

Marek APOLINARSKI, Kamil KUŚMIERSKI, Piotr SOBIECH

*Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Usuwania Ścieków
Wydział Inżynierii Środowiska
Politechnika Warszawska*

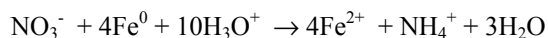
BADANIA PROCESU USUWANIA AZOTANÓW Z WODY PRZEZNACZONEJ DO PICIA Z UŻYCIEM ŻELAZA METALICZNEGO

INVESTIGATIONS OF NITRATE REMOVAL PROCESS FOR DRINKING WATER WITH THE APPLICATION OF METALLIC IRON

Results of laboratory investigations on nitrate removal process for drinking water with the application of metallic iron have been presented in the paper. Variable doses of metallic iron (powder with grain sizes – $10\mu\text{m}$ iron Fe^0 valent) have been added to nitrates polluted water ($46.4\text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$ and $78.74\text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$) and nitrates reduction process has been investigated for different reaction times (10 – 60 min) applying different reaction pH of water solution (pH 3.0 – 5.0). Effects of nitrates reduction in treated water and quantities of reaction by products- ammonia ion and ferrous ion (Fe^{+2}) have been analysed. Most favorable conditions of reduction process, iron dose, reaction time reaction pH value were found and for such conditions final purification process has been carried out to produce potable water meeting present drinking water quality standards. Iron removal process from treated water has been investigated applying oxidation of ferrous form (Fe^{+2}) to ferric form (Fe^{+3}), sedimentation and filtration steps. After excess iron removal ammonia ion elimination process by high alkalization (pH 11.7 – 12.2) and intensive aeration was investigated. High amounts of air were required for effective ammonia removal from aerated water, from 2.5 to $4.5\text{ m}^3/\text{dm}^3$ of water. Ammonia removal efficiency was in the range of 78.6 % - 91.4 %. After aeration, recarbonization process was applied for water pH decreasing. Water after such multistep and sophisticated treatment process unfortunately was not meeting potable water standards due to excess amounts of ammonia, hardness, chlorides (or sulphates). It is necessary to continue investigations for establishing most favorable process conditions of nitrate removal method with metallic iron application to finally produce drinking water of quality meeting Health Ministry Standards from 29. March 2007.

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie wód, a zwłaszcza wód podziemnych azotanami jest poważnym problemem dotyczącym rejonów o intensywnej produkcji rolniczej gdzie woda pobierana jest do picia z płytkich warstw wodonośnych [1-2]. Do usuwania nadmiernej zawartości azotanów z wód mogą być stosowane metody biologiczne i metody fizykochemiczne. Najczęściej stosowane procesy biologiczne to denitryfikacja heterotroficzna [3-4], denitryfikacja autotroficzna wodorowa [5], denitryfikacja autotroficzna, siarkowa [6]. Z metod fizykochemicznych należy wymienić proces wymiany jonowej [7], odwróconej osmozy i elektrodializy [8], redukcji katalitycznej [9] oraz redukcji z zastosowaniem katalitycznego żelaza [10]. Zarówno procesy biologiczne jak i procesy fizyko-chemiczne są stosowane w chwili obecnej na skalę techniczną. Stosunkowo najbardziej rozpowszechniony jest proces wymiany jonowej ze względu na prostotę instalacji. Niestety powstają znaczne ilości odcieków poregeneracyjnych wymagających skomplikowanego oczyszczania. Procesy biologiczne, zwłaszcza proces denitryfikacji heterotroficznej jest bardzo skuteczną metodą usuwania azotanów z wód przeznaczonych do picia, nie zmieniającą składu wody, tak jak to ma miejsce w przypadku wymiany jonowej. Niestety następuje zanieczyszczenie bakteriologiczne wody wymagające jej doczyszczania na drodze filtracji, a następnie dezynfekcji. W praktyce proces denitryfikacji może być prowadzony w układzie złóż stacjonarnych [11] lub fluidalnych [12]. Szereg wad, jakimi obarczone jest usuwanie azotanów z wód metodą wymiany jonowej, odwróconej osmozy, czy metodami biologicznymi sprawiły, że ostatnio dużo uwagi poświęca się procesom katalitycznej redukcji i redukcji za pomocą żelaza metalicznego [13]. Przedmiotem niniejszego artykułu jest prezentacja wyników badań nad zastosowaniem metalicznego żelaza (Fe^0) do redukcji azotanów obecnych w wodzie przeznaczonej do picia. Badania procesu prowadzone są od wielu lat i w wielu ośrodkach [14-17]. W efekcie prowadzonych od wielu lat badań zaproponowano różne mechanizmy reakcji. Za najbardziej prawdopodobny przebieg reakcji redukcji azotanów z użyciem żelaza metalicznego uznaje się mechanizm opisany poniżej:



Jako produkty uboczne reakcji powstają znaczne ilości żelaza dwuwartościowego oraz stechiometryczne w stosunku do zawartości azotanów ilości azotu amonowego, którego usuwanie z wody przeznaczonej do picia nie jest łatwe. Konieczne jest zastosowanie rozbudowanych procesów doczyszczania wody po procesie redukcji z użyciem żelaza metalicznego, aby uzdatniona woda spełniała wymagania jakim powinna odpowiadać woda do picia [18].

