolitem zachodzi albo przez wymianę z kationami wymienniczą jonowego, albo wskutek adsorpcji w porach szkieletu glinokrzemianowego. Proces wymiany jonowej zachodzi zwłaszcza w tych przypadkach, kiedy stężenie NH_4^+ w stosunku do ogólnej liczby jonów jest równe lub mniejsze od stężenia kationów wymiennych zeolitu. Ze wzrostem stężenia NH_4^+ zaczyna przeważać proces pochłaniania adsorpcyjnego. Adsorpcja jonów z roztworów kwaśnych nie jest całkowita, przebiega w drodze wymiany jonowej, w związku z tym jest odwracalna. Oznacza to, że materiał złoża można łatwo regenerować. Adsorpcja jonów z roztworów obojętnych i alkalicznych jest całkowita, zachodzi w drodze powierzchniowego strącania i hydrolizy i jest procesem nieodwracalnym.

Podwyższenie temperatury roztworu wyjściowego podnosi efektywność procesu. W takim wypadku procesem dominującym jest dyfuzja, która determinuje szybkość wymiany, a jej efektywny współczynnik wzrasta wraz ze wzrostem temperatury [CICISZWILI i in. 1990].

Celem badań była laboratoryjna próba rozwiązania problemu przywracania zdolności samooczyszczania wód, poprzez zastosowanie modelowego reaktora zatopionego z utwierdzoną biomasą na złożu zeolitowym.

Materiał i metoda badań

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano ideę reaktora zatopionego z utwierdzoną biomasą. Celowość wykorzystania tego typu reaktorów analizowano w latach trzydziestych XX w. Badania te zostały porzucone wskutek zainteresowania metodą osadu czynnego. Idea reaktora z utwierdzoną biomasą pozwala, w zależności od rodzaju zastosowanego złoża, na osiedlenie się organizmów o długim czasie generacji [HARTMANN 1996]. Materiał złoża umożliwia swobodne namnażanie bakterii, które przekształcając chemicznie rozpuszczone w wodzie substancje wykorzystują je do rozwoju. Bakterie spośród wszystkich związków azotowych najchętniej wykorzystują azot w formie amonowej, gdyż właśnie w takiej formie podczas anabolizmu azot wbudowywany jest do połączeń organicznych [ROELS 1983]. Większość bakterii heterotroficznych, gdy zabraknie związków amonowych, wykorzystuje azotany. Skład populacyjny utworzonej biocenozy zależy od stężenia składników pokarmowych, rodzaju pokarmu w wodzie doprowadzonej do reaktora. W przypadku materiału złoża istotną rolę odgrywa zdolność adsorpcyjna oraz faza pracy złoża. Ponieważ zdolności selektywnego wylapywania związków wskutek adsorpcji powodują zabieranie z fazy ciekłej substancji wykorzystywanych przez mikroorganizmy, może się zdarzyć, że substancji tych zabraknie mikroorganizmom. Wyczerpany materiał złoża w następnym etapie (w wyniku konkurencyjnej adsorpcji innych związków lub malejących stężeń fazy ciekłej), może ponownie oddawać zaadsorbowane wcześniej składniki pokarmowe, podtrzymując procesy życiowe błony biologicznej [GIMBEL i in. 2008; SKŁODOWSKI i in. 2013], np. do czasu napływu świeżego pokarmu.

Modelem wykorzystanym w badaniach był reaktor zatopiony ze złożem z zasiedloną biomasą. W skład budowy reaktora wchodził: układ pompowy zabezpieczony filtrem mechanicznym części stałych oraz termostat utrzymujący stałą temperaturę złoża i wody dopływającej ze zbiornika (temperatura procesu ma istotny wpływ na tempo wpracowywania błony biologicznej, a tym samym na szybkość rozkładu związków biogennych). Wypełnienie reaktora stanowiło dwuwarstwowe złożo zeolitowe. Każda warstwa materiału znajdowała się w koszu z tworzywa sztucznego. Pierwszą warstwę złoża o wysokości 20 mm stanowiła frakcja gruboziarnista zeolitu. Średnia średnica ziarna warstwy gruboziarnistej wynosiła 10 mm. Masa suchego złoża gruboziarnistego wynosiła 554 g. Drugą warstwę o wysokości 20 mm stanowiła frakcja średnioziarnista zeolitu. Średnia średnica ziarna drugiej warstwy wynosiła 6 mm, o masie suchego złoża, wynoszącej 550 g. Odległość warstw między sobą wynosiła 75 mm. Przed pierwszym użyciem materiał złoża nie był regenerowany termicznie. Skład mineralogiczny zastosowanego materiału złoża, jakim był tuf klinoptylolitytowy, pokazano w tabeli 1. Minerale zawierał 68–74% SiO_2 oraz 10–13% Al_2O_3 , co stanowi

