



Получена: 18.03.2018 г.

Приета: 22.10.2018 г.

## ОТСТРАНЯВАНЕ НА НИТРАТИ ОТ ПРИРОДНИ ВОДИ ЧРЕЗ БАВНА ФИЛТРАЦИЯ И ДЕНИТРИФИКАЦИЯ

Г. Димова<sup>1</sup>, С. Димитрова<sup>2</sup>, Р. Тонев<sup>3</sup>, С. Лазарова<sup>4</sup>, И. Ангелова<sup>5</sup>

*Ключови думи: природни води, нитрати, бавна филтрация, хетеротрофна дени-  
трификация*

### РЕЗЮМЕ

Изследвана е възможността за съвместно използване на процесите бавна филтрация и хетеротрофна денитрификация за отстраняване на нитрати от природни води, предназначени за питейно битови цели. Изследването е проведено в лабораторни колони, запълнени с различни филтърни пълнежи (натрошено отпадъчно стъкло, натрошена отпадъчна керамика и кварцов пясък), с ефективен диаметър на зърната ( $D_{ef}$ ) 0,5 mm и коефициент на нееднородност ( $K_d$ ) – 2. Като източник на въглерод е използван етанол.

В трите колони след 20-тия ден е постигнат ефект на снижение на общия азот ( $NO_3-N+NO_2-N$ ) над 98%, при средна скорост на филтрация 0,09 – 0,06 m/h и съотношение органичен въглерод към нитрати ( $TOC: NO_3^-$ ) – 0,4. При съотношение  $TOC: NO_3^- = 0,3$  ефектът на снижение на общия азот е над 90%, който също е напълно достатъчен за целите на пречистване на природни води, при условие на последваща дезинфекция на водата.

От трите филтърни пълнежа, филтърната среда от натрошено стъкло показва най-бавно нарастване на напорните загуби при еднакви други условия на експеримента.

<sup>1</sup> Галина Димова, доц. д-р инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на води”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: galinamdimo@gmail.com

<sup>2</sup> Соня Димитрова, доц. д-р. инж. хим., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: sonya.vel.dimitrova@gmail.com

<sup>3</sup> Радослав Тонев, инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: radoslaw\_tonew@abv.bg

<sup>4</sup> Светлана Лазарова, хим., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: ssvetlanalazarova@abv.bg

<sup>5</sup> Ирина Ангелова, гл. ас. д-р инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: irina\_ang@abv.bg

## 1. Въведение

### 1.1. Здравни рискове, свързани с наличието на нитрати в питейните води

Нитратите са здравно-значим качествен показател за води, предназначени за питейно-битови цели. Наличието на нитрати във високи концентрации може да доведе до развитието на заболяването водно-нитратна метхемоглобинемия<sup>1</sup>, като най-рисковата група са кърмачетата (до 3 месеца), бременните жени, малки деца с храносмилателни смущения и лица, претърпели хирургични интервенции на стомашно-чревния тракт. В райони с дефицит на йод и наличие на нитрати се наблюдава увеличаване на честотата на заболяемост от ендемичната гуша при подрастващите.

Световната здравна организация (СЗО) препоръчва концентрацията на нитрати в питейните води да не надвишава 50 mg/l [1]. Тази стойност е залегнала в Директива 98/83 ЕС относно качеството на питейните води, както и в Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели [2, 3]. Тази норма е възприета и в други държави извън ЕС.

### 1.2. Наличие на нитрати в питейната вода в България

Нитратите се срещат предимно в подземните водоизточници и са резултат от интензивно наторяване на селскостопанските земи. В България най-засегнати са областите Стара Загора, Велико Търново, Бургас Ямбол, Плевен, Шумен, Хасково, Варна, Ловеч, Разград, Добрич, Русе, Търговище, Пловдив, Враца и Сливен.

Данните от Националния Доклад за Състоянието на Околната Среда в България за 2015 г., изготвен от Изпълнителната Агенция по Околна Среда (ИАОС), могат да се обобщят в следното [4]:

- В 16 големи зони на водоснабдяване са регистрирани проби с наднормено съдържание на нитрати, като в 9 от тях се регистрират отклонения само при отделни анализи. В 7 зони отклоненията са с по-постоянен характер, като в 3 от тях (по една в областите Хасково, Стара Загора и Добрич) средната стойност от всички извършени анализи в съответната зона надвишава допустимата норма от 50 mg/l. Най-високата измерена стойност е 110 mg/l.
- В 337 малки зони на водоснабдяване (т.е. до 1000 m<sup>3</sup>/d или до 5000 жители) са регистрирани проби с наднормено съдържание, като в 188 от тях средната стойност от всички анализи за съответната зона през годината надвишава максимално допустимата концентрация 50 mg/l. Максималната измерена стойност е 409 mg/l (зона „Преславен“, област Стара Загора).
- В най-малките зони отклонения са регистрирани в 23 зони, като в 10 от тях средната стойност от всички анализи за съответната зона през годината, надвишава 50 mg/l. Максималната измерена стойност е 176 mg/l.

---

<sup>1</sup> Метхемоглобинемията е заболяване, при което се повишава количеството на метхемоглобина, (т.е. съдържанието на окислено желязо в еритроцитните кръвни клетки се увеличава), при което транспортната кислородна функция на еритроцитите е силно засегната и пациентът проявява признаци на интоксикация. При много високи нива на метхемоглобин може да се стигне до летален край.

