

SURSELE DE AZOT ȘI BAZELE PROCESULUI DE NITRIFICARE - DENITRIFICARE

Belinger Mihaela-Liliana, *Drd.ing.*
Chimerel Mircea-Eleodor, *Drd.ing.*
*Universitatea din Petroșani, Centru de
Doctorat și Formare Continuă*

Rezumat: Ionul nitrat (sau azotat) are formula chimică NO_3^- . Nitratul reprezintă cea mai oxidată formă chimică a azotului întâlnită în sistemele naturale. Nitratul este un ion negativ (anion) și se cuplează cu ioni pozitivi (cationi) formând săruri precum azotat de potasiu KNO_3 , sau azotat de sodiu, NaNO_3 . Ionul nitrat este unul dintre cei mai solubili anioni în apă cunoscuți. Nitrații sunt cea mai accesibilă formă a azotului pentru microorganisme și plante.

Poluarea cu nitrați reprezintă încărcarea factorilor de mediu apă (subterană și de suprafață) și sol cu compuși ai azotului, ale cărei urmări pot fi: periclitarea sănătății oamenilor, afectarea organismelor vii și a ecosistemelor terestre și acvatice, stânjenirea folosințelor apei și deteriorarea ambianței naturale.

Cuvinte cheie: azot, nitrificare, denitrificare

1. PROVENIENȚA AZOTULUI DIN APELE UZATE

Azotul este unul dintre componentele cele mai prezente în cadrul celor patru elemente principale care formează biosfera: atmosfera, hidrosfera, scoarța terestră și țesuturile organismelor vii sau moarte. Fiecare element conține azot sub diferite forme. Cantitatea totală de azot rămâne neschimbată, însă stocurile diverselor forme sub care azotul există se află într-o continuă modificare.

Activitatea umană reprezintă una din sursele de azot cea mai frecvent întâlnită, fiind în același timp unul din fluxurile neîntrerupte care modifică continuu stocurile de azot din biosferă. Punctul final, în care azotul rezultat atât din activitatea umană cât

THE NITROGEN SOURCES AND THE BASIS OF THE NITRIFICATION- DENITRIFICATION PROCESS

Belinger Mihaela-Liliana, *Drd.ing.*
Chimerel Mircea-Eleodor, *Drd.ing.*
*University of Petrosani, Centre of
Doctorate and Continous Education,*

Abstract: Nitrate ion (azotate) has the chemical formula NO_3^- . Nitrate is the most oxidized chemical form of nitrogen found in natural systems. The nitrate is a negative ion (anion) and is coupled with positive ions (cations) forming salts such as KNO_3 potassium nitrate or sodium nitrate NaNO_3 . Nitrate ion is one of the most known water soluble anions. The nitrates are the most accessible form of nitrogen for plants and microorganisms.

The nitrates pollution represent the loading of the environmental factors, water (surface water and underground water) and soil with nitrogen compounds, whose consequences can be: endangering the human health, damaging the living organisms and the terrestrial and aquatic ecosystems, impairing the water utilization and damaging the natural ambiance.

Keywords: nitrogen, nitrification, denitrification

1. THE NITROGEN SOURCES FROM THE WASTE WATERS

The nitrogen is one of the most present components in the four main elements that form the biosphere: the atmosphere, the hydrosphere, the earth's crust and the living or dead organisms tissues. Each element contains nitrogen in various forms. The total quantity of nitrogen remains unchanged, but the stocks of the various forms in which the nitrogen exists is in continuously change.

The human activity represents one of the most common nitrogen sources, being in the same time one of the continuously flows that are modifying continuously the nitrogen stocks in the biosphere. The final point in which the resulted nitrogen both from the human activity and from the other activities, is reflected in hydrosphere which is a collector for the nitrogen quantities resulted

și din celelalte activități se regăsește este hidrosfera care constituie un colector pentru cantitățile de azot rezultate în exces. Principalele efecte ale acumulării azotului în apă sunt: epuizarea cantităților de oxigen dizolvat din apele receptoare, stimularea eutrofizării, creșterea toxicității vieții acvatice, periclitarea sănătății publice și diminuarea probabilității ca apele să mai fie reutilizabile.

