

Apolinary L. Kowal  
András Pólik

## USUWANIE AZOTU AZOTANOWEGO Z WODY

Znaczenie sanitarne azotanów zostało określone przed wieloma laty, jednakże dopiero ostatnio wykazano, że azotany oprócz methemoglobinemii u niemowląt mogą również, poprzez indukowanie wytwarzania nitrozoamin powodować raka przewodu pokarmowego u dorosłych. Stąd też rosnące stężenie azotanów w wodach podziemnych spowodowało wzrost zainteresowania metodami ich usuwania. Stwierdzono, że płytkie wody podziemne zanieczyszczone są azotanami głównie wskutek nadmiernego i niewłaściwego nawożenia pól nawozami mineralnymi. Dopuszczalne stężenie azotu azotanowego w wodzie do picia określone jest w różnych krajach w granicach od 5 do 20 g N/m<sup>3</sup>, natomiast w Polsce dopuszczalne stężenie azotanów wynosi 10 g N/m<sup>3</sup>.

Metody usuwania azotanów z wody podzielić można na biologiczne i fizykochemiczne. W biologicznej metodzie usuwania azotanów wykorzystuje się znany proces z technologii ścieków — denitryfikację, w którym stosuje się jako akceptor tlenu (źródło węgla) metanol. W technologii wody musi być do tego celu wykorzystany inny związek, który nie ma ujemnego wpływu na organizm ludzki i jest dobrze przyswajalny przez mikroorganizmy. We Francji pracuje już zakład wodociągowy, wykorzystujący proces denitryfikacji biologicznej do niszczenia azotanów [1].

Oprócz denitryfikacji przez bakterie, prowadzono także doświadczenia nad usuwaniem azotu azotanowego z wody przez apatogenne grzyby niższe z rodzaju *Aspergillus* [2]. Ta ostatnia metoda wymaga jednak dalszych badań, gdyż należy określić, jakie związki organiczne (produkty metabolizmu grzybów) przedostaną się do wody i jaki jest ich wpływ na organizm ludzki.

W wielu krajach zamiast denitryfikacji biologicznej prowadzone są badania nad usuwaniem azotanów metodami fizykochemicznymi, takimi jak:

- odwrócona osmoza
- elektrodializa
- wymiana jonowa (konwencjonalna i selektywna).

Odwrócona osmoza i elektrodializa, choć są skutecznymi metodami, to ze względu na ich

wysoki koszt oraz brak selektywności są raczej rozwiązaniami teoretycznymi. W obu procesach usuwane są wszystkie kationy i aniony z wody, co w efekcie prowadzi do jej demineralizacji. Ponieważ zazwyczaj należy tylko częściowo obniżyć stężenie azotanów (tj. do stężenia dopuszczalnego), można wprowadzać na układ odwróconej osmozy lub elektrodializy tylko część wody, po czym mieszać z wodą pozostałą. Wymiana jonowa jest stosunkowo tanim i prostym procesem, przy czym problem jej stosowania polega głównie na uzyskaniu częściowej lub pełnej selektywności wymiany, celem obniżenia kosztów procesu.

### Usuwanie azotu azotanowego z wody w procesie wymiany jonowej

Jony azotanowe można skutecznie usunąć z wody w procesie wymiany jonowej, zarówno na anionicie silnie jak i słabo zasadowym. W przypadku wody przeznaczonej do picia nie jest jednak obojętne, na jakie jony zostaną wymienione azotany, gdyż te nowe jony nie powinny wywierać ujemnego wpływu na zdrowie konsumenta. Najodpowiedniejsza byłaby niewątpliwie selektywna wymiana jonowa, ale jak do tej pory brak jest jonitów o wysokim stopniu selektywności. Jednocześnie badania nad jonitem eksperymentalnym 1-NMA, który posiada znaczną selektywność w stosunku do jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wykazały, że właśnie to wysokie powinowactwo sprawiało trudności przy jego regeneracji [3].

Anionity konwencjonalne, usuwając jony azotanowe z wody wymieniają je na te jony, którymi są obsadzone. Stąd też stosowanie anionitów regenerowanych ługiem sodowym spowoduje wprowadzenie do wody jonów wodorotlenowych, które z kolei tak zmieniają skład wody, że ta nie nadaje się do celów pitnych. Anionity, które mogą pracować w innym cyklu niż wodorotlenowy, mogą być wykorzystane do usuwania azotu azotanowego z wody przeznaczonej do picia.