Tabela 1. Skład mineralogiczny materiału złoża

Table 1. Mineralogical composition of the bed material

Nazwa Name	Udział [%] Percentage [%]
Klinoptylolit Clinoptilolite	45–60
Mordenit Mordenite	0–3
Kwarc Quartz	10–15
Montmorillonit Montmorillonite	6–8
Il Loam	4–7
Szkło wulkaniczne Volcanic glass	8–10
Popiół Ash	2–4

Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

istotną informację o wytrzymałości termicznej i wyborze metody regeneracji do powtórnego zastosowania złoża po przepracowaniu. Własności fizyczne materiału złoża reaktora zatopionego zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości fizyczne zastosowanego materiału złoża

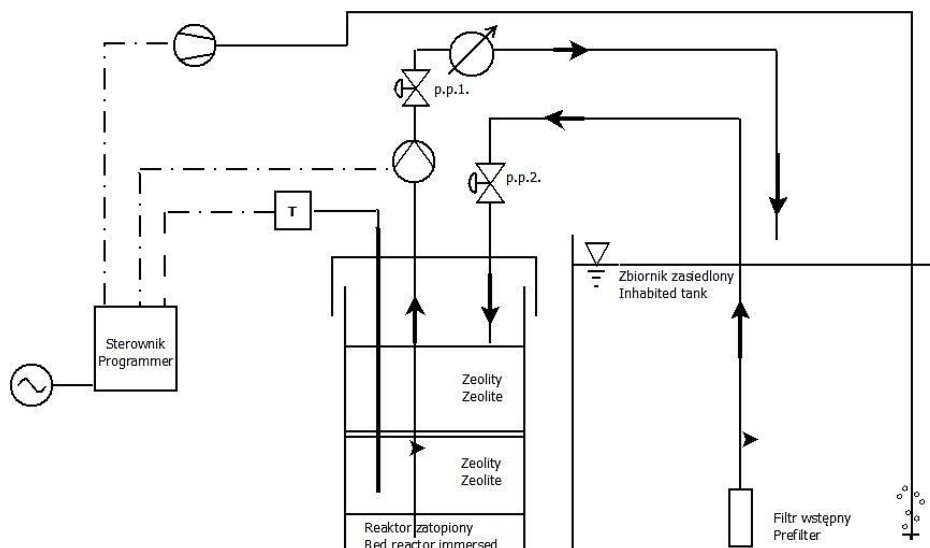
Table 2. Physical properties of the applied bed material

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Wartość Value
Gęstość Density	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,2–2,4
Gęstość nasypowa Bulk density	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,9
Powierzchnia właściwa The specific surface area	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	10–15
Rozmiar porów Pore size	nm	0,79–0,35
Twardość wg skali Mohsa Hardness acc. to Mohs scale	–	3–4

Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Temperatura zachodzących procesów w reaktorze wynosiła 27°C, pH środowiska reaktora oraz wody zrzucanej do zbiornika oscylowały w granicach 8. Zbiornik wodny poddawany był dwunastogodzinnej aeracji w fazie świetlnej, ponieważ proces nityfikacji jest limitowany stężeniem tlenu. Utlenienie 1 mg jonu amonowego do azotanu (III) wymaga 2,7 mg tlenu, a do azotanu (V) aż 3,6 mg [GIMBEL i in. 2008]. Uproszczony schemat układu reaktora zatopionego z utwierdzoną biomasą przedstawiono na rysunku 1.

Złoże zeolitowe pracowało w układzie cyklicznym. Proces napełniania komory reaktora dławiał zawór pulsatora, dzięki temu czas kontaktu wody ze złożem zeolitym oraz złożem biologicznym został wydłużony. Dodatkowo w fazie opróżniania następowało natlenienie błony biologicznej za pomocą wężyka, którym powietrze dostawało się do złoża. Próbkę wody pobierano w punktach pomiarowych oznaczonych na schemacie p.p.1 (woda wychodząca po procesie podczyszczania) oraz p.p.2 (woda surowa). Pomiaru wykazanych parametrów wody dokonano metodą kolorymetryczną, stosując wysokiej jakości testy środowiskowe VISOCOLOR®ECO przeznaczone do oznaczania parametrów wody do picia, wód powierzchniowych i ścieków. W metodzie kolorymetrycznej wykorzystuje się zmianę barwy roztworu i porównuje ze skalą barw za pomocą komparatora, odczytując wartość stężenia badanego parametru.