2.SURSE DE AZOT

Înțelegerea surselor de azot precum și a variabilității acestora poate oferi o imagine a contribuției pe care stațiile de epurare o au asupra efectelor cumulative ale azotului în natură. Aceasta poate influența deciziile privind nivelul și tipul epurării, care de regulă este specific fiecărui caz în parte. În analizarea problemei poluării cu azot o atenție deosebită trebuie acordată determinării tuturor surselor de azot posibile astfel încât cantitatea totală evaluată să fie cât mai exact estimată.

Materia cu conținut de azot poate pătrunde în mediul acvatic fie din surse naturale, fie din surse cauzate de oameni. Delimitarea celor două surse poate fi adesea confundată deoarece cantități aparente din sursele naturale pot include azotul generat de activitatea umană.

Câteva surse directe prin care azotul pătrunde în mediul acvatic sunt evidențiate în tabelul nr. 1, împreună cu principalele mecanisme de transport responsabile pentru existența azotului în sistemele de apă receptoare.

in excess. The main effects of the nitrogen accumulation in the water are: the depletion of the oxygen dissolved in the receiving waters, the eutrophication stimulation, the increase of the aquatic life toxicity, the public health endangering and the probability diminution that water could be reusable.

2. NITROGEN SOURCES

Understanding the nitrogen sources and their variability, it can provide a picture of the contribution that the treatment plants have on the cumulative effects of nitrogen in nature. This thing may influence the decisions regarding the level and type of purification, which is usually specific to each case. In analyzing the nitrogen pollution problem a particular attention should be give to the all nitrogen possible sources determination such that the total evaluated quantity to be as accurately estimated.

The matter with nitrogen content can infiltrate in the aquatic environment, from natural sources or from sources caused by human peoples. The delimitation of the two sources can be often confused, because the apparent quantities from natural sources may include nitrogen caused by human activity.

Some direct sources through which nitrogen infiltrates in the aquatic environment are shown in table no1, together with the main transport mechanisms responsible for the nitrogen existence in the receiving water systems.

Tabel 1 - Surse directe de azot

Sursă	Tipul de transport la sistemele de apă naturale
Apă uzată neepurată	Descărcare directă
Efluent epurat al stațiilor de epurare	Descărcare directă, utilizarea pământului
Reziduurile solide ale depozitelor controlate	Descărcare directă, utilizarea pământului
Surse industriale	Descărcare directă, deplasarea acviferului, precipitații
Emisii vulcanice sau alte emisii terestre	Precipitații, vânt și decantări gravitaționale
Ferme fertilizate	Scurgeri de suprafață, deplasarea acviferului
Reziduuri animaliere	Volatilizare/precipitații, curgere de suprafață, deplasarea acviferului
Descompunerea plantelor și a țesutului animal	Scurgeri de suprafață, deplasarea acviferului
Bazine septice	Mișcarea acviferului
Vapoare/alte nave	Descărcarea directă
Suprafețe urbane	Descărcări directe, scurgeri de suprafață

Combustibili minerali	Precipitații, vânt și decantare gravitațională
Organisme care fixează azotul	In situ
Pământ afânat	Vânt și decantare gravitațională
Levigatul depozitelor controlate de gunoi	Deplasări ale acviferului

Table 1 – Direct sources of nitrogen

Source	The type of transport to the natural water systems
Untreated waste water	Direct discharge
Purified effluent of the treatment plants	Direct discharge, soil utilization
Solide wastes of controlled deposits	Direct discharge, soil utilization
Industrial sources	Direct discharge, aquifer movement, rainfalls
Vulcanic emissions or other terrestrial emissions	Rainfalls, wind and gravitational settling
Fertilized farms	Surface drains, the aquifer movement
Animal residues	Volatilization/rainfalls, surface flow, the aquifer movement
The plants and animal tissues decomposing	The surface flow, the aquifer movement
Septic basin	The aquifer movement
Boating/other vessels	Direct discharge
Urban surfaces	Direct discharges, the aquifer movement
Mineral fuels	Rainfalls, wind and gravity settling
Organisms that fixed the nitrogen	In situ
Dispersed soil	Wind and gravity settling
Deposits leaching controlled by nitrogen	The aquifer movement

3. SURSE DE AZOT PRODUSE DE OAMENI

Sursele de azot provenite din activitatea umană includ apele uzate menajere epurate și neepurate, reziduurile urbane, reziduurile industriale, depuneri atmosferice și scurgeri de suprafață.