2. Metodyka badań

Badania procesu redukcji azotanów za pomocą metalicznego żelaza prowadzono w skali laboratoryjnej, w systemie porcjowym. Badania prowadzone były w różnych wariantach. Badano wpływ takich czynników jak: odczyn roztworu, początkowe stężenie azotanów i dawka żelaza metalicznego. Do badanej wody o różnych stężeniach azotanów (46.4 i 78.74 mg NO_3^-/dm^3) dodawano żelazo metaliczne o wielkości cząstek około $10 \mu m$ w ilościach od 1 do 3 g/ dm^3 przy różnych początkowych odczynach

roztworu w zakresie 3.0 – 5.0 pH. Zawartość reaktora o pojemności 1 dm³ mieszana była za pomocą mieszadła mechanicznego ze szklanymi łopatkami przez okres 60 minut. Próbkę wody do oznaczeń pobierane były w ilości 100 cm³ każda po czasie 10, 30 i 60 minut. W celu przerwania redukcji azotanów oddzielano żelazo metaliczne na sączkach twardych przemytych wodą pozbawioną amoniaku. W uzyskanym przesączu oznaczano zawartość żelaza dwuwartościowego i ogólnego. W celu oznaczenia pozostałych parametrów jakości wody takich jak azotany, azotyny i amoniak konieczne było całkowite usunięcie jonów żelazowych z roztworu. Próbkę alkalizowano do pH około 8.0 za pomocą 0.1 i 1.0 n NaOH, następnie dodawano kilka kropli perhydrolu i ponownie alkalizowano do pH= 8.0. Wytrącony osad wodorotlenku żelaza (III) usuwano przez filtrację na sączkach twardych pozbawionych amoniaku. Doświadczenia prowadzone były z utrzymywaniem i bez utrzymywania stałego odczynu pH roztworu. Podczas eksperymentów z utrzymywaniem stałego odczynu pH dozowano w sposób ciągły kwas solny [1+1]HCl mający na celu utrzymanie stałego odczynu w trakcie procesu, a więc 3, 4, lub 5 pH. Sprawdzono również możliwość wykorzystania dwutlenku węgla jako czynnika obniżającego odczyn roztworu. W tym celu przepuszczano przez wodę określone objętości gazu (1500 – 31500 cm³CO₂/dm³wody) i mierzono towarzyszące temu zmiany odczynu.

Oprócz określenia kinetyki przebiegu redukcji azotanów dla różnych wariantów procesowych istotną częścią wykonywanych badań było zbadanie skuteczności doczyszczających procesów jednostkowych zapewniających uzyskanie takiej jakości wody, aby spełniła wymagania jakości wody do picia [18]. Badano proces usuwania nadmiernej ilości żelaza z wody poprzez utlenianie i sedymentację, usuwanie amoniaku poprzez alkalizację i intensywne napowietrzanie. Ostatnim etapem było obniżenie odczynu wody poprzez rekarbonizację. Badania nad usuwaniem żelaza, amoniaku i procesem rekarbonizacji prowadzone były dla wody po procesie usuwania azotanów dla następujących parametrów: pH = 3 ±0.15, początkowe stężenie azotanów 78.74 mgNO₃/dm³ i dawce żelaza 2 g/dm³. Po przeprowadzeniu procesu redukcji azotanów oddzielano żelazo metaliczne poprzez dekantację wody nadosadowej. Następnie dodawano wodorotlenek wapnia i wodę utlenioną (perhydrol) w celu utlenienia żelaza dwuwartościowego i wytrąceniu go w postaci osadu. Określano ilość powstającego osadu, a pozostałą wodę nadosadową przepuszczano przez laboratoryjny filtr piaskowy. Po usunięciu żelaza z wody określano efektywność usuwania amoniaku z wody przez napowietrzanie. Proces prowadzono przy wysokich odczynach rzędu 11.7 – 12.2 pH. Określono stopień usuwania amoniaku przy ilościach przepuszczonego powietrza wahających się w granicach 2 – 4.5 m³ na 1 dm³ oczyszczanej cieczy. Ostatnim etapem stosowanego procesu doczyszczania była rekarbonizacja uzdatnianej wody. Badano wpływ jedno i dwustopniowej dekarbonizacji na twardość oczyszczanej wody. Określano ilość dwutlenku węgla potrzebnego do przeprowadzenia obydwu procesów i określano końcową jakość wody w zakresie jej podstawowych wskaźników fizykochemicznych. Zakres kontroli analitycznej obejmował następujące wskaźniki: odczyn, barwa, mętność, azot azotanowy, azot azotynowy, azot amonowy, zawartość żelaza dwu i ogólnego, mangan, chlorki, siarczany, twardość ogólną i twardość wapniową

Większość oznaczeń wykonywano z użyciem odczynników i spektrofotometru HACH DR/2400.

