

Wojciech BALCERZAK, Joanna BĄK

Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska
Politechnika Krakowska

UZDATNIANIE WÓD Z PODWYŻSZONĄ ZAWARTOŚCIĄ AZOTANÓW

TREATMENT OF WATER WITH HIGH NITRATES CONCENTRATION

Sources of nitrogen compounds in water were characterized in the paper. Based on the so called “Nitrates directive” the areas from which nitrates discharge should be limited were identified and the nitrates concentration range in these areas was presented, additionally, the paper presents the overview of unconventional unit processes used for nitrates removal from water, such as: membrane processes, ion exchange (corix method), biological nitrification and its variations, membrane bioreactors, catalytic reduction. The efficiency of the processes was evaluated and their possible applications in practical operations were discussed.

1. Wprowadzenie

Intensywny rozwój rolnictwa, przemysłu oraz emisja tlenków azotu do atmosfery sprawiają, że obserwuje się wzrost stężenia związków azotowych w wodach powierzchniowych i podziemnych ponad wartości normatywne. Obecność związków azotu w ujmowanej wodzie komplikuje układy uzdatniania. Azot amonowy w stężeniach powyżej 0,9 mg /dm³ utrudnia, a czasami nawet uniemożliwia odmanganianie wody i stwarza kłopoty podczas dezynfekcji chlorem. Obecność jonów NH₄⁺ i NO₃⁻ w wodzie oczyszczonej sprzyja wtórnemu rozwojowi mikroorganizmów w sieci wodociągowej. Natomiast występowanie azotanów w wodzie przeznaczony do picia i potrzeb gospodarczych stwarza zagrożenie dla zdrowia jej odbiorców, jest czynnikiem mutagennym i kancerogennym dla ludzi. Dopuszczane przez polskie ustawodawstwo maksymalne stężenie azotu azotanowego w wodzie przeznaczony do spożycia wynosi 50 mg NO₃⁻ /dm³ (ok. 11,3 mg N/ dm³), natomiast zalecane 25 mg NO₃⁻ /dm³. Są to wartości zgodne z przepisami obowiązującymi w innych krajach, w tym w Unii Europejskiej, a także zalecane przez Światową Organizację Zdrowia (WHO). Natomiast dopuszczalne stężenia amoniaku i azotynów wynoszą odpowiednio 0,5 mg NH₄⁺ /dm³, 0,5 mg NO₂⁻ /dm³ [5].

Ze względu na szkodliwe działanie azotanów oraz częstotliwość i ilość spożywanej wody sprawą niezwykle ważną stało się poszukiwanie skutecznych i ekonomicznych metod usuwania związków azotu, a w szczególności azotanów z wody przeznaczonej do celów komunalnych.

2. Źródła azotanów w wodzie

Azotany występujące w wodach pochodzą z dwóch grup źródeł:

- źródła punktowe, lokalne:
 - infiltracja ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych:
 - ✓ zanieczyszczenia wód ściekami bytowo - gospodarczymi oraz z hodowli zwierząt dotyczy głównie terenów wiejskich, na których brak jest zbiorczej kanalizacji,
 - odcieki z niewłaściwie zorganizowanych składowisk odpadów:
 - ✓ w przypadku nieszczelności składowiska istnieje niebezpieczeństwo przesiąkania odcieków do wód gruntowych. Stopień zanieczyszczenia wód zależy głównie od rodzaju gromadzonych odpadów i wieku składowiska oraz sposobu jego przygotowania do eksploatacji,
- źródła obszarowe:
 - spływy z intensywnie nawożonych terenów wykorzystywanych rolniczo:
 - ✓ nawozy azotowe rozpuszczone w roztworze glebowym i wymyte poza strefę systemu korzeniowego, zanim zostały pobrane przez rośliny lub mikroorganizmy glebowe,
 - ✓ nawozy naturalne, z których azot w formie amonowej pod wpływem mikroorganizmów zostaje zamieniony na łatwo rozpuszczalne i podlegające wymyciu azotany,
 - ✓ mineralizująca się substancja organiczna w glebie, głównie w okresie jesieni i w warunkach bardziej intensywnych opadów, gdy gleba jest pokryta obumarłą roślinnością lub jej częściami,
 - suche i mokre opady atmosferyczne:
 - ✓ w wyniku działalności człowieka, do atmosfery przedostaje się rocznie ok. 6,7 mln ton azotu. Znaczna ich ilość po przemianach zachodzących w fazie gazowej, powraca na powierzchnię ziemi w postaci kwasu azotowego. Ocenia się, że kwasowość opadów atmosferycznych z jednej trzeciej wynika z obecności kwasu azotowego.