### Regeneracja anionitu silnie zasadowego

Regeneracja zdolności jonowymiennej jonitu oznacza obsadzenie jego centrów aktywnych jonami, które w cyklu pracy zostaną wymienione na jony usuwane z wody. W przypadku usuwania azotanów z wody przeznaczonej do

Prof. dr hab. inż. A. L. Kowal: Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Mgr inż. A. Pólik: Hajós I. 56 IV/1, 3524 Miskolc, Hungary.

picia, muszą być spełnione następujące warunki:

- po procesie wymiany żaden z jonów nie może przekraczać stężeń dopuszczalnego,
- współjon, dostając się do wody nie może wywołać dodatkowych reakcji (np. wytrącanie osadów, wydzielanie się gazów), bądź też ujemnie wpływać na jakość wody (pogorszenie smaku, zapachu, barwy) oraz musi być nieszkodliwy dla zdrowia,
- regeneracja powinna być stosunkowo prosta i tania, a roztwory poregeneracyjne nie powinny zagrażać środowisku.

Na podstawie tych zaleceń jako odpowiednie do regeneracji anionitu wybrano jony chlorkowe ( $\text{Cl}^-$ ) i wodorowęglanowe ( $\text{HCO}_3^-$ ). W tabeli 1 przedstawiono ocenę porównawczą jonów regeneracyjnych.

Tabela 1

OCENA PORÓWNAWCZA JONÓW REGENERACYJNYCH

Jon chlorkowy ( $\text{Cl}^-$ )	Jon wodorowęglanowy ( $\text{HCO}_3^-$ )
jest limitowany	nie jest limitowany
prosta i tania regeneracja za pomocą NaCl	regeneracja skomplikowana, dwustopniowa
nie powoduje dodatkowych reakcji ze składnikami wody	istnieje możliwość dodatkowych reakcji wytrącania osadów
ma mały wpływ na pH	podwyższa zasadowość
w większych stężeniach pogarsza smak wody i wywołuje korozję metali	nadaje wodzie przyjemny smak, apetyczność; w przypadku wystąpienia wolnego $\text{CO}_2$ może powodować korozję
mało ścieków poregeneracyjnych	więcej ścieków poregeneracyjnych

Wpływ niektórych jonów na przebieg procesu wymiany azotanów

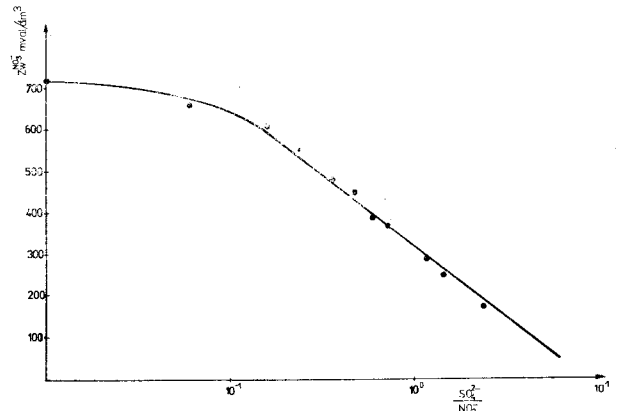
W wodach naturalnych znajdują się głównie następujące aniony: wodorowęglanowe ( $\text{HCO}_3^-$ ), chlorkowe ( $\text{Cl}^-$ ), siarczanowe ( $\text{SO}_4^{2-}$  oraz w wodach zanieczyszczonych azotanami — jony azotanowe ( $\text{NO}_3^-$ ). W procesie wymiany jonowej jony znajdujące się w wodzie konkurują ze sobą, ponieważ każdy jon ma różne powinowactwo w stosunku do danego jonitu. W zasadzie jonit odznacza się większym powinowactwem do przeciwnonu o wyższej wartościowości, dlatego też największym konkurentem azotanów w procesie ich wymiany jest jon siarczanowy. W celu ustalenia wpływu zawartości jonów siarczanowych na przebieg procesu wymiany jonów azotanowych, badano zdolność wymienną roboczą anionitu w zależności od zawartości azotanów i siarczanów w wodzie. Badanie prowadzono na silnie zasadowym anionicie typu WOFATIT SBW (prod. NRD) zregenerowanym do formy chlorkowej. Przepuszczano przez niego wodę zawierającą z anionów tylko azotany i siarczany.

