

Stanisław A. Rybicki

Możliwości usuwania azotanów z wody do picia – wybrane zagadnienia

Obecność azotanów w wodzie do picia stanowi przedmiot zainteresowań i obaw od wielu lat, gdyż nie są one obojętne dla zdrowia, a ich wysokie stężenia mogą być przyczyną sinicy –methemoglobinemii – u niemowląt. Już w latach 70. pojawiły się doniesienia, że azotany w połączeniach z innymi związkami chemicznymi mogą być jedną z przyczyn zapadania na choroby nowotworowe układu pokarmowego.

Dopuszczalna zawartość azotanów w wodzie przeznaczonej do picia w krajach zachodnich została w ostatnich latach wyraźnie obniżona, np. w RFN z 90 do 50 $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$, z zaleceniem ich dalszego zmniejszenia do 25 $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$. Zgodnie z polskimi przepisami sanitarnymi, stężenie azotu azotanowego w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze nie może przekraczać 10 gN/m^3 , co odpowiada około 44 $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$.

Z uwagi na brak kompleksowych danych, trudno jest uściślić zakres występowania azotanów w wodach ujmowanych przez polskie zakłady wodociągowe na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę do picia. W większości ujęć wód dla miast zawartość azotanów jest zdecydowanie niższa od wartości dopuszczalnej [2]. Jednak stopień zagrożenia nadmiernymi stężeniami azotanów jest znacznie większy na terenach wiejskich niż w miastach.

Jak się wydaje, najczęściej azotanów występować może w domowych studniach gospodarskich. Znaczne przekroczenia wartości dopuszczalnej stwierdzono nawet w badaniach wrywkowych. Dane statystyczne dotyczące stanu środowiska nie wyodrębniają ilości poszczególnych domieszek w wodach, a zatem także azotanów, natomiast informacje takie są dostępne w wielu publikacjach. Według nich np. woda odrzańska w latach 1990–1994 wykazywała w wielu przekrojach nieznaczny przyrost stężeń azotanów, przy czym ich trend wykazywał najwyższe wartości współczynnika determinacji [1]. Okresowo wysokie stężenia azotanów (15 gN/m^3) występują w wodach Warty w przekroju ujęć dla Poznania, ale po zmieszaniu z wodą infiltracyjną jakość ujmowanej wody jest zadowalająca [3]. Raba, zasilająca jedno z ujęć dla Krakowa, prowadzi wody wykazujące dodatni trend średnich rocznych stężeń azotanów. Stężenia te są jednak zwykle niewielkie, tj. 0,9–2,4 gN/m^3 . Maksymalne stężenia azotanów, towarzyszące niekiedy podwyższonym przepływom, przekraczały wartość 5 gN/m^3 [4].

W niektórych studniach ujęć miejskich, pobierających wody podziemne, stwierdza się stężenia azotu azotanowego przekraczające 10 gN/m^3 . Na przykład woda z pięciu studni ujęcia dla Częstochowy zawiera azotany w ilości 10+18 gN/m^3 ;

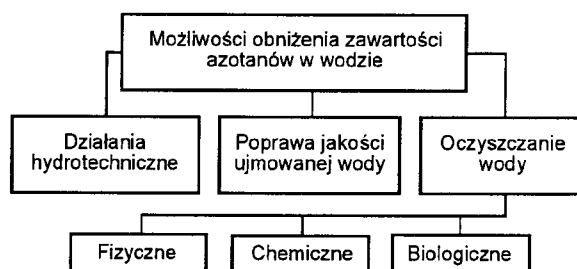
w Olkuszu woda z trzech studni ma azotany w stężeniach 14+16 gN/m^3 ; ujęcie dla Zawiercia ma dwie studnie, w których stwierdzono azotany w ilości 14,6 i 19,3 gN/m^3 ; w Chrzanowie jest studnia, w której woda zawiera 15 gN/m^3 ; w Żaganii w jednej studni stwierdzono azotany w stężeniu 30 gN/m^3 [2]. Na ogół jednak wody dostarczane z ujęć komunalnych nie zawierają azotanów w stężeniach ponadnormalnych.

Dane dla studni gospodarskich, pochodzące z wrywkowych badań, wykazują, że w wielu ujęciach tego typu zawartość azotanów przekracza 2+3-krotnie wartość dopuszczalną. Autorowi znane są wypadki, kiedy zawartość azotu azotanowego w studniach przydomowych wynosiła kilkadziesiąt gN/m^3 . W skrajnym przypadku było to 80+100 gN/m^3 , zresztą z tragicznym skutkiem dla rodziny korzystającej z tej wody.