3. Prawne uwarunkowania zawartości azotanów w wodzie

W celu ograniczenia zanieczyszczenia azotanami ze źródeł rolniczych konieczne były zmiany niewłaściwie prowadzonej gospodarki rolnej. Rada Wspólnoty Europejskiej przyjęła w 1991 r. tzw. „Dyrektywę azotanową” 91/676/EWG dotyczącą ochrony wód przed zanieczyszczeniem powodowanym przez azotany pochodzące ze źródeł rolniczych. Wdrożenie przepisów dyrektywy do polskiego prawa dokonane zostało przez ustawę z dnia 18 lipca 2001r. – Prawo wodne, która zaczęła obowiązywać od 1 stycznia 2002 r. oraz poprzez rozporządzenie wykonawcze - Rozporządzenie Ministra Środowi-

ska z dnia 23 grudnia 2002 w sprawie kryteriów wyznaczenia wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych.

Dyrektywę Rada Wspólnoty Europejskiej uzasadniła między innymi faktem wzrostu zawartości azotanów w wodach na niektórych obszarach państw członkowskich, przekraczające dopuszczalne standardy określone w dyrektywach, odnoszących się do jakości wody ujmowanej dla celów zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia, oraz wpływem azotanów na intensyfikację procesu eutrofizacji w wodach powierzchniowych. Celem dyrektywy jest zmniejszenie zanieczyszczenia wód spowodowanego azotanami ze źródeł rolniczych oraz zapobieganie dalszemu zanieczyszczeniu [4].

Państwa Wspólnoty zobowiązane zostały do wyznaczenia stref zagrożenia oraz ustanowienia i wprowadzenia w życie programów działania w celu zmniejszenia zanieczyszczenia wody związkami azotu w tych strefach [4].

W Polsce do końca 2003 Regionalne Zarządy Gospodarki Wodnej zobowiązały się opracować wykaz wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych. Łączna powierzchnia projektowanych obszarów szczególnie narażonych wynosi 7760,21 km², co stanowi 2,48% powierzchni Polski (Poznań – zlewnia Warty, Warszawa – zlewnia środkowej Wisły, Wrocław – zlewnia środkowej Odry, Gdańsk – zlewnia dolnej Wisły, Gliwice – zlewnia małej Wisły i górnej Odry, Szczecin – zlewnia dolnej Odry i Pomorza Zachodniego) - rys. 1.



Rys.1. Mapa Polski z obszarami szczególnie narażonymi, z których odpływ azotu ze źródeł rolniczych należy ograniczyć [8]

Fig. 1. Map of Poland with marked areas where nitro gen discharge from agricultural sources has to be limited [8]

4. Stężenia azotanów na terenie Polski

Trudno jest uściślić zakres występowania związków azotowych w wodach, ujmowanych przez polskie zakłady wodociągowe na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę do picia, ze względu na brak kompleksowych danych. W większości ujęć wód dla miast zawartość azotu jest zdecydowanie niższa od wartości dopuszczalnych. Jednak stopień zagrożenia nadmiernymi stężeniami związków azotu jest znacznie większy na terenach wiejskich niż w miastach [6].