- a. Apele uzate menajere
- b. Apele uzate industriale
- c. Levigatul produs la depozitele controlate de deșeuri menajere
- d. Depozitarea atmosferică
- e. Scurgerea de suprafață a apelor de ploaie

4. TRANSFORMĂRILE SUFERITE DE AZOT

Nitrificarea este procesul prin care se realizează oxidarea biologică a amoniului. Aceasta se realizează în două etape, prima la forma de azotiți și apoi la forma de azotați. Responsabile pentru aceste două etape sunt două bacterii chemoautotrofe (obțin energie din reacții chimice, prin oxidarea compușilor anorganici asemenea amoniacului, azotiților și sulfidelor), respectiv nitrosomonas și nitrobacter.

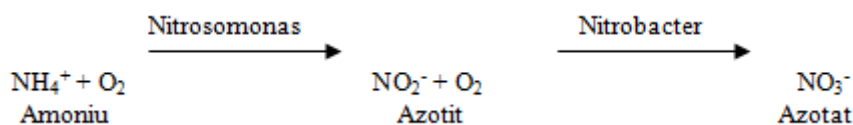
3. NITROGEN SOURCES PRODUCED BY THE HUMAN PEOPLE

The nitrogen sources produced by the human people include the treated and untreated domestic sewages, industrial wastes, atmospheric depositions and the surface drains.

- a. Sewages
- b. Industrial waste waters
- c. The soil leaching on the controlled household waste deposits.
- d. Atmospheric depositions
- e. Surface drains of the rainwater.

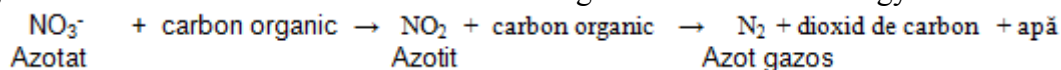
4. THE NITROGEN TRANSFORMATIONS

The nitrification is the process through which the biological oxidation of ammonium is realized. This is realized in two stages, first to the form of nitrites and then to the form of nitrates. Responsible for this two stages are two bacteria chemoautotrofe (that obtain energy from chemical reactions, through the inorganic compounds oxidation, such as nitrites and sulphides) respectively nitrosomonas and nitrobacter.



Reacțiile de transformare sunt în general cuplate și au loc rapid la forma de azotat; nivelul de azotiți la un moment dat este relativ scăzut. Azotații pot fi folosiți în sinteză pentru a sprijini creșterea plantelor sau pot fi substanțial reduși prin denitrificare.

Denitrificarea este reducerea biologică a azotaților la azot gazos. Ea poate fi realizată în mai multe etape pe cale biochimică, cu producere finală de azot gazos. O gamă largă de bacterii heterotrofe iau parte la proces, necesitând carbon organic ca sursă de energie.



Pentru ca procesul de epurare biologic să se desfășoare în condiții optime, raportul optim C:N:P este între 100: 10:1 și 100: 5 : 1.

Principalele transformări pe care azotul le suferă în cadrul mediului înconjurător sunt:

- Reducere (fixare)
- Amonificare
- Sinteză
- Nitrificare
- Denitrificare

Reacțiile de amonificare, sinteză, nitrificare și denitrificare sunt mecanismele primare angajate în epurarea apelor uzate pentru controlul și/sau eliminarea azotului.

Condițiile de mediu care influențează reacțiile includ temperatura, pH-ul, procesele microbiologice, potențialul de oxidare reducere și disponibilitatea substratului, nutrienților și a oxigenului.

În cadrul procesului de epurare biologică transformările suferite de azot sunt nitrificarea și denitrificarea.

5. BAZELE TEORETICE ALE NITRIFICĂRII

Procesul în care azotul (sub forma de ioni de amoniu) din apa uzată neepurată sau decantată este substanțial transformată în

The transformation reactions are generally coupled and held fast to the form of nitrogen, the level of nitrates at one time is relatively low. Nitrates can be used in synthesis to support the plant growth or it can be substantially reduced by denitrification.