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 1. Schemat układu instalacji; p.p.1 = woda wychodząca po procesie podczyszczania, p.p.2 = woda surowa

Fig. 1. The test installation scheme; p.p.1 = outgoing water after the cleaning process; p.p.2 = raw water

Testy użyte do badań oraz zakres i oznaczane parametry zestawiono w tabeli 3. Badania przeprowadzano w cyklach 2–3-miesięcznych. Z uwagi na brak zmian wywołanych stabilizacją parametrów zbiornika i złoża reaktora, badania przerywano.

Tabela 3. Zestawienie użytych testów środowiskowych

Table 3. Environmental tests used in the research

Nazwa testu Test name	Zakres Measuring range	Oznaczany parametr Designated parameter
VISOCOLOR@ECO pH	4–9	pH
VISOCOLOR@ECO Amoniak 3 VISOCOLOR@ECO Ammonia 3	0,2–3,0 mg·dm ⁻³ NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
VISOCOLOR@ECO Azotany VISOCOLOR@ECO Nitrates	0–120 mg·dm ⁻³ NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
VISOCOLOR@ECO Azotyny VISOCOLOR@ECO Nitrites	0,02–0,5 mg·dm ⁻³ NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻

Źródło: opracowanie własne na podstawie: ALCHEM [2015].

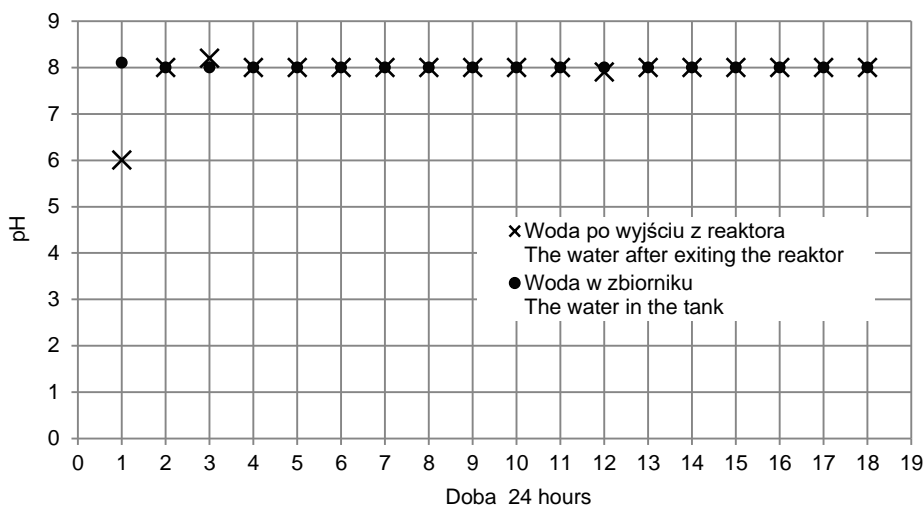
Source: own elaboration based on ALCHEM [2015].

Wyniki badań

Zastosowanie klinoptylolitu jako złoża filtracyjnego zapoczątkowało proces wpracowania błony biologicznej w materiał złoża. Silnie rozbudowana powierzchnia stworzyła bakteriom bardzo dogodne warunki zasiedlania. Dojrzałe i rozwinięte kolonie bakterii wspomagały proces ekstrakcji związków amonowych, przekształcając jony amonowe (bakterie z grupy Nitrosomonas) w azotany(III), następnie (bakterie z grupy

Nitrobacter) w azotany(V). Podczas dojrzewania błony biologicznej ilość amoniaku w badanym modelu, w początkowej fazie, wzrastała do pewnego momentu, po czym nagle zaczynała maleć w związku z rozpoczęciem pracy bakterii produkujących azotany(III). W kolejnym etapie nastąpił rozwój bakterii produkujących azotany(V), które nie pojawiają się, jeśli w środowisku nie ma wystarczającej ilości pokarmu (azotanów(III)). Dlatego początkowo poziom azotanów(III) gwałtownie narasta z przetwarzanego amoniaku zawartego w wodzie. Dalszy wzrost zawartości azotanów(III) postępuje liniowo, a dopływający amoniak przetwarzany jest in situ. Pojawienie się bakterii wytwarzających azotany(V) powoduje zmniejszenie ilości azotanów(III), i zwiększenie ilości azotanów(V). W porównaniu z innymi bakteriami bakterie denitryfikacyjne rozwijają się powoli. W optymalnych warunkach potrzebują ok. 15 h na podwojenie swojej liczebności [GIMBEL i in. 2008].