- Wody podziemne

Stężenie azotanów w wodach podziemnych w Polsce wynoszą od śladowych do 100 mg NO₃⁻/dm³, a w niektórych rejonach notowano nawet większe ich zawartości np. dla ujęcia dla Żagania 132,7 mg NO₃⁻/dm³ [dane z 1992]. Wody pochodzące ze studni wiejskich w Polsce w 37% posiadają ponadnormatywną zawartość azotanów. Dane pochodzące z wrywkowych badań, wykazują, że w wielu ujęciach tego typu zawartość azotanów przekracza 2-3-krotnie wartość dopuszczalną. W skrajnych wypadkach są to wielkości rzędu 353-442 mg NO₃⁻/dm³ [6].

Na terenie Polski w niektórych studniach ujęć miejskich, pobierających wody podziemne, stwierdza się stężenia azotu azotanowego przekraczające 50 mg NO₃⁻/dm³, i tak woda z pięciu studni ujęcia dla Częstochowy zawierała azotany w ilości 44,2-79,6 mg NO₃⁻/dm³ [6]. Po za tym przeprowadzone badania potwierdziły systematyczny wzrost stężenia azotanów co spowodowało podjęcie decyzji o rozbudowie układu technologicznego o proces usuwający azotany (biologiczna denitryfikacja) [7]. Inaczej rozwiązano problem studni dla ujęcia w Olkuszu w których stężenia wynosiły 61,9-70,7 mg NO₃⁻/dm³; ujęcie zostało zamknięte.

- Wody powierzchniowe

Zanieczyszczenie azotanami wód powierzchniowych oceniane na podstawie wyników monitoringu prowadzonych przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska na terenach oznaczonych jako obszary wrażliwe, pokazują ponadnormatywną zawartość azotanów na tych terenach. Przykładowe stężenia azotanów występujących w wodach zaliczanych do obszarów szczególnie wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu na terenie Polski przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Stężenia azotanów na wybranych obszarach wrażliwych [9], [10], [11], [12]

Tab. 1. Nitrates concentration of some nitrogen sensitive areas [9], [10], [11], [12]

RZGW	Zlewnia, w której wyznaczono obszary szczególnie	Średnie roczne stężenie azotanów w roku 2003	Średnie roczne stężenie azotanów w roku 2006
POZNAŃ-zlewnia Warty	Rzeka Kopała	33,57 mg NO ₃ /dm ³ (2004) max 113,35 mg NO ₃ /dm ³	50,24 mg NO ₃ /dm ³ max 116 mg NO ₃ /dm ³
WARSZAWA-zlewnia środkowej Wisły	Rzeka Zgłowiączka, Rzeka Sona	<50 mg NO ₃ /dm ³ 14,12 mg NO ₃ /dm ³	<15 mg NO ₃ /l 12mgNO ₃ /dm ³ (max 70 mgNO ₃ /dm ³)
WROCŁAW-zlewnia środkowej Odry	Rzeka Orla Rów Polski	48 mgNO ₃ /dm ³ 8,99 mg NO ₃ /dm ³	25,14 mg NO ₃ /dm ³ 9,61 mg NO ₃ /dm ³ (max 70 mgNO ₃ /dm ³)
SZCZECIN-zlewnie dolnej Odry i Pomorza Zachodniego	Rzeka Płonia	<25 mg NO ₃ /dm ³ (2004)	<11 mg NO ₃ /dm ³ (2005)

Na podstawie powyższego zestawienia obserwuje się spadek średnio-rocznego stężenia azotanów w większości wód powierzchniowych na obszarach wrażliwych. Jednak w okresach wczesnej wiosny i późnej jesieni możemy wciąż obserwować podwyższone stężenia azotanów na niektórych obszarach. Zmniejszenie stężenia azotanów jest wynikiem wdrożenia w życie programów działań mających na celu zmniejszenie odpływu azotu z terenów rolniczych opracowanych przez Regionalne Zarządy Gospodarki Wodnej, jak i rozdrobnienie rolnictwa, mały rozmiar hodowli, co raz liczniejsza liczba gospodarstw agroturystycznych i gospodarstw z certyfikatem produkcji ekologicznej. Wszystkie wyżej wymienione czynniki powodują, że wymogi dyrektywy azotanowej mogą być w znacznym stopniu spełnione przez nasz kraj [4].