Сравнение с аналогични данни от 2014 г. показва, че броят на големите водоснабдителни зони с регистрирани отклонения по показателя „нитрати“ се е увеличил с 3 (т.е. от 13 през 2014 г. на 16 през 2015 г.). Особено тревожно е увеличението на броя на малките водоснабдителни зони с регистрирани отклонения – от 274 през 2014 г. на 337 през 2015, като броят на зоните с постоянно отклонение е нараснал с 28 (т.е. от 160 през 2014 г. на 188 през 2015 г.).

Понастоящем в България няма изградена пречиствателна станция за питейни води, която да отстранява нитрати.

### 1.3. Технологии за отстраняване на нитрати от природни води за целите на питейно-битовото водоснабдяване

#### 1.3.1. Физико-химични технологии за отстраняване на нитрати

В табл. 1 е представен кратък анализ на най-често срещаните физико-химични процеси за отстраняване на нитрати от природни води.

**Таблица 1. Сравнение на наличните физико-химични технологии за отстраняване на нитрати от природни води [5]**

	<b>Йонен обмен</b>	<b>Обратна осмоза</b>	<b>Електролиза</b>
<b>Кратко описание</b>	Използване на селективни йоно-обменни смоли	Използване на последователност от мембранни процеси	Пропускане на ел. ток през серия от анионни и катионни мембрани
<b>Отпадъчен продукт</b>	силно концентриран (соли, нитрати) отпадъчен разтвор	силно концентриран (соли, нитрати) отпадъчен разтвор	силно концентриран (соли, нитрати) отпадъчен разтвор
<b>Ефект на пречистване</b>	97 – 99%	до 85%	до 95%
<b>Предимства</b>	До 100% отстраняване на нитрати, лесна експлоатация	До 100% отстраняване на нитрати и други замърсители, лесно управляем процес	високо качество на филтрата, лесно управляем процес
<b>Недостатъци</b>	Изисквания към качеството на суровата вода, необходимост от третиране на технологичните отпадъчни води	Необходимост от предварително пречистване, сложен процес, високи инвест. и експл. разходи, необходимост от третиране на технологичните отпадъчни води	Сложен процес, високи инвест. и експл. разходи, необходимост от третиране на технологичните отпадъчни води;

И трите посочени технологии имат много висок ефект на пречистване. Те имат обаче и някои съществени недостатъци, които могат да се обобщят в: 1) специфични изисквания към качеството на суровата вода, което в много случаи налага необходимост от предварително пречистване и 2) проблеми, свързани с третирането на отпадъчните технологични води, които представляват силно концентрирани разтвори. В много случаи трудностите при третиране на тези разтвори и липсата на приемливо решение за крайното им депониране е основната причина, която ограничава прилагането на изброените технологии.

### 1.3.2. Биологични технологии за отстраняване на нитрати

Алтернатива на физико-химичните процеси е отстраняването на нитрати чрез биологична денитрификация. Чрез нея може да се постигне много високо качество на филтратата, съизмеримо с това при физико-химичните процеси, като отпадъчният продукт, който се получава (т.е. излишната активна утайка) може да се третира и оползотвори екологосъобразно.

Биологичната денитрификация може да се осъществява чрез специфични видове бактерии, които в зависимост от източника на въглерод се разделят на автотрофни и хетеротрофни. Денитрифициращите бактерии, в отсъствие на разтворен кислород, използват нитратите за краен акцептор на водород като в резултат се образува молекулен азот – процес, известен като „нитратно дишане“. Процесът минава през няколко етапа, като първоначално нитратите се редуцират до нитрити, след което редукцията продължава до образуване на азот. За осъществяване на биологична денитрификация е необходимо и наличие на други биогенни елементи (така напр. фосфор).

В технологията на пречистване на природни и отпадъчни води най-широко е застъпена хетеротрофната денитрификация. При използване на този процес за пречистване на природни води е необходимо да се добавя органичен субстрат. В научната литература се цитират следните източници на органичен субстрат, съответно с реакциите, които протичат [6, 7]:

- оцетна киселина – разход на реагент 0,9 – 1,6 g/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
$$8\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 4\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^-;$$
- етанол – разход на реагент 0,6 – 0,75 g/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
$$12\text{NO}_3^- + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 6\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{OH}^-;$$
- метанол – 0,18 – 0,25 g/g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
$$6\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{N}_2 + 5\text{HCO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-.$$

Две патентовани технологии за отстраняване на нитрати от питейни води: НИТРАЗУР на фирма Дегремон, Франция (NITRAZUR, Degremont) [8] и БИОДЕН на фирма Вабаг, Австрия (BIODEN, WABAG) [9], са приложени успешно в реални пречиствателни станции за питейни води. И двете технологии съчетават хетеротрофна биологична денитрификация с бърза филтрация, като денитрификацията е интегрирана в многостъпална технологична схема. И при двете технологии водата има нужда от допречистване след денитрификационното стъпало.

Процесът на биологична денитрификация е силно чувствителен към променливи фактори на околната среда (така напр. температура на водата, наличие на разтворен кислород, наличие на биогенни елементи). В допълнение, когато този процес се използва за пречистване на природни води, възникват допълнителни особености, които следва да се отчетат при избора на технологично решение, т.е.:

- вторично микробиологично замърсяване на подземните води, които по правило са чисти откъм бактериално замърсяване, следствие на контакт с денитрифициращите бактерии;
- допълнително органично замърсяване на водите поради добавянето на въглероден източник, което налага задължително следващо стъпало за допречистване;
- получаване на излишна биомаса, която също изисква последващо третиране.