Na rys. 1 przedstawiono zależność zdolności wymiennej roboczej anionu WOFATIT SBW w stosunku do azotanów, w zależności od za-

wartości jonów siarczanowych i azotanowych w wodzie. Na podstawie wyników badań ustalono zdolność wymienną anionitu w stosunku do azotanów ( $Z_w^{\text{NO}_3^-}$ ) w następującej postaci:

$$Z_w^{\text{NO}_3^-} = 563,55 \cdot e^{-0,412 c}, \text{ val/m}^3 \quad (1)$$

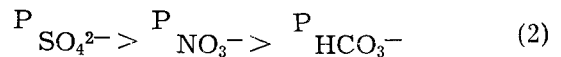
gdzie:  $c$  — iloraz stężenia jonów siarczanowych i azotanowych. Uzyskano wysoki współczynnik korelacji  $r=0,958$ . Z równania (1) wynika, że wpływ siarczanów na przebieg procesu jest wyraźny i można go dokładnie wyznaczyć, znając skład jonowy wody surowej.



Rys. 1 Zmiana zdolności wymiennej anionitu WOFATIT SBW w zależności od zawartości jonów azotanowych i siarczanowych w wodzie surowej.

Drugim ważnym anionem biorącym udział w tym procesie jest jon wodorowęglanowy. Na rys. 2 przedstawiono przebieg dwóch cykli wymiany jonowej, przy czym w pierwszym cyklu woda zawierała tylko jony azotanowe i siarczanowe, natomiast w drugim tylko jony azotanowe i wodorowęglanowe.

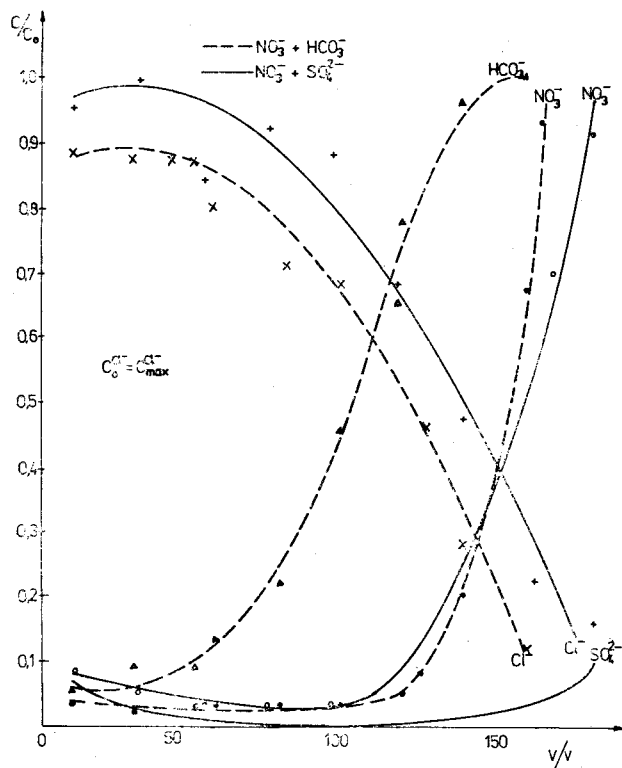
Z przedstawionych przebiegów wynika, że wpływ jonów wodorowęglanowych na przebieg badanego procesu jest nieznaczny; nie konkurują one z jonami azotanowymi. Wykazano ponadto, że największe powinowactwo z badanych jonów w stosunku do badanego jonitu ma jon siarczanowy, potem azotanowy, a na końcu jon wodorowęglanowy:



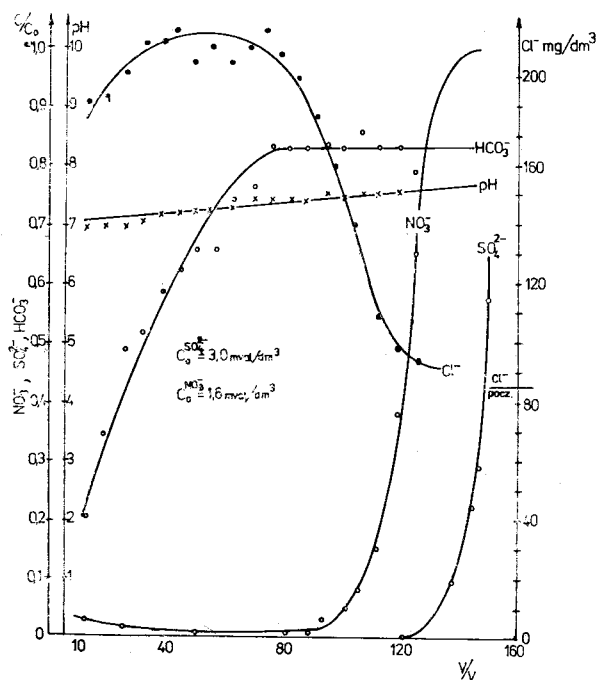
Wymiana jonów azotanowych na anionicie silnie zasadowym w cyklu chlorkowym

Badania prowadzono na wodzie wodociągowej sztucznie wzbogaconej w azotany. Stosowano anionit silnie zasadowy WOFATIT SBW. Przebieg procesu przedstawiono na rys. 3.