Obecność azotanów w wodach podziemnych oraz możliwości ich usuwania stanowiły temat wielu konferencji i sympozjów, a także artykułów naukowych i podręczników [6–10]. W niniejszym artykule przeprowadzono próbę oceny możliwości zastosowania w polskich warunkach urządzeń do usuwania azotanów z wody, wykorzystywanych z powodzeniem w innych krajach, łącznie z określeniem szacunkowych kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Należy podkreślić, że wiele urządzeń stosowanych w technologii oczyszczania wody jest dostarczanych przez specjalistyczne firmy na zasadzie „pod klucz”, przy czym szereg firm dobiera swe urządzenia w najczęściej oparciu o własne badania, zwykle pilotowe, przeprowadzone dla konkretnych warunków.

Rozwiązania techniczne

Znane są różne możliwości rozwiązania problemu usuwania azotanów z wody (rys. 1) [7–9, 12]. Sposób hydrotechniczny polega na dostarczeniu wody nie zawierającej azotanów z innych systemów wodociągowych. Do grupy tej można także zaliczyć stosowane powszechnie mieszanie wody pochodzącej z różnych studni w obrębie tego samego ujęcia, zawierającej zróżnicowane stężenia azotanów.



Rys. 1. Sposoby obniżenia zawartości azotanów w wodzie

Nadmierna zawartość azotanów w jednej z nich może być równoważona przez niższe stężenia w wodach z innych studni. Jeżeli jednak wzrasta stężenie azotanów w warstwie wodonośnej, to mieszanie wody daje tylko doraźne efekty.

Usuwanie przyczyn powodujących wysoki poziom azotanów w wodach jest zwykle równoznaczne z podjęciem szerokich i systemowych działań w całej zlewni zasilającej ujęcia wód podziemnych, powierzchniowych czy infiltracyjnych. Wiąże się to między innymi z wprowadzeniem denitryfikacji do układów oczyszczania ścieków, ograniczeniem oddziaływania zanieczyszczeń obszarowych itp.

Należy prowadzić gospodarkę rolną na całym obszarze tak, aby ograniczyć zanieczyszczenie wód podziemnych [5]. Wymaga to pokonania niemałych przeszkód natury formalnej (np. ograniczenie użytkowania) i techniczno-ekonomicznej, a także czasu niezbędnego do poprawy jakości wody. Mimo tych problemów może to być, w określonych warunkach, optymalny sposób wyeliminowania nadmiernych stężeń azotanów w ujmowanych wodach.

Istotne znaczenie w usuwaniu azotanów z wód mają metody technologiczne, które stanowią zasadniczy element niniejszego artykułu.

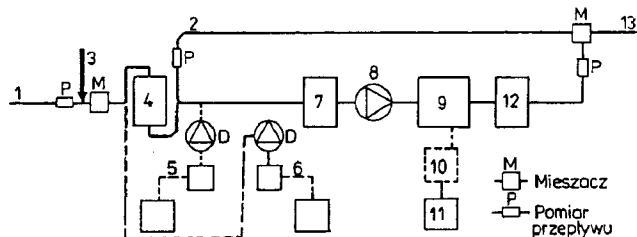
Metody fizyczne

Do tej grupy metod należy przede wszystkim odwrócona osmoza [7–10,12]. Na wybór rodzaju urządzeń w pierwszej kolejności wpływa stopień czystości wody, która dopływa do urządzeń odwróconej osmozy. Ogólne wymagania w tym zakresie są następujące [9,11,12]:

- niska zawartość zawiesin,
- ograniczenie możliwości wytrącania wodorotlenków metali, a także innych substancji (np. na skutek zbyt wysokiej zawartości soli wapnia),
- niska zawartość substancji organicznych i mikroorganizmów,
- niska zawartość utleniaczy (np. chloru), które niszczą membrany.

Zakres wstępnego oczyszczania wody przed procesem odwróconej osmozy określa się na podstawie jej składu, co pozwala na przyjęcie optymalnego typu modułów membranowych. Wymagania dotyczące tych samych wskaźników jakości wody kierowanej na urządzenia do odwróconej osmozy mogą być różne, w zależności od producenta tych urządzeń.