3. Wyniki badań

3.1. Wpływ odczynu i dawki żelaza metalicznego na przebieg redukcji azotanów

Jak wynika z dotychczasowych badań procesu [14-17] istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność procesu redukcji azotanów z użyciem metalicznego żelaza jest odczyn wody i dawka czynnika redukującego. W prowadzonych badaniach stosowano dwa warianty procesu, bez zapewniania stałego odczynu wody i z zapewnianiem stabilnego odczynu w trakcie procesu na poziomie 3, 4 i 5 pH. Pierwszy wariant okazał się mało skuteczny, gdyż stopień redukcji azotanów był niewielki (ok. 20%) i reakcja redukcji ustawała po kilku minutach. Dlatego dalsze badania polegały na prowadzeniu doświadczeń z zapewnieniem stałego odczynu wody w trakcie całego okresu eksperymentu. Dawkowano HCl aby utrzymać stabilny odczyn na poziomie 3, 4 i 5.0 pH, dla różnych dawek żelaza metalicznego zmienianych w zakresie 0.5, 1.0 i 2.0 g/dm³ i dla różnych stężeń azotanów w wodzie surowej (46.40 i 78.74 mgNO₃/dm³). Najszybciej proces redukcji azotanów przebiegał dla najniższego, utrzymywanego odczynu, pH = 3.0. Ze wzrostem dawki żelaza metalicznego uzyskiwano podwyższenie efektów redukcji azotanów. Najmniejsze redukcje uzyskiwano dla dawki 0.5 g/dm³, najwyższe dla dawki 2.0 g/dm³. Prowadząc proces dla pH=3.0 uzyskiwano od 76.4% do 96.9 % usunięcia azotanów po czasie 60 minut. Dla pH = 4.0 wartości te zawierały się w przedziale od 44.0% do 96.2 %, zaś dla pH=5.0 wynosiły od 6.3 do 16.5 %. Wartości górne odnosiły się do najwyższej dawki żelaza, wartości dolne do dawki najniższej. Wyniki uzyskane dla wyższego, wyjściowego stężenia azotanów – 78.74 mgNO₃/dm³ były podobne jak dla stężenia niższego – 46.40 mgNO₃/dm³.

Na rys. 1 przedstawiono przebieg redukcji azotanów w czasie w zależności od pH wody dla dawki żelaza wynoszącej 1 g/dm³, a na rys.2 przedstawiono przebieg redukcji azotanów w zależności od utrzymywanego odczynu wody przy większej dawce żelaza metalicznego wynoszącej 2 g/dm³. Jak widać z porównania przedstawionych zależności proces redukcji zachodził znacznie szybciej i efektywniej dla większej, optymalnej dawki żelaza metalicznego. Na kolejnym rys.3 przedstawiono przebieg redukcji azotanów w zależności od dawki żelaza metalicznego, przy utrzymywaniu jednakowego odczynu wody, wynoszącego pH = 3.0 (± 0.15). Proces zachodził najszybciej dla najwyższej dawki żelaza metalicznego i najniższego odczynu. Z kolei dla porównania na rys. 4 przedstawiono przebieg procesu redukcji azotanów w zależności od stosowanych dawek żelaza metalicznego przy dość wysokim utrzymywanym odczynie wody rzędu

pH = 5.0 (± 0.15). Widać wyraźnie, że niezależnie od wielkości stosowanych dawek żelaza metalicznego uzyskiwane efekty zmniejszenia zawartości azotanów były niewielkie.

3.2 Produkty uboczne procesu redukcji azotanów

W wyniku redukcji azotanów za pomocą żelaza metalicznego (zero wartościowego) powstają produkty uboczne, którymi są żelazo dwuwartościowe i amoniak. Według niektórych doniesień [16,17] produktem ubocznym mogą być również azotyny.

W ramach prowadzonych badań określano zawartość azotanów, azotynów, amoniaku, żelaza dwuwartościowego i żelaza ogólnego w trakcie trwania procesu redukcji dla różnych stosowanych stężeń żelaza metalicznego i dla różnych utrzymywanych odczynów pH środowiska wodnego. W żadnym wypadku nie stwierdzono obecności azotynów, a cała zawartość zredukowanego jonu azotanowego przechodziła w formę azotu amonowego. Przykładowe zmiany w składzie chemicznym wody w czasie redukcji azotanów dla dawki żelaza metalicznego 2g/dm^3 , utrzymywanego odczynu roztworu $\text{pH} = 3.0(\pm 0.15)$ i dla początkowego stężenia azotanów 78.74 mg/dm^3 przedstawiono w tabeli 1. Jak wspomniano powyżej ilość moli powstającego amoniaku odpowiadała ilości moli zredukowanych azotanów. Dla analizowanych, przedstawionych w tabeli nr 1 warunków prowadzenia procesu ilość powstającego jonu amonowego była znaczna i wynosiła przeszło 20 mg/dm^3 .