### 1.3.3. Комбиниране на процесите бавна филтрация и денитрификация

При бавна филтрация суровата вода се пропуска с много ниска скорост през пясъчен слой с фин зърнометричен състав. След определен период от време на повърхността на филтърния пълнеж се образува т.нар. биологична ципа, която играе основна роля в процеса на пречистване. Ефектът на отстраняване на мътност е отличен, като същевременно е установено отстраняване на около 85% колиформи и 98% цисти, а с окончателното оформяне на биоципата се достига до 99, респективно 100% пречистване на суровата вода [10, 11].

Проучване на възможностите за съчетаване на биологично отстраняване на нитрати чрез бавна филтрация е извършено от сравнително малко изследователи. Aslan and Sakici [12] изследват биологичното отстраняване на нитрати чрез бавна филтрация, при използване на оцетна киселина като източник на въглерод, в съотношение въглерод/азот (C/N) = 1,8. При различни скорости на филтрация в диапазона 0,015 – 0,06 m/h е установено, че с увеличение на скоростта се влошава ефектът на отстраняване на нитрати; но независимо от това, концентрациите на нитрати в изходящия поток са по-ниски от граничната стойност и средната ефективност на отстраняване възлиза на 94%, като максималният постигнат ефект на отстраняване е 27,1 g NO<sub>3</sub>-N/m<sup>2</sup>.d Въз основа на изследванията авторите правят заключение, че бавната филтрация може ефективно да се използва за отстраняване на NO<sub>3</sub>-N в питейната вода.

Nakhla and Farooq [13] докладват за добра ефективност на бавните филтри по отношение на нитрификация и денитрификация при допречистване на отпадъчни води. Изследвано е влиянието на скоростта на филтрация (0,15 – 0,38 m/h), дълбочината на филтърния пълнеж (0,5 – 1,5 m) и размерът на пясъка (0,3 – 0,5 mm) върху ефекта на отстраняване на азот при температури в диапазона 10 – 39 °C. Постигнато е добро качество на филтратата при дълбочина на слоя 0,5 m и сравнително висока (за бавна филтрация) скорост от 0,38 m/h. Въз основа на горепосочените изследвания авторите правят заключение, че бавната филтрация може да се използва много успешно за допречистване на отпадъчни води.

## 2. Материали и методика на изследването

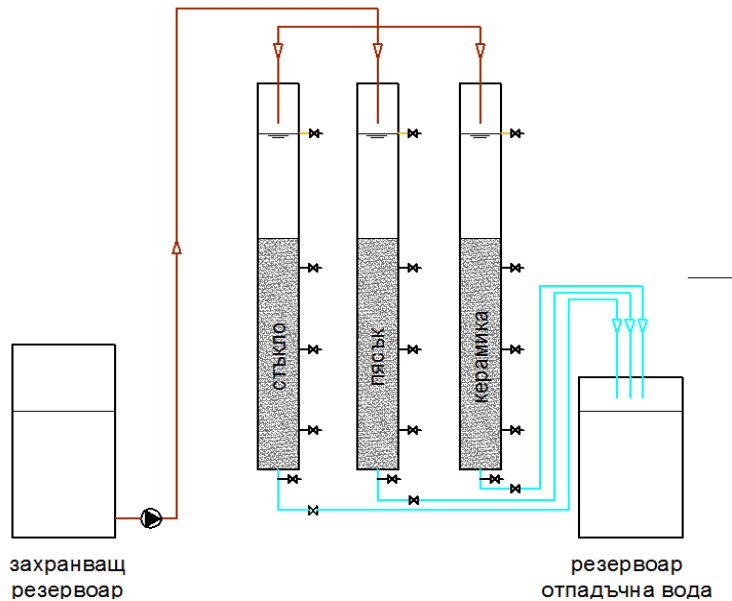
Основна цел на изследването е възможността за отстраняване на нитрати от природни води чрез съчетаване на хетеротрофна денитрификация и бавна филтрация, като се използват подходящи отпадъчни материали (т.е. стъкло, керамика) като филтърна среда.

### 2.1. Използвани материали

#### Лабораторен модел

Изследванията бяха проведени в лабораторни условия, като за целта беше изработен лабораторен модел, включващ 3 колони от акрилни тръби DN 60/56 mm, всяка с височина 1,30 m (фиг. 1, фиг. 2). Колоните са оборудвани с преливник, така че в тях да може да се поддържа постоянен напор и дренажна дюза, разположена на дъното, за отвеждане на филтратата. През определени разстояния по височина на колоните са направени щуцери за вземане на проба от определена дълбочина на филтрационния слой. Колоните се хранят с вода отгоре, от общ съд, посредством дозаторна помпа. Скоростта на филтрация се регулира чрез отваряне/притваряне на спирателния кран на изходните

тръби на колоните. Всяка една от трите колони беше заредена с различен филтрационен материал, с височина на пълнежа  $H = 1,0 \text{ m}$ .



**Фиг. 1. Схема на лабораторен модел за изследване на отстраняване на нитрати чрез бавна филтрация**



а)



б)

**Фиг. 2. Лабораторен модел за изследване на отстраняване на нитрати чрез бавна филтрация:**

- а) фронтален поглед с резервоара за отпадна вода;  
 б) поглед отзад със захранващия резервоар

### Филтрационни материали

Изследвани са три вида филтрационни материали: кварцов пясък, натрошено стъкло от бутилки и натрошена керамика от бракувани продукти на РОКА. От трите материала, след ситов анализ, е подбрана проба със следните параметри (табл. 2). Стойностите на основните технологични параметри (Def, Kd), имащи отношение към филтрацията, са подбрани въз основа на литературен обзор върху работа на бавни филтри [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