5. Technologie uzdatniania wód z ponadnormatywną zawartością azotanów

Obecność azotanów w wodach zmusza do stosowania w układach technologicznych niekonwencjonalnych procesów jednostkowych obejmujących procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne.

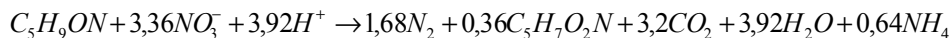
5.1. Procesy membranowe

Elektrodializa, odwrócona osmoza, wymiana jonowa/metoda Carix - usuwanie azotanów następuje na złożu mieszanym składającym się ze słabo kwaśnego kationitu pracującego w cyklu wodorowym i silnie zasadowego anionitu pracującego w cyklu wodorowęglanowym [6].

5.2. Biologiczna denitryfikacja

5.2.1. Denitryfikacja heterotroficzna

Typowymi heterotroficznymi bakteriami denitryfikującymi są *Pseudomonas denitrificans* a reakcję denitryfikacji, przebiegającą z wykorzystaniem „modelowej” materii organicznej (C_5H_9ON) jako donora elektronów, można napisać następująco: [2]



W razie braku wystarczającej ilości naturalnie występującej w wodzie przyswajalnej materii organicznej (co w przypadku uzdatniania wody do picia jest najbardziej prawdopodobne) dodaje się do wody takie substancje, jak metanol, etanol lub kwas octowy, jako źródło przyswajalnego węgla organicznego.

5.2.2. Denitryfikacja autotroficzna

Z uwagi na wykorzystanie różnych bakterii, wyróżniamy dwa procesy denitryfikacji autotroficznej:

- proces siarkowo - wapniowy (wykorzystuje się bakterie *Thiobacillus denitrificans* do redukcji azotanów kosztem utleniania siarki lub jej form zredukowanych (siarczanów, triosiarczanów) do siarczanów,
- proces na bazie bakterii utleniających wodór (przebieg tego procesu przedstawia w uproszczonej formie następująca reakcja): [2]



5.2.3. Reaktory do denitryfikacji heterotroficznej

Proces denitryfikacji można prowadzić zarówno w złożu stałym jak i fluidalnym. Czas retencji w reaktorze z wypełnieniem stałym jest rzędu godzin, natomiast ze złożem fluidalnym kilkunastu minut. W złożach fluidalnych można zastosować bakterie immobilizowane. Immobilizacja realizowana jest np. w porach gąbki poliuretanowej za pomocą występujących w naturze alginianów lub karagenu bądź też można też metodą tworzenia silnych wiązań kowalencyjnych między grupami funkcyjnymi polimeru a błoną komórkową bakterii [2].

Praktyczne rozwiązanie całej linii technologicznej do denitryfikacji to:

- proces Nitrazur D - reaktor zasypywany jest wypełnieniem stałym (glinokrzemiany), stanowiącym podłoże dla bakterii beztlenowych, a przepływ utrzymywany jest od dołu ku górze, co sprzyja samoistnemu usuwaniu wytworzonego azotu gazowego. Woda po denitryfikacji zbiera się w górnej, otwartej części bioreaktora, skąd poprzez urządzenia do napowietrzania wody i dawkowania koagulanta ($FeCl_3$) spływa do filtra wypełnionego granulowanym węglem aktywnym. Filtr węglowy spełnia podwójną funkcję: filtru i reaktora biologicznego, w którym usuwany jest nadmiar węgla organicznego pozostałego po procesie denitryfikacji.
- proces Nebio - reaktor beztlenowy wypełniony spiekany porowatym polistyrenem (dawkowanie do wody etanolu i fosforanów) z recyrkulacją: filtr ze złożem wielowarstwowym z dodatkiem pyłowego węgla aktywnego (PAC) przed filtracją; napowietrzanie; filtr węglowy; odgazowywanie; chlorowanie [3].
- proces Denipor - w układzie technologicznym wodę surową wzbogacano w etanol, fosforany oraz pierwiastki śladowe. Denitryfikacja przebiegała w dwóch reaktorach Denipor wypełnionych granulowanym tworzywem sztucznym o średnicy ziaren 2-3 mm. Zdenitryfikowaną wodę natleniało i filtrowano na dwóch filtrach pospiesznych antracytowo-piaskowych. Wodę poddawano sorpcji na złożu z granulowanego węgla aktywnego oraz dezynfekowano chlorem [3].
- proces Bynedit - do wody surowej dawkowano etanol oraz związki fosforu. Zastosowana bioreaktor wypełniony złożem mineralnym Zdenitryfikowaną wodę napowietrzano, następnie filtrowano na dwuwarstwowym filtrze wypełnionym węglem aktywnym i piaskiem. Stosowano koagulację siarczanem glinu oraz ozonowanie [3].

5.2.4. Reaktory do denitryfikacji autotroficznej

Proces siarkowo - wapniowy realizowany jest w reaktorach, w których optymalny objętościowy stosunek siarki do kamienia wapiennego wynosi 1:2. Ziarna kamienia wapiennego pozwalają utrzymać pH w przedziale optymalnym. Generowanie siarczanów (nawet do $10\text{mg}/\text{dm}^3$) następuje w przypadku zbyt małego obciążenia hydraulicznego reaktora, zbyt duże obciążenie prowadzi bowiem do pojawiania się w wodzie uzdatnionej azotanów w stężeniach do $5\text{ mg}/\text{dm}^3$.

Proces Denitropour wykorzystujący bakterie utleniające wodór wymaga czasów retencji rzędu 1-2 godzin.

Denitryfikacja „in situ“ w warstwie wodonośnej przebiega podobnie jak w przypadku denitryfikacji sztucznej. Praktyczna realizacja denitryfikacji „in situ” napotyka jednak znaczne trudności związane głównie z kolmatacją warstwy wodonośnej gazowymi produktami denitryfikacji oraz biomasą bakteryjną.

W warstwie wodonośnej, oprócz redukcji azotanów do azotu gazowego, następuje naturalna filtracja oraz biodegradacja związków organicznych. Intensywność procesu zwiększa się po przez dostarczenie do wód podziemnych odpowiednich pożywek

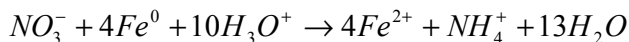
Metoda denitryfikacji skojarzeniowej stanowi połączenie procesu denitryfikacji przebiegającej w zakładzie oczyszczania wody i następnie, po natlenieniu, renaturalizacji wody w warstwie wodonośnej. Zdenitryfikowaną wodę natlenia się i wprowadza ponownie do gruntu w celu jej renaturalizacji [3].

5.2.5. Bioreaktory membranowe

Użycie mikroorganizmów w procesie denitryfikacji wody pitnej powoduje, że bardzo często występują one w produkcie końcowym, w związku z czym woda po tej operacji powinna być filtrowana i poddawana działaniu bakteriobójczemu, dlatego też stwierdzono, że porowate membrany mikrofiltracyjne i ultrafiltracyjne umożliwiają prowadzenie klarowania wody po jej biologicznej denitryfikacji. Jakość tej wody pod względem mętności i parametrów mikrobiologicznym odpowiada normom stawianym przez wodzie przeznaczonej do spożycia. Bioreaktory membranowe wykazują przewagę nad tradycyjną biologiczną denitryfikacją, a jedną z ich zalet jest brak mikroorganizmów w wodzie oczyszczonej.