Jak należało się spodziewać na podstawie poprzednich badań, w odplywie pojawiły się kolejno jony:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Do momentu pojawienia się azotanów w odplywie, przez złoże o objętości  $V_i=0,8 \text{ dm}^3$  anionitu przepłynęło  $V_w=120 \text{ dm}^3$  wody o zawartości początkowej azotanów  $C_o^{\text{NO}_3^-}=1,6 \text{ val/m}^3$ . Stąd obliczona praktyczna zdolność wymienna anionitu wynosi:  $Z_w^{\text{NO}_3^-}=240 \text{ val/m}^3$ . Teoretyczna zdol-



Rys. 2 Przebieg dwóch cykli wymiany jonowej na anionicie WOFATIT SBW.



Rys. 3 Przebieg procesu wymiany jonowej na anionicie WOFATIT SBW w cyklu chlorkowym

ność wymienna anionitu, obliczona z równania (1) dla  $c=1,875$  wynosi dla porównania  $Zw_{t}^{NO_3^-}=260 \text{ val/m}^3$ . Równanie to można więc stosować w praktyce, gdyż uzyskane wyniki różnią się od siebie o mniej niż 10%.

W ciągu całego procesu pH praktycznie się nie zmieniło, gdyż cykl chlorkowy nie wywierał wpływu na jego wartość. Zbliżający się koniec procesu był wyraźnie sygnalizowany przez gwałtowne obniżenie się zawartości jonów chlorkowych w wycieku. Wzrost stężenia azotanów w odpływie nastąpił dopiero, gdy stężenie chlorków spadło prawie do wartości początkowej. Podobną zależność zaobserwowano między jonami azotanowymi i siarczanowymi. Wzrost zawartości jonów siarczanowych nastąpił dopiero wówczas, gdy jony azotanowe osiągną stężenie bliskie początkowego. Zależności te ułatwiają kontrolę przebiegu procesu. Anionit powinien być regenerowany przed wyczerpaniem jego zdolności wymiennej, jeżeli eksploatuje się jedno złożo wymienne. W przypadku kilku reaktorów, można doprowadzić do całkowitego wyczerpania złoża, przy sukcesywnym cyklu regeneracji poszczególnych reaktorów.

## Podsumowanie

Zawartość jonów azotanowych w płytkich wodach podziemnych stale się zwiększa. Stąd też w przypadku braku innych wód podziemnych (np. głębokich) lub braku możliwości mieszania wód o różnym stężeniu azotanów, należy usuwać azotany z wody. Do tego celu może służyć (jako jedna z metod) wymiana jonowa na anionicie silnie zasadowym. Znajdujące się w wodzie aniony, obok jonu azotanowego, mają dający się określić wpływ na przebieg procesu, co jest pomocne przy projektowaniu układu wymiany jonowej. Jak wykazano, cykl chlorkowy nie ma ujemnego wpływu na jakość wody oczyszczonej i może być stosowany w technice usuwania azotanów metodą wymiany jonowej. Anionit stosowany do usuwania azotanów powinien mieć atest służby zdrowia.

## LITERATURA

- G. M. FANP, J. RICHARD: Removal of nitrogen compounds for drinking water and waste water. 7. Special Subject, ss. 7-1, IWSA 1984.
- F. SZILÁGYI, V. MAJOR: Nitrátok az ivóvizben — viztisztítás baktériumokkal. Élet és Tudomány 21. szám 1985. v. 24. str. 660-662.
- L. PAWŁOWSKI: Usuwanie azotu azotanowego z wody i ścieków metodami fizykochemicznymi. Wodociągi i kanalizacja, nr 7. Arkady, Warszawa 1977.

## A. L. Kowal, A. Pólik

### REMOVAL OF NITRATES FROM TAP WATER

The impact of nitrates occurring in natural waters which are to be supplied for household needs is characterized, and the methods (biological, physicochemi-

cal) of nitrate removal are described. Experiments were run to investigate nitrate removal by a strong alkaline ion-exchange resin, and to develop an efficient regeneration method. The data sets obtained give good support for the utility of the removal method when applied to drinking water treatment.