**Таблица 2. Технологични параметри на филтрационните материали**

Параметър	Единица	Кварцов пясък	Стъкло	Керамика „Рока”
Ефективен диаметър	mm	0,5	0,5	0,5
Коефициент на нееднородност, $K_d = D_{60}/D_{10}$	-	2	2	2
Обемна плътност в свободно насипно състояние	kg/m <sup>3</sup>	1187	1220	1374
Специфична плътност на зърната	kg/m <sup>3</sup>	2770	2325	2700
Порьозност	%	57	41	55

### Физико-химични анализи

Скоростта на протичане на водата в колоните се измерва по обемен метод, т.е. количество протекла вода през единица площ за единица време. За определяне на концентрациите на нитрати ( $\text{NO}_3^-$ ), нитрити ( $\text{NO}_2^-$ ) и общ органичен въглерод (TOC) се използваха стандартни кюветни тестове на фирма HACH.

## **2.2. Методика на изследванията**

Експерименталната част бе условно разделена на два етапа:

- Установяване на реалния времепрестой във филтърните колони, заредени с различни филтрационни материали;
- Изследвания върху ефективността на отстраняване на нитрати чрез бавна филтрация.

Основният метод, който бе използван е бавна филтрация, като през втория етап процесът бе съчетан с биологична хетеротрофна денитрификация

### **2.2.1. Изследване върху реалния времепрестой във филтърните колони**

Трите колони бяха заредени с различни филтърни материали (съответно натрошено стъкло, кварцов пясък и натрошена керамика), с еднаква височина на пълнежа 1 m и обем 2,46 l. Реалният времепрестой на водата в колоните бе установен чрез т.нар. „трейсър анализ“, който е стандартен метод за подобен род изследвания.

В режим на бавна филтрация ( $V = 0,01 - 0,09 \text{ m/h}$ ) на питейна вода през колоните, в определен момент, във всяка една колона едновременно бе добавен 450 ml солен разтвор, с електропроводимост ( $E$ ) 1965  $\mu\text{S/cm}$ . След навлизане на соления разтвор във филтърния пълнеж отново започна подаване на питейна вода ( $E = 0,09 \mu\text{S/cm}$ ). През определени интервали се определяше електропроводимостта на изход от всяка една колона, до изравняване на стойностите на вход и изход.

### **2.2.2. Изследвания върху ефективността на отстраняване на нитрати чрез бавна филтрация**

Първоначално бе необходимо създаване на т.нар. „биологична ципа“ на повърхността на филтърния пълнеж. Това е специфичен процес, който зависи от качествата на водата и продължителността му може да отнеме от 1 до няколко седмици. За да се ускори тази фаза, беше взета вода от повърхността на бавните филтри на ПСПВ „Храбрино“,

които са единствени по рода си в България. Към всяка една колона бяха добавени 550 ml вода от ПСПВ Храбрино, която се характеризира със следните показатели: мътност – 0,90 NTU; нитрати ( $\text{NO}_3^-$ ) < 1 mg/l; нитрити ( $\text{NO}_2^-$ ) < 0,05 mg/l; амониеви йони ( $\text{NH}_4^+$ ) – 0,031 mg/l; фосфати ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) = 6,96 mg/l; TP = 2,27 mg/l; pH – 8,31; електропроводимост – 207  $\mu\text{S/cm}$ ; соленост – 108 mg/l.

В хранявания резервоар бе приготвен моделен разтвор от питейна вода и добавка на нитрати под формата на ( $\text{KNO}_3$ ), със следните характеристики: мътност – 0,89 NTU; нитрати ( $\text{NO}_3^-$ ) – 75,1 mg/l; нитрити ( $\text{NO}_2^-$ ) – под границата на измерване; амониеви йони ( $\text{NH}_4^+$ ) – под границата на измерване; pH – 8,04; електропроводимост – 299  $\mu\text{S/cm}$ ; соленост – 162 mg/l; температура – 17,2 °C. В първоначалния разтвор съзнателно не беше добавен източник на органичен въглерод, за да се провери доколко може да се разчита на изчерпване на нитратите за жизнената дейност на бактерии, различни от хетеротрофните, денитрифициращи бактерии. Първоначално колоните бяха пуснати в режим на рецикулация, т.е. филтратът се заустваше в хранявания бидон. Този режим продължи докато в бидона не беше регистрирана постоянна концентрация на нитрити, която е признак за наличие на денитрификация, макар и непълна. Този период продължи около месец.