5.3. Redukcja z użyciem żelaza

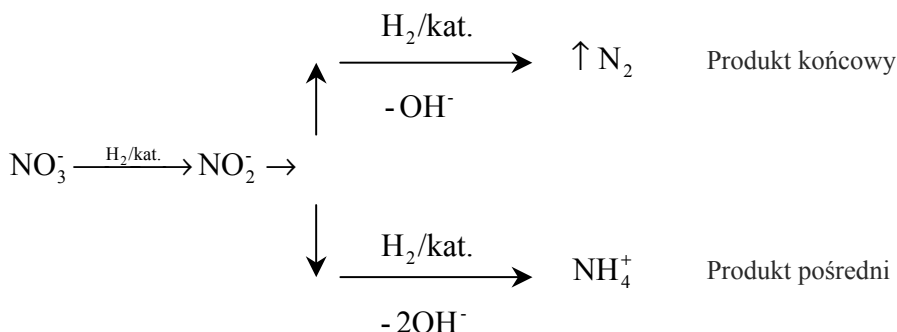
Wtórne zanieczyszczenie wody produktami metabolizmu bakterii, które występuje podczas procesów biologicznych, wymusza konieczność zastosowania dodatkowych procesów oczyszczania na drodze napowietrzania, koagulacji i filtracji lub sorpcji na węglu aktywnym. Dlatego od wielu lat prowadzi się badania nad chemiczną redukcją azotanów w roztworach wodnych z użyciem metalicznego żelaza lub glinu. Redukcja azotanów przebiega zgodnie z równaniem: [1]



Powstałe ilości żelaza Fe (II) oraz azotu amonowego są znaczne i są mankamentem tego procesu, gdyż wymuszają dalsze doczyszczanie wody np. usuwanie amoniaku poprzez mało skuteczne napowietrzanie oraz dodatkowe odżelazianie [1].

5.4. Redukcja katalityczna

Katalityczna redukcja azotanów prowadzona jest z użyciem katalizatorów bimetalicznych i monometalicznych. W środowisku redukcyjnym w obecności katalizatorów proces ten przebiega według schematu: [1]



W procesie redukcji katalitycznej azotanów wymagana jest obecność dwóch różnych typów katalizatorów. W początkowej fazie stosuje się katalizator biometaliczny w celu uwodornienia jonu azotanowego do azotynów. Stosuje się następujące rodzaje katalizatorów bimetalicznych: palladowo - miedziowe, palladowo - cynowe, palladowo - indowe. W drugim etapie powstałe azotyny są uwodorniane do azotu gazowego i/lub jonu amonowego w obecności katalizatora monometalicznego. Jako katalizator monometaliczny stosuje się platynę, pallad i rod.

6. Podsumowanie

Problem usuwania azotanów występuje najczęściej w wypadku wód podziemnych. Zanieczyszczenia te, jako bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, nie są podatne na usuwanie w procesach koagulacji oraz strącania chemicznego. Również chemiczna redukcja azotanów do azotu gazowego nie zapewnia wystarczającego stopnia usuwania. Zadawalające efekty usuwania można uzyskać stosując procesy membranowe (elektrodializę lub odwróconą osmozę), wymianę jonową oraz biologiczną denitryfikację. W tabeli 2 zestawiono procesy ze względu na uzyskiwaną efektywność.

Najlepsze efekty usuwania azotanów z wód, w których stężenie tego zanieczyszczenia wynosi powyżej 100 mg NO₃⁻ /dm³ można osiągnąć stosując takie metody jak: elektrodializę, odwróconą osmozę, wymianę jonową, denitryfikację „in situ” oraz proces hybrydowy- denitryfikacja z ultrafiltracją. Do wód o stężeniu azotanów do 85 mg NO₃⁻ /dm³ zalecane są pozostałe metody. Wybrana metoda powinna zapewnić usunięcie azotanów poniżej wartości zalecanej 25 mg NO₃⁻ /dm³ sugerowanej przez Światową Organizację Zdrowia.