Do usuwania zawiesin z wody stosuje się najczęściej mikrofiltry o średnicy porów od 5 do 25 μm . Istotne różnice dotyczą także tolerowanego przez membrany stężenia chloru w wodzie. Dość jednoznaczne są natomiast kryteria dotyczące dopuszczalnej zawartości substancji koloidalnych w wodzie doprowadzanej na urządzenia do odwróconej osmozy. W tym celu empirycznie ustala się wartość wskaźnika zwanego indeksem koloidalnym wody (*Silt Density Index* – SDI), oznaczanego symbolem KI [8]. Zależnie od jego wartości ocenia się również stopień odzysku wody, np. dla $\text{KI}=0+3$ stopień odzysku wynosi 75%, a dla $\text{KI}=3+5$ już tylko 50%. Woda, dla której $\text{KI}>5$ nie powinna być podawana na urządzenia do odwróconej osmozy. W przypadku konieczności usuwania zawiesin i kolidów z wody stosuje się koagulację przy pomocy flokulantów kationowych, sedymentację i podwójną filtrację (drugi stopień stanowi mikrofiltracja) [9]. Na wybór rodzaju membran wpływ ma także stężenie substancji rozpuszczonych w wodzie.



Rys. 2. Schemat urządzeń do odwróconej osmozy dla wody o $\text{KI}=3+5$ [13,15]
 (1 – doprowadzenie wody surowej, 2 – rurociąg obiegowy, stosowany warunkowo dla części przepływu, 3 – doprowadzenie powietrza, 4 – filtr piaskowy, 5 – urządzenia do przygotowania i dawkowania kwasu, 6 – urządzenia do przygotowania i dawkowania reagentów zapobiegających powstawaniu osadów, 7 – mikrofiltr, 8 – pompa wysokociśnieniowa, 9 – moduł do odwróconej osmozy, 10 – turbina, 11 – utylizacja ścieków, 12 – oczyszczanie końcowe, 13 – odpływ wody uzdatnionej)

Przykład urządzeń do usuwania azotanów z wody metodą odwróconej osmozy przedstawiono na rysunku 2. Wstępnie oczyszczona woda jest tłoczona przez moduł membranowy pod ciśnieniem około 2,0 MPa. W ten sposób uzyskuje się około 50+75% wody w wysokim stopniu pozbawionej domieszek. Pozostałą część stanowi koncentrat, który musi być odpowiednio nieszkodliwiony.

Zaletą odwróconej osmozy jest między innymi to, że dla jej normalnej pracy nie są wymagane chemikalia. Membrany wymagają jednak okresowego płukania, podczas którego stosowane są różne środki chemiczne (kwas, zasady, detergenty), zależnie od przyczyn zmniejszenia przepuszczalności membran. Ścieki powstające podczas płukania membran należy odpowiednio nieszkodliwić. Wskazówki dotyczące wyboru potrzebnych chemikaliów podaje zazwyczaj wytwórca urządzeń, a płukanie membran na ogół prowadzi serwis producenta. Niekiedy zajmuje się on także odbiorem ścieków powstających podczas regeneracji membran. W niektórych wypadkach konieczne jest także przeprowadzenie dezynfekcji i konserwacji membran. W urządzeniach przeznaczonych do uzdatniania wody do picia, zależnie od rodzaju membran, mogą być stosowane takie chemikalia, jak np. chlor (w stężeniach nawet do 50 gCl_2/m^3), woda utleniona, siarczyn sodu, gliceryna (do konserwacji) i inne. Także te substancje wymagają po wykorzystaniu odpowiedniego nieszkodliwienia.

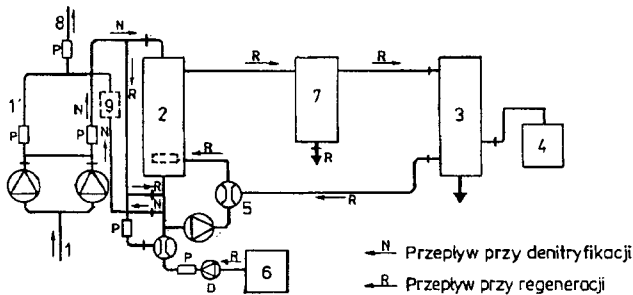
Urządzenia do odwróconej osmozy (nie licząc urządzeń do wstępnego oczyszczania wody) są zwarte, często (przy niewielkich wydajnościach) dostarczane na stalowej konstrukcji ramowej. Obecnie wytwarzane zestawy są wyposażone w aparaturę do kontroli jakości wody (przewodność) i natężenia przepływu. Elektroniczne urządzenia sterujące zapewniają utrzymanie założonej jakości wody uzdatnionej. Dla wydajności około 25 m^3/h moc zainstalowana wynosi około 24 kW, a przy mniejszych – 4+7 m^3/h – 7,5+8,0 kW. Koszt membran stanowi około 50% kosztu całego urządzenia do odwróconej osmozy. Żywotność membran ocenia się na 3+5 lat. Orientacyjny koszt urządzeń o wydajności 24 m^3/h wynosi 400 tys. zł, a dla 6,8 m^3/h – 150 tys. zł (1 USD=3,1 zł), bez kosztów transportu, montażu, rozruchu itp. Wymiary urządzenia do odwróconej osmozy o wydajności 6,8 m^3/h wynoszą 700×2650×1950 mm (szer.× dł.× wys.).