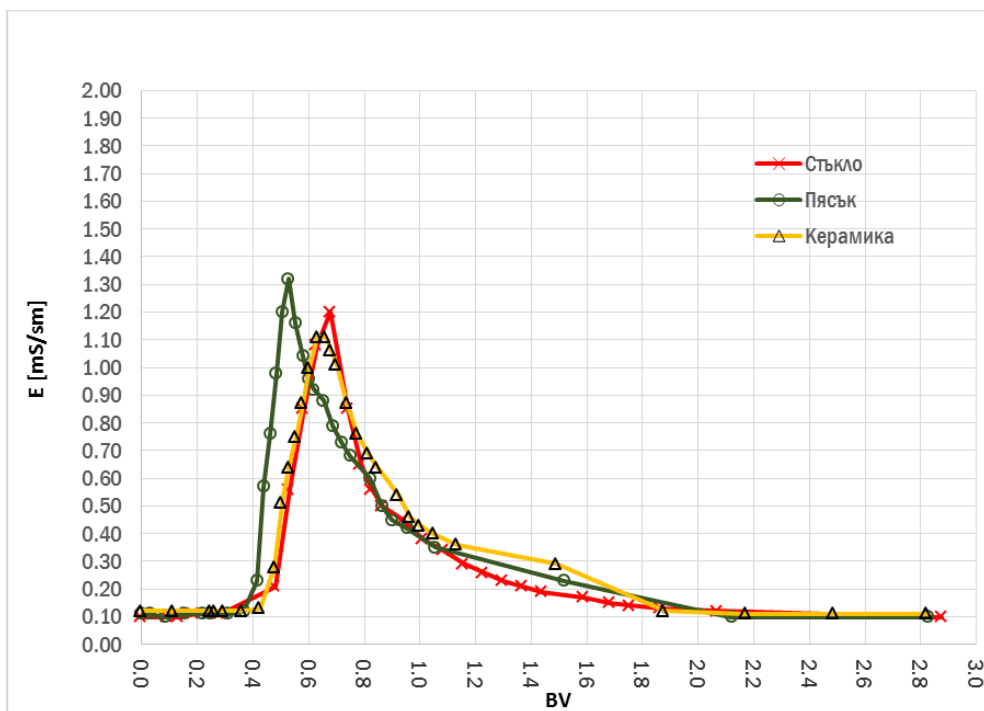
След приключване на първоначалния етап на образуване на биологична ципа колоните бяха пуснати в проточен режим. За целта, в хранявания резервоар бе приготвян периодично моделен разтвор от питейна вода със следните характеристики: нитрати ( $\text{NO}_3^-$ ) – 76 mg/l; общ органичен въглерод (TOC) – 31,2 mg/l, добавян под формата на етанол; pH – 8,26; температура – 13,7 °C. За провеждане на този експеримент бе избрано първоначално съотношение TOC:  $\text{NO}_3^-$  = 0,4. В хода на експеримента бяха правени опити и със съотношения TOC:  $\text{NO}_3^-$  = 0,3, TOC:  $\text{NO}_3^-$  = 0,2.

### 3. Резултати и дискусия

#### 3.1. Резултати относно реалния времепрестой във филтърните колони

Основен проблем при провеждане на експеримента бе стабилизирането на скоростта. Поради мащаба на модела и спецификата на експеримента бе трудно да се поддържа постоянна скорост едновременно в трите колони, както и в една и съща колона за продължителен период от време. За да се преодолее този проблем и да се осигури съпоставимост на резултатите, получените стойности за електропроводимостта на изход колони бяха съпоставени с протеклите обеми през филтърен пълнеж (BV)<sup>1</sup>. На фиг. 3 са представени резултатите от експеримента за определяне на хидравличната проводимост на колоните, а в табл. 3 са обобщени основните резултати. Теоретично, ако движението на водата в колоната е бутален тип, пикът би следвало да настъпи след около 0,8 BV (като се вземе предвид обемът заключен в преднапора) и да отmine след изтичане на 1 BV. По отношение на настъпване на пика, най-близо до теоретичната стойност е колоната с пясъчен пълнеж, макар че отклоненията при другите две колони не са значителни. Напълно отминаване на ефекта на трейсъра се наблюдава след около 2,2 BV и при трите колони, което е над два пъти спрямо теоретичната стойност, т.е. има известен, очакван ефект на забавяне, следствие на пристенен ефект, т.е. движението в колоните не е строго бутално, но този ефект е съизмерим с теоретично изчислените стойности.

<sup>1</sup> BV е термин, използван в колонната хроматография и йонния обмен и показва общия обем на материала (твърд и течен) в колоната; т.е. обема на носещите частици плюс празния обем.



Фиг. 3. Изменение на електропроводимостта на филтрата след добавяне на трейсър

Таблица 3. Ключови параметри и резултати при изследване на хидравличната проводимост на колоните

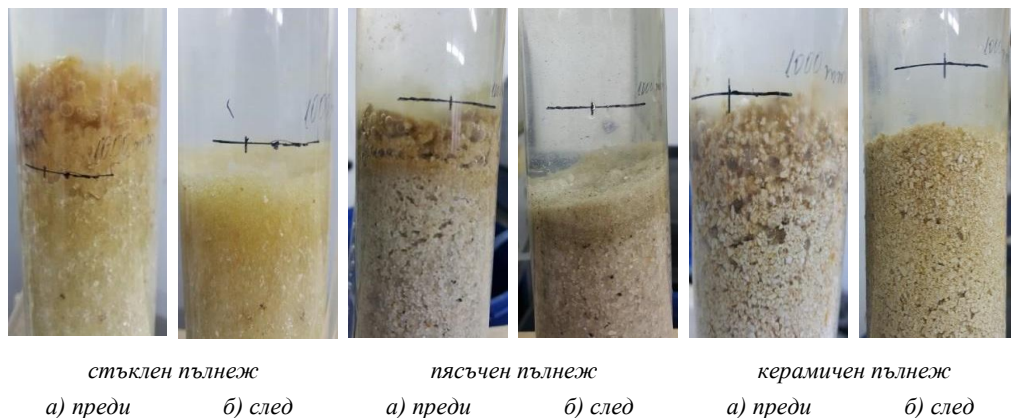
Параметър	Единица	Колона стъкло	Колона пясък	Колона керамика
Продължителност на експеримента	h	77,13	101,10	124,9
Скорост на филтрация, мин/макс/средна	m/h	0,04/0,09/0,07	0,02/0,06/0,04	0,01/0,07/0,04
Общо протекли BV	BV	2,9	2,8	2,8
Протекли BV до поява на пик	BV	0,7	0,5	0,6
Концентрация на филтрата при пик	mS/cm	1,20	1,32	1,11
Протекли BV* до изравняване на ел. проводимостта на вход/изход	BV	2,1	2,2	2,2

\* 1 BV = 2,46 l.