Tab. 2. Zestawienie procesów stosowanych do usuwania azotanów pod względem efektywności

Tab. 2. Processes used for nitrates removal listed according to their efficiency

Proces		Początkowe stężenie azotanów w wodzie	Końcowe stężenie azotanów w wodzie	Efektywność usuwania
Procesy membranowe	Elektrodializa	około 154,8 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	1,5-15,5 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	90-99 %
	Odwrócona osmoza	94-100 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	3,7-7 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	93-96%
Wymiana jonowa	Wymiana jonowa	66-170 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	3,3-13,6 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	92-95%
	Metoda Carix	83 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	49,8 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	40%
Denitryfikacja heterotroficzna	Proces Nitrazur D	77,8-85 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	25,7-34,9 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	59-67%
	Proces Nebio	77-98 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	15,4-37,2 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	62-80%
	Proces Denipor	45,1-59,7 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	2,0-3,0 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	94,9-95,5%
	Proces Bidentit	65-68,1 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	16,8-24,8 mg NO ₃ ⁻ /dm ³	63,6-74,1%
Denitryfikacja autotroficzna- Proces Denitropour		<75 mg NO ₃ ⁻ /l	<7,5 mg NO ₃ ⁻ /l	90%
Denitryfikacja "in situ"		100 mg NO ₃ ⁻ /l	25 mg NO ₃ ⁻ /l	75%
Denitryfikacja skojarzeniowa		61,9 mg NO ₃ ⁻ /l	52,6-39,6 mg NO ₃ ⁻ /l	15-36%
Bioreaktory membranowe-denitryfikacja -ultrafiltracja		90 mg NO ₃ ⁻ /l	0 mg NO ₃ ⁻ /l	100%
Redukcja z użyciem żelaza		60-65 mg NO ₃ ⁻ /l	12-13 mg NO ₃ ⁻ /l	80%
Redukcja katalityczna z użyciem katalizatora rodowego		40 mg NO ₃ ⁻ /l	8 mg NO ₃ ⁻ /l	80%
Redukcja elektrokataliczna		65-75 mg NO ₃ ⁻ /l	32,5-37,5 mg NO ₃ ⁻ /l	50%

Każda z tych metod jest w praktyce kłopotliwa, z uwagi na wymagania eksploatacyjne i duże koszty. Zastosowanie metod membranowych powoduje równoczesne usuwanie z wody innych jonitów, co nie jest zawsze korzystne dla jej jakości (problem można zminimalizować stosując techniki membranowe tylko dla części wody) oraz wymaga wcześniejszego oczyszczania wody z powodu ochrony drogich membran przed zarastaniem. Ekonomicznie uzasadnione jest stosowanie technik membranowych, jeżeli oczyszczana woda charakteryzuje się dużym zasoleniem. W przeciwnym wypadku tańsza jest wymiana jonowa. Jednak nie jest ona pozbawiona wad, do których należą: odcieki poregeneracyjne oraz brak w pełni selektywnych jonitów, co sprawia, że usuwane są z wody inne jony, głównie wielowartościowe a to powoduje zwiększenie kosztów eksploatacyjnych. Niewątpliwą zaletą tego procesu jest fakt usuwania azotanów, a nie tylko zmiana formy. Oprócz tego wymiana jonowa jest procesem opanowanym w praktyce, tak więc może być okresowo włączany do układu technologicznego, co ma znaczenie w przypadku wód powierzchniowych (wahania zawartości azotanów). Proces nie powoduje powstawania szkodliwych produktów niepełnej redukcji, skutki zbędnej deanonizacji wody można zmniejszyć poprzez poddanie procesowi tylko części wody. O wyborze rodzaju anionitu (azotano - selektywny czy zwykły) powinna zdecydować zawartość jonów siarczanowych w wodzie poddanej wymianie jonowej. Jeśli stosunek siarczanów do azotanów jest większy od 1 należy stosować jonity selektywne, w pozostałych przypadkach zalecana jest dogłębna analiza kosztów inwestycyjnych.