Uśrednione wartości z kilku serii pomiarowych dla okresów 18–20-dniowych przedstawiono na rysunkach 2–5. Po przeprowadzeniu analizy pH nie zaobserwowano w trakcie trwania eksperymentów znacznych wahań lub zmian pH środowiska wodnego zbiornika i wody opuszczającej reaktor (rys. 2). Poziom jonów wodorowych i wodorotlenowych, zarówno w zbiorniku, jak i w reaktorze, po dwóch dniach uległ stabilizacji na poziomie 8.

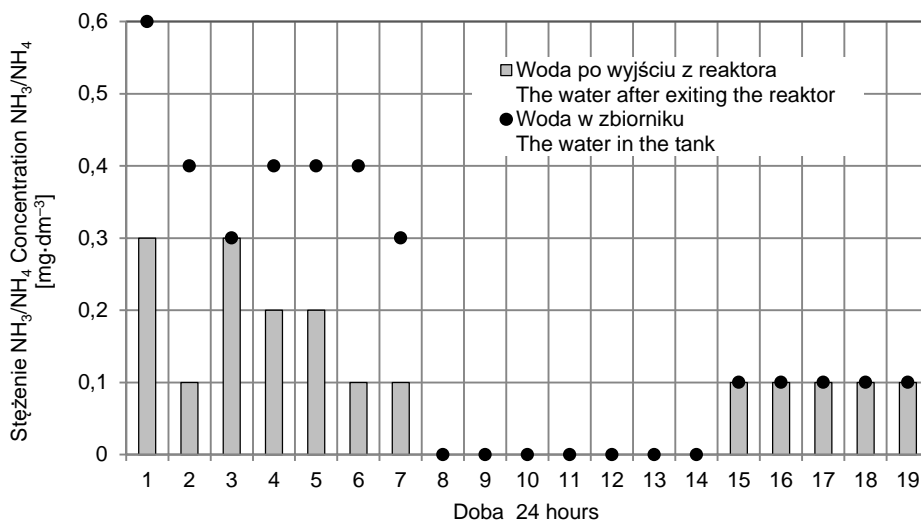


Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 2. Charakterystyka pracy złoża zeolitowego i parametrów wody po procesie podczyszczania w reaktorze zatopionym względem parametru pH

Fig. 2. The operating characteristics of the zeolite bed material and water parameters after pre-treatment process in the immersed reactor, with respect to pH

Pomiar stężenia jonów amonowych wykazał dynamiczne zmiany (rys. 3), uwidoczniając proces wpracowania i dojrzewania błony biologicznej (3–7 dni) w złożu reaktora. Za pomocą wykresu słupkowego pokazano stężenie jonów $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ w środowisku złoża klinoptylolitowego reaktora. Znacznikiem natomiast zobrazowano stężenie amoniaku dla wód zbiornika. Do szóstej doby w wodzie zbiornika monitorowano