Oprócz znacznych ilości jonu amonowego do uzdatnianej wody przechodziły duże ilości żelaza dwuwartościowego. Uzyskany stosunek molowy żelaza dwuwartościowego przechodzącego do roztworu, do usuniętych azotanów wahał się w granicach 1.14 -5.22. Ponieważ żelazo dwuwartościowe łatwo ulega utlenieniu do żelaza trójwartościowego oznaczano również zawartość żelaza ogólnego. Uzyskany stosunek żelaza ogólnego w wodzie do usuniętych azotanów wahał się w granicach 3.95-6.64 w zależności od warunków prowadzenia procesu. Większe ilości żelaza ogólnego niż żelaza dwuwartościowego wynikały z łatwości utleniania się formy dwuwartościowej do trójwartościowej w trakcie np. przygotowania próbek do oznaczeń (sączenie próbek). Generalnie ilości przechodzącego żelaza do roztworu wzrastały przy zwiększających się dawkach żelaza metalicznego stosowanych w procesie redukcji azotanów, co widać na rys.4. Stężenia żelaza ogólnego w wodzie po zakończeniu procesu redukcji azotanów były znaczne i wahały się w zakresie $200\text{-}300\text{ mg/dm}^3$, zależnie od warunków prowadzenia eksperymentów.

3.3 Doczyszczanie wody po procesie redukcji azotanów z użyciem żelaza metalicznego

Po procesie redukcji azotanów z użyciem żelaza metalicznego powstają znaczne ilości substancji, które należy usunąć z wody, aby spełniała ona warunki określone w Rozporządzeniu Ministerstwa Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia [18]. Do wody przechodzą bardzo duże ilości żelaza, nawet w ilościach $300 - 350\text{ mg/dm}^3$. Przekraczają one znacznie ilości znajdujące się naturalnie w wodach podziemnych. Dlatego też zastosowano wstępny proces usuwania nadmiaru żelaza na drodze sedymentacji, poprzedzający typowy proces filtracji na filtrach piaskowych, pośpiesznych. W tabeli 2 przedstawiono przebieg procesu zagęszczania się osadu wodorotlenku żelaza w ciągu 90 minutowego okresu sedymentacji oraz stężenie żelaza pozostałego w cieczy nadosadowej. Można zauważyć, że ilości powstających osadów były znaczne, dochodzące do 16 % całkowitej ilości oczyszczanej cieczy, a woda nadosadowa w dalszym ciągu wymagała doczyszczania (około 5 mgFe/dm^3).

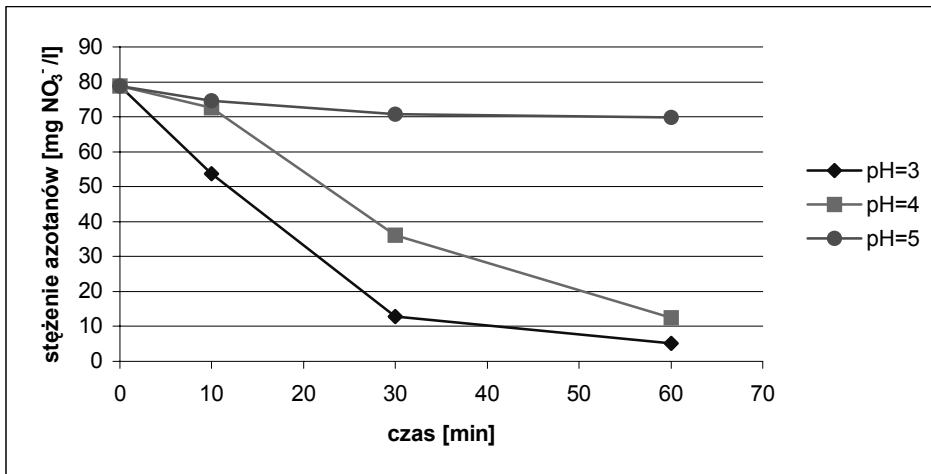
Do usuwania amoniaku zastosowano metodę odpędzania powietrzem przy znacznie podwyższonym odczynie wody rzędu $\text{pH} = 11.7 - 12.2$. Alkaliczację wody przeprowadzano za pomocą wodorotlenku wapnia. Wodę napowietrzano w reaktorze o