Zainteresowanie procesem denitryfikacji biologicznej wynika z faktu, iż jest to metoda efektywna, umożliwiająca całkowite usunięcie azotanów z wody poprzez ich redukcję do azotu gazowego. Ponadto metodę tę można stosować w połączenie z innymi technologiami usuwania azotanów, na przykład z ultrafiltracją. Wykorzystanie metod biologicznych w praktyce sprawia sporo problemów eksploatacyjnych, z uwagi na konieczność zapewnienia optymalnych wartości wielu parametrów technologicznych, niezbędnych do całkowitej redukcji jonów NO_3^- do N_2 , bądź do pełnego utlenienia jonów NH_4^+ do NO_3^- w przeciwnym wypadku woda zanieczyszczona jest azotynami. Wadą denitryfikacji jest fakt, iż w wypadku niepełnego wykorzystania dodawanych związków organicznych mogą powstawać chlorowane związki organiczne w przypadku zastosowania chloru do dezynfekcji. Kolejnym problemem może być stan bakteriologiczny wody po procesie, co powoduje konieczność rozbudowy układu technologicznego.

Duże nadzieje budzą próby wykorzystania redukcji azotanów wodorem w obecności katalizatorów (Cu i Pd) bez pogarszania jakości innych wskaźników wody przeznaczonej do picia. Niestety czynnikiem mogącym ograniczyć szybkie wdrożenie tych metod na skalę techniczną są wysokie koszty katalizatorów.

7. Wnioski

- Aktualnie dostępnych jest wiele technologii usuwania azotanów z wód przeznaczonych do celów komunalnych. Technologie te oparte są o procesy fizyko-chemiczne, biologiczne lub też ich kombinacje,
- O wyborze sposobu usuwania azotanów z wody decyduje szczegółowa analiza jakości wody dla konkretnego ujęcia wody,
- Stosunkowo najbardziej rozpowszechniony w praktyce jest proces wymiany jonowej z zastosowaniem jonitów azotano - selektywnych,

- Perspektywicznymi rozwiązaniami wydają się być procesy chemicznej redukcji azotanów, zwłaszcza redukcji katalitycznej i elektrokatalitycznej,
- W najbliższej przyszłości prawdopodobnym jest opracowanie technologii i urządzeń zapewniających skuteczne usuwanie azotanów, bez dodatkowego zanieczyszczenia i pogorszenia naturalnego składu wody.

Bibliografia

- [1] Apolinarski M.: Nowe kierunki w technologii usuwania azotanów z wód podziemnych. *Ochrona Środowiska*, 2005, 3, 21-25
- [2] Biłozor S., Nawrocki N.: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa Poznań 2000
- [3] Niżyńska A.: Denitryfikacja azotanów w wodach podziemnych. Rozprawa doktorska. Wrocław 2005
- [4] Osmulska-Mróz B., Rynkiewicz A.: Ochrona wód przed zanieczyszczeniem w aspekcie dyrektywy azotanowej. *GWTS*, 2000, 10, 347-349
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. nr 61 p. 417)
- [6] Rybicki S.A.: Możliwości usuwania azotanów z wody do picia-wybrane zagadnienia. *Ochrona Środowiska*, 1997, 3, 9-14
- [7] www.ispa.czestochowa.um.gov.pl
- [8] www.mos.gov.pl
- [9] www.poznan.pios.gov.pl
- [10] www.wios.szczecin.pl
- [11] www.wios.warszawa.pl
- [12] www.wroclaw.pios.gov.pl