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

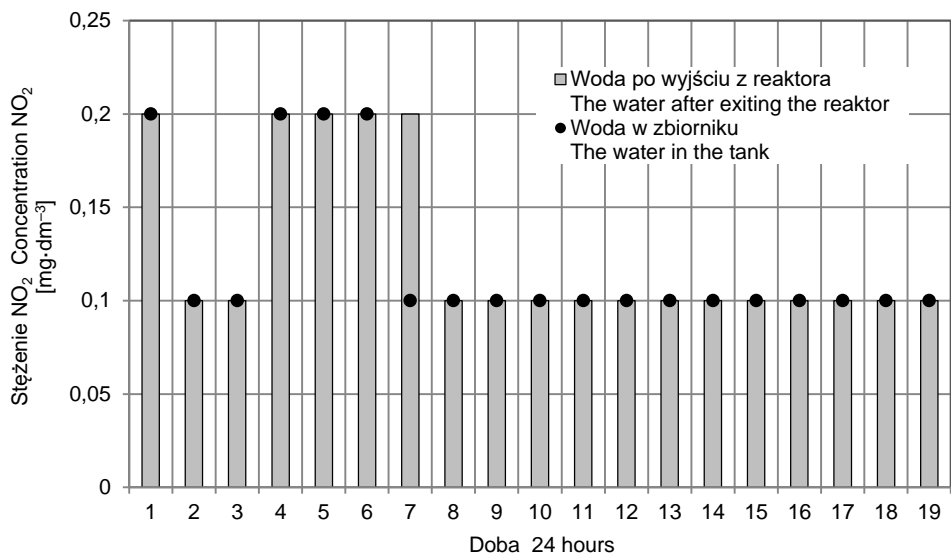
Rys. 3. Charakterystyka pracy złoża zeolitowego i parametrów wody po procesie podczyszczania w reaktorze zatopionym względem parametru $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

Fig. 3. The operating characteristics of the zeolite bed material and water parameters after the pre-treatment process in the immersed reactor, with respect to the $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ratio

stały poziom stężenia jonów amonowych $0,4\text{--}0,6\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, jego obniżenie do poziomu zerowego nastąpiło dopiero w ósmej dobie. W czternastej dobie miało miejsce przebicie złoża, będące wynikiem uwolnienia jonów zaadsorbowanych w początkowej fazie przez adsorbent pod wpływem obniżenia ich stężenia na dopływie. Proces stabilizacji stężenia jonów amonowych zbiornika nastąpił w czternastej dobie i nie przekroczył poziomu $0,1\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, utrzymując się przez kolejne trzy miesiące. Po upływie 90 dni, wobec braku zmian stężeń związków amonowych, proces badań przerwano.

Tworzenie biocenozy złoża potwierdziły również wykresy zmiany stężenia azotanów(III) (rys. 4) i azotanów(V) (rys. 5). Podobnie jak w przypadku jonów amonowych, poziom azotanów(III) wykazał zmienną wartość w pierwszych dobach. Obecne w środowisku jony amonowe zostały przetworzone w azotany(III), a następnie w azotany(V).

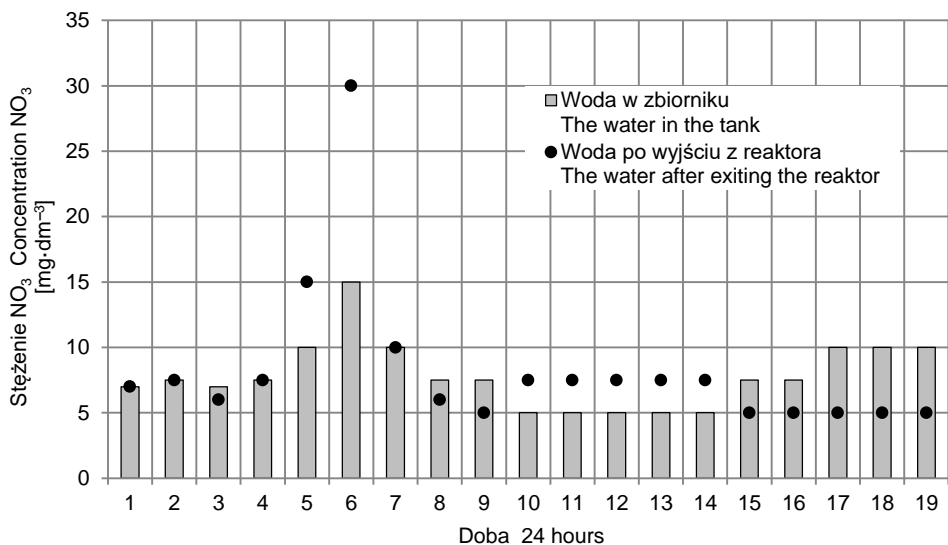
Zmniejszenie się zawartości azotanów(III) o 50% w wodzie zbiornika nastąpiło w ósmej dobie równocześnie z całkowitą redukcją związków amonowych. Stężenie azotanów(V) w szóstej dobie osiągnęło największą wartość, przekraczającą poziom stężenia azotanów(V) na dopływie ze zbiornika (rys. 5) co było związane z efektem synergii azotanów(V) pochodzących ze zbiornika oraz azotanów(V), wytworzonych przez błonę biologiczną. Stabilizacja procesów nityfikacyjnych, limitowana stężeniem amoniaku na dopływie, rozpoczęła się w siódmej dobie, podczas której osiągnięto równowagę przetwarzania azotanów(III) w azotany(V). Stabilizacja azotanów(III) w zbiorniku utrzymała stały poziom $5,0\text{--}7,5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 4. Charakterystyka pracy złoża zeolitowego i parametrów wody po procesie podczyszczania w reaktorze zatopionym względem parametru NO_2^-