Denitrification is the biological reduction of nitrates to gaseous nitrogen. It can be done in several stages in a biological way, with a final production of gaseous nitrogen. A wide range of heterotrophic bacteria take part in the process, requiring organic carbon as an energy source.

Because the biological treatment must to take place under optimum conditions, the optimum ratio C:N:P is between 100: 10:1 and 100: 5 : 1

The main transformation that the nitrogen undergoes in the environment are:

- reducere (fixare)
- amononizare
- nitrificare
- denitrificare

The amononification reactions, synthesis, nitrification, denitrification, are the primary mechanisms involved in the waste water treatment, for the nitrogen control and/or removal.

The environmental conditions that influence reactions, include the temperature, pH, microbiological processes, the oxidation potential, the sublayer, nutrients and oxygen reduction and availability.

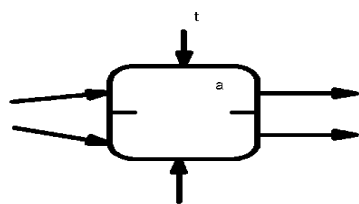
During the biological treatment process, the transformations sustained by nitrogen are the nitrification and the denitrification.

5. THE THEORETICAL BASIS OF NITRIFICATION

The process in which the nitrogen (as ammonium ions) from the untreated or decanted waste water is substantially transformed in nitrites, is known as

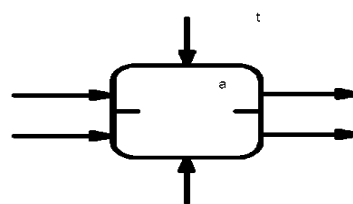
nitrați este cunoscut sub denumirea de "nitrificare biologică".

În procesul de nitrificare au loc două procese importante: reducerea substanței organice, care se realizează cu ajutorul unor bacterii aerobe heterotrofe (vezi figura 1a) și respectiv reducerea azotului amoniacal (nitrificarea propriu-zisă) care se realizează cu ajutorul unor populații de bacterii aerobe autotrofe (vezi figura 1b), care oxidează amoniul la nitrat cu formarea intermediară a nitritului.



(a) aerobe heterotrofe
(a) heterotrophic aerobic

Fig. 1. - *Reprezentarea schematică a metabolismului bacteriilor implicate în procesul de nitrificare*



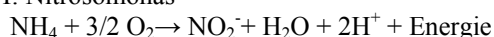
(b) aerobe autotrofe
(b) autotrophic aerobic

Fig. 1 – *Schematic representation of the metabolism of bacteria involved in the nitrification process.*

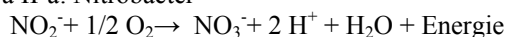
Prin nitrificare înțelegem oxidarea azotului amoniacal ($\text{NH}_4\text{-N}$) în nitrit (NO_2^-) și a nitritului în nitrat (NO_3^-). Principalele două specii de bacterii care realizează procesul de nitrificare sunt Nitrosomonas și Nitrobacter.

Sarcina oxidării este aici preluată de către bacteriile autotrofe (nitrosomonas, nitrobacter):

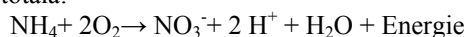
Treapta I: Nitrosomonas



Treapta a II-a: Nitrobacter



Reacția totală:



Este caracterizată printr-un consum mare de oxigen (1 g $\text{NH}_4\text{-N}$ necesită 4,6 g O_2) și printr-o producție mare de acizi (1 mol de $\text{NH}_4\text{-N}$ formează 2 moli de H^+).

Pentru descompunerea substanței organice pe bază de carbon sunt necesare:

- condiții aerobe
- microorganisme heterotrofe aerobe

“biological nitrification”.

In the nitrification process occurs two important processes : the reduction of organic substance that is produced with the help of some aerobic heterotrophic bacteria (see figure 1 a), respectively the ammonia nitrogen reduction (the nitrification itself) that is realized with the help of some autotrophic aerobic bacteria populations (see figure 1 b) which oxidizes ammonia to nitrate with the intermediate formation of nitrite.

By nitrification we understood the ammoniacal nitrogen oxidation ($\text{NH}_4\text{-N}$) to nitrite (NO_2^-) and the nitrite into nitrate (NO_3^-). The two main species of bacteria that realize the nitrification process are Nitrosomonas and Nitrobacter.