### 3.2. Резултати относно ефективността на отстраняване на нитрати чрез бавна филтрация

Периодът на създаване на биофилм от хетеротрофни нитрифициращи бактерии продължи около 10 дни, като след 20-ия ден качеството на филтрата на изход беше стабилно и в трите колони.

Първоначалната скорост на филтрация и в трите колони беше зададена на 0,2 m/h, като ежедневно се правеха измервания и при нужда се извършваше корекция чрез отваряне/затваряне на спирателния кран на изход към всяка една от колоните. След 10-ия ден започна да се наблюдава тенденция на намаляване на скоростите при запазване на еднакъв преднапор (30 cm) и разлика в напорите на вход и изход от 60 cm. Тази тенденция бе по-осезаема в колоните с пясъчен и керамичен пълнеж. Поради значително нарастване на напорните загуби, следствие на запушване на повърхностния филтрационен слой с биомаса и мехури азот, на 27-ия ден от началото на експеримента бяха отстранени горните 3 – 4 cm от филтрационния слой и биологичната ципа (фиг. 4). Независимо от това, макар и в по-малка степен тенденцията за намаляване на скоростите продължи, като между 27 – 40 ден поддържаните средни скорости бяха съответно: 0,09 m/h в колоната със стъклен пълнеж и 0,06 m/h в колоните с пясъчен и керамичен пълнеж.



**Фиг. 4. Изглед на повърхността на филтърния пълнеж преди и след отстраняване на горния слой**

На фиг. 5, фиг. 6 и фиг. 7 са представени резултатите от проведения експеримент в трите колони. В табл. 4 са дадени основните параметри на експеримента.

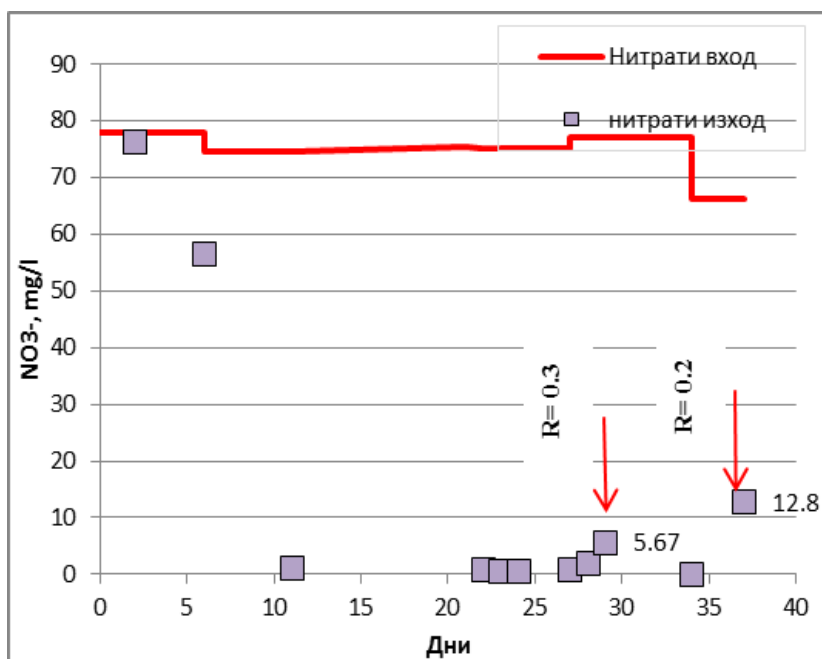
При първоначални съотношение  $R = \text{TOC} : \text{NO}_3^- = 0,4$ , между 10-ия и 20-ия ден от началото на експеримента, качеството на филтрата значително се подобряваше, като след 20-ия ден концентрацията на нитрати и нитрити във филтрата бе под границата на чувствителност на измервателните уреди (т.е. под 1 mg/l  $\text{NO}_3^-$  и под 0.005 mg/l  $\text{NO}_2^-$ ). При промяна на съотношението  $R = 0,3$  се забелязва краткосрочно повишаване на концентрацията на нитрати и нитрити във филтрата в колоните със стъклен и пясъчен пълнеж, съответно:

- Филтрат от колона стъклен пълнеж –  $\text{NO}_3^- = 5,67 \text{ mg/l}$ ;  $\text{NO}_2^- = 0,47 \text{ mg/l}$ ;
- Филтрат от колона пясъчен пълнеж –  $\text{NO}_3^- = 14,2 \text{ mg/l}$ ;  $\text{NO}_2^- = 3,47 \text{ mg/l}$ .