pojemności 0.5 dm^3 z intensywnością $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$. Wyniki badań procesu usuwania amoniaku na drodze napowietrzania przedstawiono w tabeli 3. Początkowa zawartość amoniaku wynosiła $22.7 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Stosowano znaczne ilości powietrza, w granicach $2.0 - 4.5 \text{ m}^3/\text{dm}^3$ wody. Uzyskano wysokie, procentowe efekty zmniejszenia zawartości amoniaku, nawet do 91.4% , lecz zawartość końcowa amoniaku w wodzie była w dalszym ciągu dosyć wysoka, rzędu $1.95 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Zgodnie z aktualnymi przepisami dopuszczalna zawartość amoniaku w wodzie nie powinna być większa niż $0.5 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Ostatnim etapem prowadzonych badań było obniżenie nadmiernego odczynu wody po procesie usuwania nadmiernej zawartości amoniaku przez przedmuchiwanie. Zastosowano proces rekarbonizacji przy użyciu dwutlenku węgla. Badano proces rekarbonizacji jednostopniowej i rekarbonizację dwustopniową z etapem pośrednim, wytrącaniem nadmiaru węglanu wapniowego. W obydwu wypadkach nie udało się usunąć nadmiernej twardości wody poniżej wielkości normowanej – $500 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$. Dla rekarbonizacji jednostopniowej końcowa twardość wody wynosiła $1150 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$, a dla rekarbonizacji dwustopniowej końcowa twardość wody wynosiła $805 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$. Uzdadniona woda oprócz podwyższonej twardości zawierała zwiększone ilości jonów siarczanowych lub chlorkowych, zależnie od tego jaki kwas był stosowany do utrzymywania odczynu wody na niskim poziomie ($\text{pH} = 3.0 - 5.0$) w trakcie prowadzenia procesu redukcji azotanów z użyciem żelaza metalicznego. Należy również wspomnieć o fakcie, że zawartość jonu amonowego w uzdatnianej wodzie nie spadała praktycznie poniżej $2.0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ pomimo stosowanych bardzo dużych ilości powietrza atmosferycznego do jego odpędzania. Na podstawie przeprowadzonych badań procesu doczyszczania wody po usuwaniu nadmiernej zawartości azotanów na drodze redukcji z użyciem żelaza można stwierdzić, że ich skuteczność nie była w pełni zadawalająca. Konieczne jest dalsze kontynuowanie badań i taka optymalizacja warunków prowadzenia procesu aby ostatecznie uzyskać wodę o jakości odpowiadającej jakości wody do picia. Generalnie nasuwa się spostrzeżenie, że metoda z użyciem żelaza metalicznego nie nadaje się do uzdatniania wód o wielokrotnym przekroczeniu dopuszczalnych stężeń azotanów, ze względu na bardzo duże ilości powstających ubocznych produktów reakcji, a więc żelaza dwuwartościowego i amoniaku. O ile usunięcie żelaza do niskiego, normowanego poziomu jest możliwe przy zastosowaniu dostępnych technik (napowietrzane, sedymentacja, filtracja) to usuwanie dużych ilości amoniaku do niskiego poziomu końcowego ma swoje ograniczenia. Dlatego dalsze planowane badania ukierunkowane będą na ustaleniu dopuszczalnych, maksymalnych ilości azotanów zredukowanych z użyciem żelaza metalicznego tak aby powstający produkt mógł być skutecznie doczyszczony i spełniał wymagania jakości wody do picia w zakresie wszystkich istotnych wskaźników.