The oxidation load is here taken by the autotrophic bacteria (nitrosomonas, nitrobacter):

It is characterized by a high consumption of oxygen (1 g $\text{NH}_4\text{-N}$ requires 4,6 g O_2) and through a large production of acids (1 mole of $\text{NH}_4\text{-N}$ forms two moles of H^+).

For the organic on carbon base substance decomposition are needed :

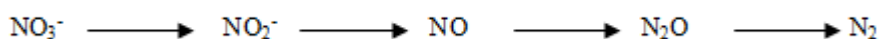
- aerobic conditions
- aerobic heterotrophic

- mediu bogat în oxigen (min. 1 mgO₂/l)
- Pentru procesul de nitrificare sunt necesare:
- condiții aerobe
- microorganisme autotrofe aerobe
- mediu bogat în oxigen (min. 2 mgO₂/l)

Factorii care influențează procesul denitrificare sunt: temperatura, concentrația oxigenului dizolvat, pH-ul, alcalinitatea, inhibitorii, raportul carbon organic influent/azot, mediile oxidativ reductive.

6. PROCESE DE DENITRIFICARE

Transformarea - N la o formă mai ușor de eliminat, este realizată de mai multe tipuri de bacterii dintre care se pot menționa: achromobacter, aerobacter, alcaligenes, bacillus, brevibacterium, flavobacterium, lactobacillus, micrococcus, proteus, pseudomonas și spirillum [2]. Aceste bacterii anoxice heterotrofe, ce își obțin energia necesară dezvoltării din oxidarea carbonului organic, sunt capabile de reducere a azotaților în două etape. Prima etapă o constituie transformarea azotaților la azotiți. Această etapă este urmată de producerea oxidului nitric (NO), oxidului nitros (N₂O) și apoi a azotului gazos.



Ultimii trei compuși sunt de natură gazoasă și pot fi eliberați în atmosferă.

Pentru procesul de denitrificare sunt necesare:

- condiții anoxice (mediu lipsit de oxigen cel mult 0,1 mgO₂/l)
- microorganisme heterotrofe anoxice

Transformarea azotaților la azot gazos are loc cu producere de alcalinitate, ceea ce va conduce la o creștere a pH-ului. Valorile optime pentru pH se găsesc în domeniu 7-8 cu diferite valori optime pentru diferite populații bacteriene.

În cazul în care pentru procesul de denitrificare nu este destul substrat organic

- microorganisms
- environment rich in oxygen (minimum 1 mgO₂/l)
- For the nitrification process is needed :
- aerobic conditions
- aerobic autotrophic microorganisms
- environment rich in oxygen (minimum 2 mgO₂/l)

The factors that influence the denitrification process are : temperature, pH, the dissolved oxygen concentration, alkalinity, inhibitors, the report influential organic carbon/nitrogen, oxidative reductive environment.

6.THE DENITRIFICATION PROCESSES

N conversion to a form more easily to remove, is realised by a several type of bacteria that may be mentioned : achromobacter, aerobacter, alcaligenes, bacillus, brevibacterium, flavobacterium, lactobacillus, micrococcus, proteus, pseudomonas and spirillum [1]. These anoxic heterotrophic bacteria that obtain their energy needed for development of organic carbon oxidation, are able to reduce the nitrates in two stages. The first stage is the conversion of nitrates to nitrites. This step is followed by the nitric oxide production (NO), nitrous oxide (N₂O), and then the gaseous nitrogen.

The last three compounds are of gaseous nature and they can be released into the atmosphere.

For the denitrification process is needed :

- anoxic conditions (environment poor in oxygen at most 2 mgO₂/l)
- anoxic heterotrophic microorganisms

The conversion of nitrates to gaseous nitrogen occurs in the production of alkalinity, leading to an increase of pH. The optimum values of pH are in 7-8 domain with different optimal values for different bacterial populations.

In case that for the denitrification process is not enough organic substrate for his ensuring it can be used different organic

pentru asigurarea lui se pot utiliza diverși compuși organici ca: metanol, etanol, acid acetic, reziduuri materiale de natură organică. Sursele cele mai utilizate ca donatori de electroni sunt materia organică din apa uzată și metanolul. Alegerea lor se face având în vedere partea economică și disponibilitatea locală.