Fig. 4. The operating characteristics of the zeolite bed material and water parameters after the pre-treatment process in the immersed reactor, with respect to NO_2^-



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 5. Charakterystyka pracy złoża zeolitowego i parametrów wody po procesie podczyszczania w reaktorze zatopionym względem parametru NO_3^-

Fig. 5. The operating characteristics of the zeolite bed material and water parameters after the pre-treatment process in the immersed reactor, with respect to NO_3^-

Po upływie trzeciego miesiąca materiał złoża reaktora regenerowano termicznie w celu ponownego wykorzystania. Klinoptylolit poddawano płukaniu wodą destylowaną, a następnie termicznej regeneracji w piecu laboratoryjnym w temperaturze 600°C przez 30 min.

Podsumowanie

Zastosowanie klinoptylolitu w reaktorze zatopionym stanowi alternatywne rozwiązanie w procesach oczyszczania wody. Naturalny zeolit ułatwia wpracowanie błony biologicznej w układzie złoża zatopionego w reaktorze o cyklicznym okresie eksploatacji, wpływając stabilizująco na poziom związków azotowych w zbiorniku wodnym. W wyniku zastosowania klinoptylolitu, w modelowym zbiorniku uzyskano małe stężenie związków azotowych, redukując ich zawartość maksymalnie o 50% w stosunku do warunków początkowych. Przywrócono równowagę biologiczną i wspomózono proces samooczyszczania wód zbiornika. Za zastosowaniem naturalnego klinoptylolitu do eliminacji związków amonowych z wód przemawia fakt, że chlorowanie wykorzystywane do usuwania w niskiej temperaturze azotu amonowego prowadzi do powstawania budzących wątpliwości organicznych związków chloropochodnych [GIMBEL i in. 2008].

Wielokrotna regeneracja materiału złoża nie zmieniła jego własności, materiał nadawał się do ponownego zastosowania.

Źródło finansowania badań: DS-3600/WIPiE/2015, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie.

Bibliografia

ANIŁAK A. M., PIASKOWSKI K. 2000. Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody oraz ścieków. *Ekologia i Technika*. Vol. VIII. Nr 2 s. 31–41.

ALCHEM 2015. Katalog produktów [online]. [Dostęp 08.03.2015] Dostępny w Internecie: http://www.alchem.pl/upload/katalog_alfachem_szklo_filtracja_26mb.pdf

BARRER R.M. 1978. Zeolites and clay minerale as sorbents and molecular Sievers. London. Academic Press. ISBN 0 12 079350 4 ss. 497.

CICISZWILI G.W., ANDRONIKASZWILI T.G., KIROW G.N., FILIZOWA Ł.D. 1990. Zeolity naturalne. Warszawa. WNT. ISBN 83-204-1283-8 ss. 279.

DOJLIDO J. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Białystok. Wydaw. Ekonomia i Środowisko. ISBN 83-85792-22-8 ss. 342.

DUER I., FOTYMA M., MADEJ A. 2004. Kodeks dobrej praktyki rolniczej 2004 [online]. Warszawa. MRiRW, MŚ. ISBN 83-88010-58-1 ss. 96. [Dostęp 08.03.2015]. Dostępny w Internecie: http://iung.pl/dpr/publikacje/kodeks_dobrej_praktyki_rolniczej.pdf

Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (91/676/EWG) [online]. [Dostęp 08.03.2015]. Dostępny w Internecie: http://iung.pl/dpr/publikacje/Dyrektywa_Azotanowa-Tekst.pdf

GIMBEL R. (red.), JEKEL M., LIEßFELD R. 2008. Podstawy i technologie uzdatniania wody. T. I. Bydgoszcz. PROJPRZEMKO. ISBN 978-83-922194-2-2 ss. 515.

HARTMANN L. 1996. Biologiczne oczyszczanie ścieków. Warszawa. Wydaw. Instalator Polski. ISBN 83-902636-4-5 ss. 271.