Woda uzdatniona metodą odwróconej osmozy zawiera zwykle 10+15% pierwotnej ilości azotanów [7]. Ponieważ woda uzdatniona tą metodą nie nadaje się bezpośrednio do picia, dlatego zwykle odsala się tylko część wody i miesza z pozostałą. Niekiedy zwiększa się twardość wody uzdatnionej, np. przez filtrację na złożach dolomitowych. Stosuje się także napowietrzanie wody.

Metody chemiczne

Azotany mogą być usuwane z wody w procesie wymiany jonowej. Ponieważ wymiana jonów następuje zgodnie z odpowiednim szeregiem selektywności, dlatego też najczęściej konkurencyjnymi jonami dla jonów azotanowych są ruchliwe aniony siarczanowe, których stężenia w wodach naturalnych są na ogół wysokie. Wówczas tylko stosunkowo niewielka część zdolności jonowymiennej żywicy jest wykorzystywana do usuwania azotanów z wody [9]. Większą efektywność wykazują żywice jonowymienne o wysokiej selektywności [6]. Wymieniacze jonowe podlegają okresowej regeneracji, wymagającej znacznych ilości kwasów i zasad. W rezultacie pojawia się problem prawidłowego unieszkodliwiania powstających roztworów poregeneracyjnych.

Do metod usuwania azotanów z wody, opartych na zasadzie wymiany jonowej, należy metoda CARIX, wdrożona w RFN w połowie lat osiemdziesiątych [13] (rys.3).



Rys. 3. Schemat urządzeń do wymiany jonowej metodą CARIX [13,15]
 (1 – dopływ wody surowej, 1' – rurociąg obiegowy, 2 – złożo mieszane, 3 – zbiornik roboczo CO₂, 4 – butle z CO₂, 5 – iniektor do mieszania CO₂ z wodą, 6 – przygotowanie i dawkowanie mleka wapiennego, 7 – separator gazowego CO₂, 8 – odpływ wody uzdatnionej, 9 – ewentualne końcowe uzdatnianie wody)

Jej szczególną cechą jest usuwanie azotanów w złożu mieszanym, składającym się ze słabo kwaśnego kationitu pracującego w cyklu wodorowym i silnie zasadowego anionitu pracującego w cyklu wodorowęglanowym. Regenerację wymienniczy prowadzi się przy pomocy dwutlenku węgla z dodatkiem suspensji węglanu wapnia, który zwiększa efektywność procesu. Proporcje kationitu do anionitu dobiera się zależnie od składu wody [13]. Sposób ten jest uważany za przyjazny dla środowiska i traktowany jako przyszłościowy [14], bowiem nie wymaga konieczności unieszkodliwiania uciążliwych roztworów poregeneracyjnych. Badania dotyczące optymalnego doboru wymienniczy jonowych prowadzone są w wielu krajach [15], jednakże danych dotyczących eksploatacji tego typu urządzeń w skali technicznej jest niewiele [13,16].

Przebieg procesu wymiany jonowej w metodzie CARIX można dostosować do jakości uzdatnionej wody przez zmianę proporcji obu jonitów w złożu. Podczas cyklu pracy woda surowa przepływa przez złożo mieszane z góry ku dołowi i odpływa z urządzenia jako woda częściowo odsolona. Może być ona ewentualnie zmieszana w odpowiedniej proporcji z wodą surową, jednakże w zrealizowanych dotychczas obiektach nie jest to stosowane. Regenerację złoża prowadzi się w kierunku od dołu ku górze, doprowadzając przez dno zapatrzone w dysze wodą surową, zawierającą dodatkowo dwutlenek węgla w postaci gazowej. Stopień nasycenia wody bada się przez określenie jej przewodności. Mieszanie obu mediów następuje w iniektorze. Ilość wody potrzebnej do regeneracji jonitu wynosi 7+8 objętości złoża. Dodatkowo można wprowadzać od dołu węglan wapnia do korekty pH.