7.CONCLUZII

Compușii care pot duce, prin modificarea lor, la producerea de nitrati sunt :

- azotul molecular ce se regaseste in mod normal in atmosfera (79%) – N_2 ;
- combinatii organice naturale cu azot aflate in : humus, proteinele animale sau vegetale, biomasa microbiana, excrementele animale, urina;
- nitritii (NO_2^-) ;
- compusi ai amoniului NH_4^+ , amoniacul, oxizi ai azotului ;
- compusi pentru fertilizarea solului - ingrasaminte chimice organice si anorganice cu continut de azot : ingrasaminte cu azot sub formă nitrică (azotatul de calciu, azotatul de sodiu, azotatul de potasiu) , ingrasaminte cu azot sub formă amoniacală (amoniac anhidru, ape amoniacale, sulfat de amoniu etc), ingrasaminte cu azot nitric și amoniacal (Azotatul de amoniu, nitrocalcarul), Îngrășăminte cu azot amidic (Urea), ingrasaminte cu azot sub formă organică (Îngrășămintele cunoscute sub numele de organominerale care conțin azot organic și se obțin din lignit și uree), ingrasaminte cu azot organic și mineral (compușii de adiție ai ureei ureosulfatul de amoniu, azotatul de uree, ureoazotatul de calciu), compusi organici precum gunoiul de grajd, compost, mranita, ingrasaminte verzi etc ;
- compusi eliminati in atmosfera din industrie : oxizi de azot, amoniac, poluanti speciali - anorganici si organici, inclusiv cu azot in molecula ;
- compusi eliminati pe sol sau in apa

compounds as: methanol, ethanol, acetic acid, residues of organic materials. Most used sources as electron donors are the organic matter from waste water and methanol. Their choosing is made having regard the economic part and the local availability.

7. CONCLUSIONS

The compounds which may lead to the nitrates production are:

- The molecular nitrogen which is found normally in the atmosphere (79%) – N_2 ;
- Natural organic combinations with nitrogen founded in : mold, animal or vegetable proteins, microbial biomass, animal feces, urine;
- Nitrites (NO_2^-)
- Ammonium compounds NH_4^+ , ammonia, oxides of nitrogen
- Compounds for soil fertility : organic and inorganic fertilizers containing nitrogen: fertilizers with nitrogen as nitric(calcium nitrate, sodium nitrate, potassium nitrate), fertilizers with nitrogen as ammonia(anhydrous ammonia, ammoniacal waters, ammonium sulphate) fertilizers with nitrate and ammonia nitrogen(ammonium nitrate, nitrocalcar) amide nitrogen fertilizers(urea), nitrogen fertilizers with organic form(known as organic minerals containing organic nitrogen, derived from coal and urea) fertilizers with organic and mineral nitrogen, organic compounds such as laystall, compost, garden soil, green fertilizers, etc.
- Industrial compounds released into the atmosphere : nitrogen oxides, ammonia, special pollutants – organic and inorganic, including with nitrogen molecule
- Removed compounds from soil or water from industry: nitrogenous substances(pharmaceuticals, colorants,etc) ammonia.

din industrie : substanțe azotate
(industria farmaceutică, a coloranților,
etc.), amoniac .

BIBLIOGRAFIE

[1] Bucur, Aurelia - Elemente de chimia apei
Editura *H*G*A*, 1999

[2] Negulescu, M. - Epurarea apelor uzate
orășenești. Editura Tehnică, București, 1978

[3] Robescu, D; - Procedee și echipamente
mecanice pentru tratarea și
epurarea apei, Editura București 1982

[4] Robescu, DVerestoy, - Modelarea și
simularea proceselor de epurare, Editura
Tehnică, București 2004

BIBLIOGRAPHY

[1] Bucur, Aurelia -Elements of water
chemistry, Publishing House *H*G*A*,
1999

[2] Negulescu, M. – Urban wastewaters
treatment, , Technical Publishing House
București, 1978

[3] Robescu, D; - Processes and mechanical
equipemnts for the water treatment and
purification, Publishing House București
1982

[4] Robescu, DVerestoy, - The modellind
and the treatment simulation, Technical
Publishing House , București 2000.