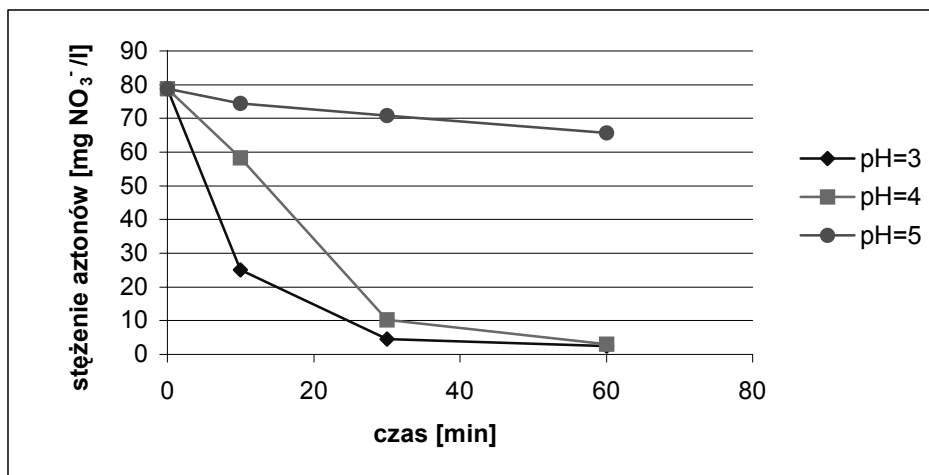
5. Podsumowanie

Przeprowadzono badania laboratoryjne nad określeniem efektywności usuwania nadmiernej zawartości azotanów z wody przeznaczonej do picia na drodze redukcji z użyciem żelaza metalicznego. Proces zachodzi dość szybko i efektywnie, konieczne jest jednak utrzymywanie obniżonego odczynu wody rzędu 3.0 – 5.0 pH. Badano zastosowanie dawek żelaza metalicznego w postaci pyłu żelaza zero wartościowego o wielkości ziaren około $10\ \mu\text{m}$ w ilościach $0.5 - 2.0\ \text{g/dm}^3$. Najlepsze efekty osiągnięto przy utrzymywanym odczynie $\text{pH} = 3.0$ i dawce żelaza metalicznego $2.0\ \text{g/dm}^3$ (96.9 % uaunięcia azotanów). W wyniku redukcji azotanów powstają produkty uboczne reakcji, znaczne ilości żelaza (dwu wartościowego i ogólnego) oraz amoniak. Nie stwierdzono powstawania azotynów. W ramach wykonywanych badań określono efektywność zastosowania jednostkowych procesów doczyszczających mających na celu uzyskanie produktu końcowego wody o jakości nadającej się do picia. Powstające bardzo duże ilości żelaza mogą być skutecznie oddzielone od wody na drodze utleniania, sedymentacji i filtracji na piaskowych filtrach pospiesznych. Do usuwania amoniaku zastosowano intensywne napowietrzanie wody w silnie alkalicznym środowisku (11.7-12.2). Pomimo znacznych ilości stosowanego do przedmuchiwania powietrza nie udało się obniżyć stężenia amoniaku w wodzie poniżej $2\ \text{mg/dm}^3$ (przy wartości początkowej = $22.70\ \text{mg/dm}^3$). Ostatnim procesem w ciągu technologicznym była rekarbonizacja wody za pomocą dwutlenku węgla. Badano efektywność i jakość końcową wody po procesie dekarbonizacji jednostopniowej i dwustopniowej. W obydwu przypadkach twardość ogólna wody przekraczała dopuszczalne wielkości określone w aktualnych przepisach.



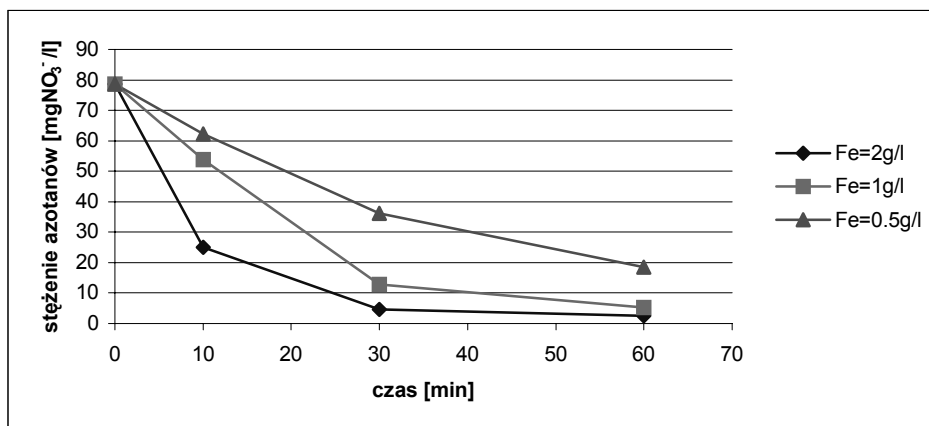
Rys.1. Przebieg procesu redukcji azotanów z użyciem żelaza metalicznego dla różnych odczynów wody. Dawka żelaza- $1\ \text{g/dm}^3$.

Fig.1. Results of nitrates reduction with application of metallic iron for different reaction pH stabilized values. Metallic iron dose – $1\ \text{g/dm}^3$.



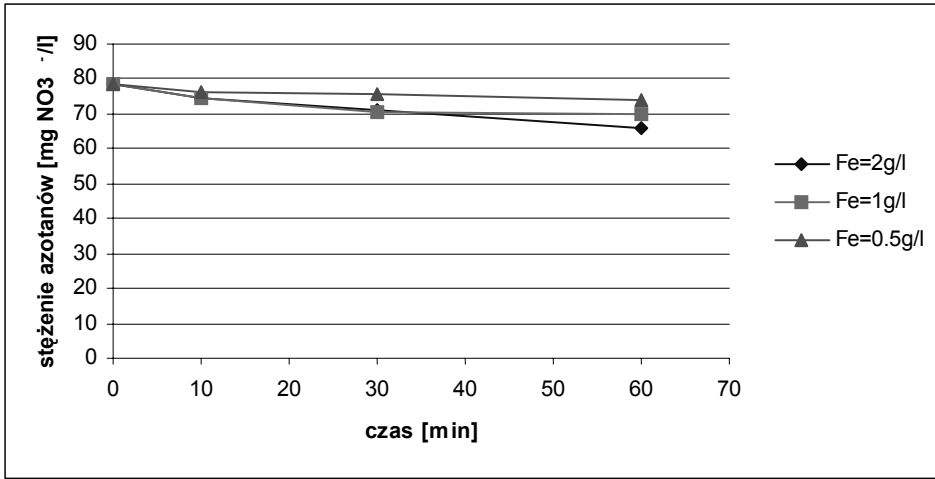
Rys.2. Przebieg procesu redukcji azotanów z użyciem żelaza metalicznego dla różnych odczynów wody. Dawka żelaza- 2g/dm³.