KURZYDŁOWSKI K., LEWANDOWSKA M. 2010. Nanomateriały inżynierskie, konstrukcyjne i funkcjonalne. Warszawa. PWN. ISBN/ISSN 978-83-01-16418-8 ss. 365.

LAMPERT W., SOMMER U. 2001. Ekologia wód śródlądowych. Wyd. 2. Warszawa. PWN. ISBN 978-83-01-13387-2 ss. 415.

NARKIEWICZ-MICHAŁEK J. 2006. Tajemnice zeolitów [online]. KBN. Chemia, Technologia Chemiczna oraz Inżynieria Procesowa i Ochrona Środowiska. Nr 9.1. Nauki Chemiczne. [Dostęp 09.03.2015]. Dostępny w Internecie: <http://kbn.icm.edu.pl/pub/kbn/eureka/0112/91e.html>

RODZINKA J., SKICA T., HADY J., LEŚNIEWSKA-GONTARZ M., WOJNAROWSKA-DYGOŃ A. 2014. Ekspertyza – Strategia tworzenia i rozwoju Transgranicznego Klastra Tufów Zeolitytowych [online]. Rzeszów. PL-BY-UA 2007–2013. [Dostęp 09.03.2015]. Dostępny w Internecie: <http://zeolity.wszia.edu.pl/wp-content/uploads/ekspertyza-strategia-tworzenia-i-rozwoju-klastra.pdf>

ROELS J.A. 1983. Energetics and kinetics in biotechnology. Amsterdam. Elsevier Biomedical Press. ISBN 0444804420 ss. 330.

WAJNER J. 2012. Życie i ewolucja biosfery. Wyd. 2. Warszawa. PWN. ISBN 978-83-01-14174-5 ss. 610.

SKŁODOWSKI M., MANKIEWICZ-BOCZEK J., WOJTAL-FRANKIEWICZ A., ZALEWSKI M., DAUDA AHMED S. 2013. Zmiany wybranych parametrów abiotycznych i biotycznych na tle obserwacji procesów samooczyszczania w sztucznym strumieniu [online]. Ogólnopolska Konferencja Naukowa – Funkcjonowanie, zagrożenia i ochrona drobnych zbiorników wodnych, Janów Lubelski 26–27 września 2013. Lublin WUP. [Dostęp 06.03.2015]. Dostępny w Internecie: http://www.hydrobiologia.up.lublin.pl/konf/pdf/drobne_zbiorniki_wodne_2013_abstrakty.pdf

Beata Brzychczyk, Stanisław Famielec, Mateusz Malinowski, Jacek Salamon

THE APPLICATION OF CLINOPTILOLITE IN THE PROCESS OF WATER SELF-PURIFICATION OF SMALL WATER RESERVOIRS

Summary

Anthropogenic eutrophication is the greatest threat to surface waters not only in Poland, but also in Europe and around the world. Facing the fact that economic and biospheric functions of aquatic ecosystems are inevitably endangered, measures have been taken to search for effective solutions of reducing the nutrients content in surface waters, which would inhibit the eutrophication processes. The awareness of the vast and underestimated role of small watercourses and reservoirs in rural areas and their natural functions, where a contribution to undertake research on the use of filtration systems using natural zeolites to improve the biochemical parameters of these waters. Taking into consideration the recent development of adsorption techniques the authors' attention was directed to analyzing porous minerals including natural zeolites, such as clinoptilolite. Tests were carried out using the immersed reactor system with biomass immobilized on the surface of clinoptilolite – a natural zeolite. Water used for the tests came from a model, biologically active reservoir. Chemical tests using the colorimetric method, revealed the concentration of nitrogen compounds in the water, allowing the authors to estimate the effective-

ness of nitrogen compounds extraction. Based on the conducted studies, it was found that clinoptilolite can be used as bed material in the process of removing nitrogen compounds, in order to restore self-purification capabilities of surface waters.

Key words: zeolites, clinoptilolite, eutrophication, self-cleaning, immersed reactor with immobilized biomass

Adres do korespondencji:

dr inż. Beata Brzychczyk

Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Instytut Inżynierii Rolniczej i Informatyki

Zakład Infrastruktury Technicznej i Ekoenergetyki

ul. Balicka 116 B/F5, 30-149 Kraków

tel. 12 662-46-75; e-mail: Beata.Brzychczyk@ur.krakow.pl