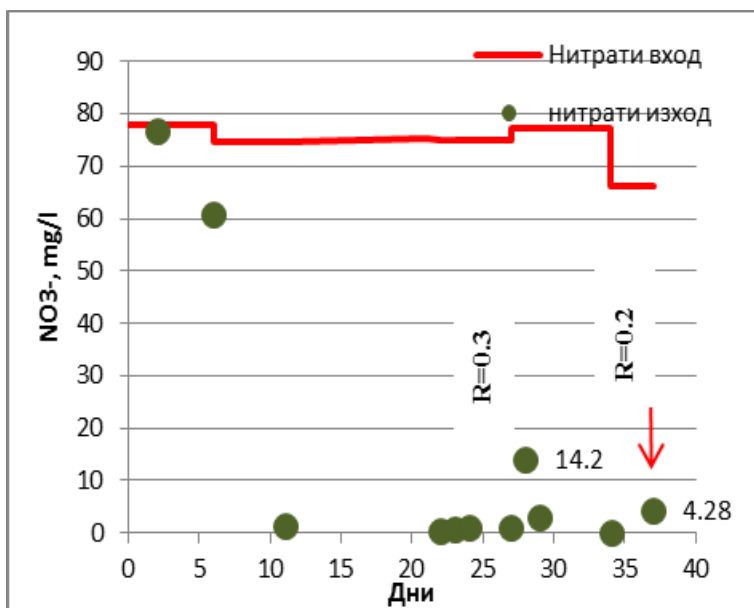
След няколко дни качеството на филтрата се стабилизира, като концентрациите на нитрати и нитрити на изход отново бяха под границите на чувствителност на измервателните уреди. В колоната с керамичен пълнеж не се забелязва съществена промяна в качеството на филтрата, вероятно поради твърде ниските скорости на филтрация (0,01 – 0,03 m/h). Подобна тенденция се забелязва и при съотношение  $R = 0,2$ , но резултатите са трудно съпоставими поради твърде ниските скорости на филтрация.

**Таблица 4. Ключови параметри на изследване за отстраняване на нитрати чрез хетеротрофна денитрификация и бавна филтрация**

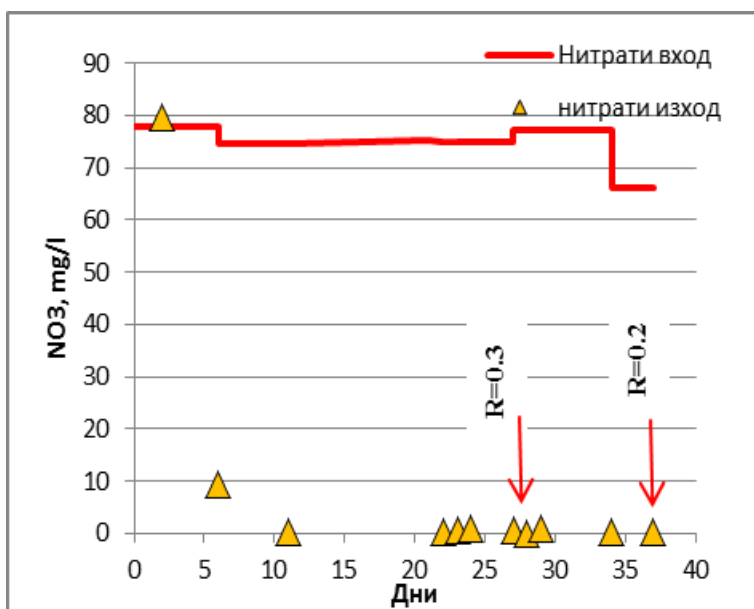
Параметър	Единица	Колона стъкло	Колона пясък	Колона керамика
Продължителност на експеримента	дни	40	40	40
Нитрати на вход	mg/l	66 – 78	66 – 78	66 – 78
Скорости на филтрация, макс/мин	m/h	0,016 – 0,28	0,01 – 0,34	0,01 – 0,029
Средна скорост на филтрация (м/у 20 – 40 ден)	m/h	0,09	0,06	0,06
Период на създаване на биофилм	дни	10	10	10
Съотношение TOC: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (органичен субстрат етанол)	-	0,4 първите 27 дни 0,3 м/у 28 – 34 ден 0,2 м/у 34 – 40 ден		
Снижение на азот (NO <sub>3</sub> -N + NO <sub>2</sub> -N) след 20 тия ден при: - R = TOC: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 0,4; - R = TOC: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 0,3; - R = TOC: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 0,2	%	98,8 – 99,1; 91,8 – 97,0; 80,3	98,5 – 99,2 75,5 – 95,4 93,16	98,8 – 99,9; 97,9 – 99,8; 99,7



**Фиг. 5. Изменение на концентрацията на нитрати във филтратите при колоната със стъклен пълнеж**



Фиг. 6. Изменение на концентрация на нитрати във филтрата при колоната с пясъчен пълнеж



Фиг. 7. Изменение на концентрация на нитрати във филтрата при колоната с керамичен пълнеж

Въз основа на получените резултати може да се заключи, че при съотношение  $R = 0,3$ , с използване на етанол като източник на органичен въглерод, се постига около

95% отстраняване на азота, внесен под формата на нитрати. Независимо, че във филтратата има остатъчна концентрация на нитрати, те са много под нормативната стойност 50 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Полученият ефект е напълно достатъчен при условие, че водата ще бъде подложена на последваща дезинфекция, чрез която нитритите във филтратата ще бъдат окислени до нитрати.

#### 4. Заключение

Въз основа на проведените експерименти могат да се направят следните заключения:

- Съчетаването на двата процеса, хетеротрофна денитрификация и бавна филтрация, може успешно да се използва като технология за отстраняване на нитрати от питейни води.
- С използваните три филтърни пълнежа, т.е. натрошено стъкло, пясък и керамика бе постигнато много добро качество на филтратата по отношение на нитрати и нитрити. При пясъка и керамиката обаче, се наблюдава много по-бързо снижаване на скоростта на филтрация вследствие на запушване на повърхностния слой с био-маса и газ азот, отколкото при стъкления пълнеж.
- При съотношение TOC: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 0,3 е постигнато много добро качество на филтратата и ефект на отстраняване на азота над 95%, което е напълно достатъчно за целите на пречистване на води за питейно-битови нужди, при условие, че след това водата се дезинфекцира.
- Поддържането на постоянна скорост на филтрация е трудно регулируемо, което до голяма степен се дължи на ограниченията в мащаба на лабораторния модел (нисък преднапор). За реална оценка на взаимното влияние между скоростта на бавна филтрация и денитрификацията е необходимо лабораторният модел да се адаптира, като се увеличи преднапора.