Fig.2. Results of nitrates reduction with application of metallic iron for different reaction pH stabilized values. Metallic iron dose – 2 g/dm³.



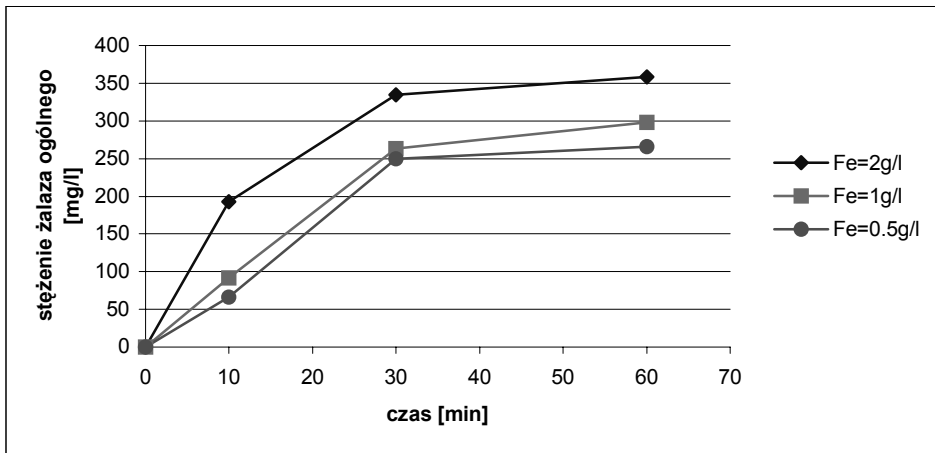
Rys.3. Przebieg redukcji azotanów w zależności od dawki żelaza metalicznego przy utrzymywaniu jednakowego odczynu wody pH = 3.0(±0.15)

Fig.3. Results of nitrates reduction for variable metallic iron doses for stable reaction pH values = 3.0 (±0.15).



Rys.4. Przebieg redukcji azotanów w zależności od dawki żelaza metalicznego przy utrzymywaniu jednakowego odczynu wody $pH = 5.0(\pm 0.15)$

Fig.4. Results of nitrates reduction for variable metallic iron doses for stable reaction pH values = 5.0 (± 0.15).



Rys.5 Ilość żelaza ogólnego, jaka przeszła do roztworu w wyniku redukcji azotanów, w zależności od dawki żelaza metalicznego, przy utrzymaniu stałego odczynu wody $pH = 3.0(\pm 0.15)$ i dla początkowego stężenia azotanów = 78.74 mg/dm^3

Fig.5. Amount of iron dissolved in water as a result of nitrates reduction with application of metallic iron for stable reaction conditions $pH = 3.0(\pm 0.15)$ and initial nitrates concentration = 78.74 mg/dm^3

Tab. 1. Zmiany w składzie chemicznym wody w czasie redukcji azotanów dla utrzymywanego $pH = 3,0 (\pm 0,15)$, dawki żelaza = $2g/dm^3$ i początkowego stężenia azotanów = $78,74 mg/dm^3$.

Tab. 1. Changes of treated water quality for nitrates reduction process with for metallic iron for concentration $2 g/dm^3$, stable reaction $pH = 3.0 (\pm 0.15)$ and initial nitrates amount = $78.74 mg/dm^3$.

Wskaźnik	Jednostka	czas [min]			
		0	10	30	60
Stężenie azotanów	$mgNO_3^-/l$	78,74	24,97	4,6	2,48
	$mmolNO_3^-/l$	1,27	0,4	0,07	0,04
Stężenia azotynów	$mgNO_2^-/l$	0,003	n.w	n.w	n.w
Stężenie amoniaku	$mgNH_4^+/l$	0,09	15,56	21,78	22,68
	$mmolNH_4^+/l$	0,005	0,87	1,21	1,26
Zredukowane azotany	$mmolNO_3^-/l$	-	0,87	1,2	1,23
Redukcja azotanów	%	-	31,4	94,5	96,9
Stężenie żelaza (II)	$mgFe^{2+}/l$	n.w	148,60	287,20	295,40
	$mmolFe^{2+}/l$	n.w	2,65	5,13	5,28
Stężenie żelaza (II+III)	$mgFe^{og}/l$	0,09	192,40	334,80	358,80
	$mmolFe^{og}/l$	0,002	3,44	5,98	6,40
Stosunek żelaza (II) do usuniętych azotanów	$\frac{mmolFe^{2+}}{mmolNO_3^-}$	-	3,05	4,28	4,29
Stosunek żelaza (II+III) do usuniętych azotanów	$\frac{mmolFe^{og}}{mmolNO_3^-}$	-	3,95	4,98	5,20

Tab. 2. Ilość osadu powstałego w wyniku wytrącenia żelaza po procesie redukcji azotanów dla dawki żelaza metalicznego 2 g/dm^3 , utrzymywanego $\text{pH} = 3 (\pm 0,15)$, początkowego stężenia azotanów $= 78,74 \text{ mg/dm}^3$.

Tab. 2. Amount of iron sludge from nitrates reduction process with application of metallic iron for its dose 2 g/dm^3 , stable reaction $\text{pH} = 3.0 (\pm 0.15)$ and initial nitrates concentration $= 78.84 \text{ mg/dm}^3$.

Czas sedimentacji [min]	Objętość osadu [cm^3]	stężenie żelaza w wodzie nadosadowej mg/dm^3
5	380	9,2
10	285	6,4
30	200	6,1
45	180	5,8
60	160	5,0
90	160	4,9

Tab. 3. Skuteczność usuwania amoniaku podczas napowietrzania wody alkalizowanej wodorotlenkiem wapnia dla utrzymywanego $\text{pH} = (11,7-12,2)$, początkowego stężenia amoniaku $= 22,70 \text{ mg/dm}^3$ i intensywności napowietrzania $Q = 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$.

Tab. 3. Effectivity of ammonia removal process as a result of intensive aeration in alkaline conditions ($\text{pH} = 11.7 - 12.2$), initial ammonia concentration $= 22.70 \text{ mg/dm}^3$ and aeration intensity $Q = 0.3 \text{ m}^3/\text{h}$.

Przepuszczone powietrze [m^3/l]	Początkowe stężenie amoniaku mgNH_4^+/l	końcowe stężenie amoniaku mgNH_4^+/l	Stopień usunięcia amoniaku %
2,0	22,70	4,85	78,6
2,5		4,05	82,1
3,0		3,29	85,5
3,5		2,67	88,2
4,0		2,20	91,1
4,5		1,95	91,4

Bibliografia

- [1] Pleczyński.J. Azotany w wodach podziemnych do picia. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 1984, 11,199-201.
- [2] Roman.M. Contamination of subsurface water resources by nitrates. *Conf.proc. "MAB Project 5 Workshop"*.Budapest 1985, 303-313.
- [3] Kowal.A.,Świdarska-Bróż,M. Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne PWN, Warszawa-Wrocław, 1996.

- [4] Roennefahrt, K.W. Nitrate elimination with heterotrophic aquatic microorganisms in fixed bed reactors with buoyant carriers. *Aqua*, 1986, 5, 279-282.
- [5] Gross, H., Treutler, T. Biological denitrification process with hydrogen oxidizing bacteria for drinking water treatment. *Aqua*, 1986, 5, 288-290.
- [6] Shippers, J.C., Mulder, F.G., Van Lieshout, J.W. Removal of nitrate by slow sulphur/limestone filtration. *Aqua*, 1986, 5, 274-280.
- [7] Apolinarski, M. Ocena techniczno-ekonomicznej efektywności usuwania azotanów z wód podziemnych metodą wymiany jonowej. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 1993, 3, 34-36.
- [8] Rautenbach, R., Kopp, W., Hellekes, R., Peters, R., Opbergen, G. Separation of nitrate from well water by membrane process (reverse osmosis/reversal). *Aqua*, 1986, 5, 143-144.
- [9] Reddy, J.K., Lin, J. Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. *Water Research*, 2000, 34(3), 995-1011.
- [10] Huang, C.P., Wang, H.W., Chiu, P.C. Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research*, 1997, 32 (8), 2257-2264.
- [11] Apolinarski, M., Roman, M. Technical and economical efficiency of some selected methods for nitrate removal from ground water. *Conf. proc. "Inorganic Nitrogen Compounds and Water Supply", IWSA, Hamburg 1991*, 71-77.
- [12] Boehler, E., Haldenwag, W. Das NEBIORohrreaktor-verfahren zur Nitratentfernung aus Trinkwasser- Errichtung und Ergebnisse der Versuchsanlage Coswig bei Dresden. *Wasserwirtschaft- Wassertechnik*, 1990, 8, 162-165.
- [13] Kuśmierski, K., Sobiech, P. Badania procesu usuwania azotanów z wód podziemnych z wykorzystaniem procesów redukcyjnych. Praca dyplomowa wykonana w Instytucie Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem Dr inż. Marka Apolinarskiego. Warszawa 2007 r.
- [14] Yang, G.C., Lee, H.L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron, kinetics and pathways. *Water Research*, 2005, 39(5) 884-894.
- [15] Ruangschainikom, Ch., Liao, C.H., Anotai, J., Lee, M.T. Characteristics of nitrate reduction by zero valent iron powder in the recirculated and CO₂ – bubbled system. *Water Research*, 2006(40), 195-204.
- [16] Liao, H.S., Kang, S.H., Hsu, Y.W. Zero valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water Research*, 2003, 37 (4), 4109-4118.
- [17] Huang, J., Zhang, T.C. Effect of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron system without aqueous Fe²⁺. *Water Research*, 2005, 39(9), 1751-1760.
- [18] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia. Dz.U. nr 61, poz. 417