#### Благодарности

Настоящата научноизследователска разработка по договор Договор № БН 203/17 е реализирана с финансовата подкрепа на Центъра за научни изследвания и проектиране при Университета по архитектура, строителство и геодезия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. WHO. Guidelines for drinking-water quality – 4th ed., 2011, ISBN 978 92 4 154815 1, <http://www.who.int>.
2. Директива 98/83/ЕО на Съвета от 3 ноември 1998 година относно качеството на водите, предназначени за консумация от човека // Официален вестник на ЕС, L 330/32. <https://eur-lex.europa.eu/>.
3. Наредба № 9 от 16 март 2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели, Изд. от Министерството на здравеопазването, Министерството на

регионалното развитие и благоустройството и Министерството на околната среда и водите, Обн. ДВ, бр. 30 от 28 март 2001 г.

4. ИАОС. Национален доклад за състоянието на околната среда. София, 2017, МОСВ; <http://eea.government.bg/bg/dokladi>.

5. *Jensen, V. B., Darby, J. L., Seidel, C. & Gorman, C.* Drinking Water Treatment for Nitrate. Technical Report 6 in: Addressing Nitrate in California's drinking water with a focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater. Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature. // Center for Watershed Sciences, University of California, Davis, 2012.

6. *Лазарова, В., Николов, Л.* Проблеми на денитрификацията на питейни води. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 4:2, 3-9, 1990, DOI: 10.1080/13102818.1990.10819336.

7. *Bandpi, A. M., D. J. Elliott, M. A. Zazouli.* Biological nitrate removal processes from drinking water supply-a review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* (2013) 11- 35. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-35>.

8. Degremont, *Water treatment handbook* (2 Volumes) 7th edition, Lavoisier S.A.S., 2007.

9. *Hell, F.* Biological denitrification of ground water – 8 years full scale experiences with the BIODEN-process, IWA Publishing 2006, London, UK.

10. WHO. *Slow Sand Filtration*, WHO, 1974.

11. *Campos, L. S., M. F. J. Su, N. J. D. Graham, S. R. Smith.* Biomass development in slow sand filters // *Water Research* 36 (2002) 4543–4551.

12. *Aslan C., Cakici, H.* Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 253–258.

13. *Nakhla, G. Farooq, Sh.* Simultaneous nitrification–denitrification in slow sand filters; *Journal of Hazardous Materials* B96 (2003) 291–303.

14. *Ellis, K. V., Aydin, M. E.* Penetration of solids and biological activity into slow sand filters, *Wat. Res.* Vol. 29. No. 5, pp. 1333-1341, 1995.

15. *Seelaus, T at al.* Design and Operation of a Slow Sand Filter; *Journal* (American Water Works Association), Vol. 78, No. 12, *Filtration*, December 1986, pp. 35-41.

16. *Datta A. K., Chaudhurit, M.* Microbial Purification in Slow Sand Filter, *Environmental Toxicology and Water Quality: An International Journal* Vol. 6, 239-247 (1991).

17. *Jenkins, M. W., Tiwari, S. K., Darby, J.* Bacterial, viral and turbidity removal by intermittent slow sand filtration for household use in developing countries: Experimental investigation and modeling water, *water research* 45(2011), 6227-239.

18. *Guchi, E.* Review on Slow Sand Filtration in Removing Microbial Contamination and Particles from Drinking Water, *American Journal of Food and Nutrition*, 2015, Vol. 3, No. 2, 47-55.

# REMOVAL OF NITRATES FROM NATURAL WATER THROUGH SLOW FILTRATION AND DENITRIFICATION

G. Dimova<sup>1</sup>, S. Dimitrova<sup>2</sup>, R. Tonev<sup>3</sup>, S. Lazarova<sup>4</sup>, I. Angelova<sup>5</sup>

*Keywords: natural water, nitrates, slow filtration, heterotrophic, denitrification*

## ABSTRACT

The paper investigates the possibility of combining the process of slow filtration with heterotrophic denitrification for removal of nitrates from natural water intended for human consumption. The investigation is carried out in laboratory scale columns, filled with different filtration materials (cracked waste glass, cracked waste ceramics and quartz sand), with effective diameter of the grains (Def) 0,5 mm and uniformity coefficient (Kd) – 2. Ethanol is used as a source of organic carbon.

In all the columns, after day 20, an effect of removal of total nitrogen ( $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ ) over 98%, at average filtration velocity 0,09 – 0,06 m/h and ratio of total organic carbon to nitrates ( $\text{TOC} : \text{NO}_3^-$ ) equal to 0,4 is achieved. At ratio  $\text{TOC} : \text{NO}_3^- = 0,3$  an effect of removal of the total nitrogen over 90% is achieved, which is well enough for the purpose of treatment of natural water under the condition of subsequent disinfection of water.

Although the three filter materials show very good filtration capabilities, the filter material made of cracked glass shows much slower increase of the head losses under equal other conditions of operation.

---

<sup>1</sup> Galina Dimova, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: galinamdimitova@gmail.com

<sup>2</sup> Sonya Dimitrova, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: sonya.vel.dimitrova@gmail.com

<sup>3</sup> Radoslav Tonev, Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: radoslaw\_tonew@abv.bg

<sup>4</sup> Svetlana Lazarova, Chem., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: ssvetlanalazarova@abv.bg

<sup>5</sup> Irina Angelova, Assist. Prof. Dr. Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: irina\_ang@abv.bg