Roztwór poregeneracyjny odpływa z górnej części zbiornika i jest doprowadzony do odgazowywacza, w którym następuje także odbiór niewykorzystanego dwutlenku węgla. Jest on doprowadzony przy pomocy sprężarki do zbiornika, a następnie powtórnie wykorzystywany, co powoduje obniżenie potrzebnej ilości świeżego dwutlenku węgla. Końcowym etapem regeneracji jest płukanie złoża jonowymiennego wodą surową w ilości 1+2 objętości złoża.

Prędkość przepływu wody przez złoża mieszane wynosi 6+7 m/h, a wysokość warstwy jonitów wynosi na ogół 1,3+1,4 m. W czasie jednego cyklu można uzdatnić ilość wody odpowiadającą 35+40 objętościom złoża. Ilość wody na potrzeby własne instalacji jest znaczna, lecz jest to woda surowa. Dawkę dwutlenku węgla do regeneracji jonitu oblicza się stechiometrycznie, zwiększając wynik o 50+100%. Ostateczne wskazówki uzyskuje się podczas badań prowadzonych przed realizacją inwestycji.

Przykładowe wyniki eksploatacyjne dla urządzenia CARIX o wydajności 3 m³/h są następujące: obniżenie azotanów ze stężenia około 83 gNO₃⁻/m³ (18,7 gN/m³) do założonego 50 gNO₃⁻/m³ (11,3 gN/m³), tj. o 40%, przy jednoczesnym obniżeniu stężenia siarczanów z 60 gSO₄²⁻/m³ do 20 gSO₄²⁻/m³. Zastosowany stosunek objętości kationitu do anionitu wyniósł 1:3 [12].

Wyniki eksploatacyjne z okresu jednego roku dla stacji wodociągowej o wydajności 170 m³/h przedstawiono w tabeli 1 [16]. W tym wypadku jako dopuszczalne stężenie azotanów przyjęto 25 gNO₃⁻/m³ (5,6 gN/m³). Podczas jednego cyklu pracy uzdatnia się 1200 m³ wody. Zużycie energii elektrycznej wyniosło 0,34 kW/m³, a zapotrzebowanie na dwutlenek węgla 0,4 kgCO₂/m³.

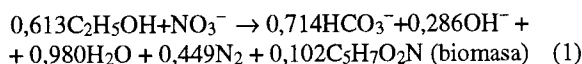
Należy podkreślić, że urządzenia te mogą być w znacznej części wykonane w kraju, natomiast wymiennicze (kationit i anionit) pochodzą z importu (koszt około 10 DEM/kg). Zbiorniki wymienniczy i część armatury muszą być odporne na korozję. Cena dwutlenku węgla wynosi 1,3 zł/kg produktu handlowego, a cena energii elektrycznej może być przyjęta na poziomie 0,20 zł/kWh (maj 1997 r.). Stąd orientacyjny koszt podstawowych materiałów wynosi 0,60 zł/m³.

Tabela 1. Efektywność uzdatniania wody metodą CARIX [15]

Parametr, jednostka	Dopływ	Odpływ
Azotany, gN/m ³	9,1+11,3	5,7+6,1
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	160+189	45
Twardość ogólna, °tw	12+14	9,5

Metody biologiczne

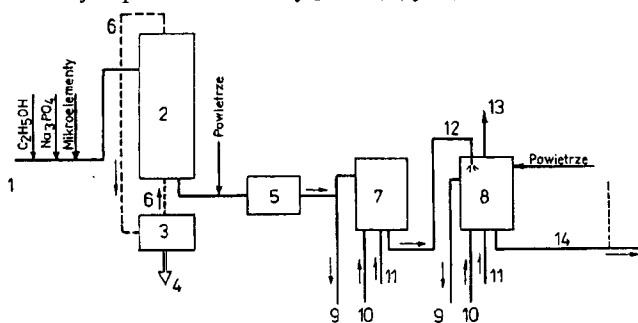
W układach do biologicznego usuwania azotanów prowadzi się ich redukcję do azotu gazowego. Dla spełnienia warunków niezbędnych do przebiegu procesu denitryfikacji często niezbędne jest dodawanie związków organicznych, fosforanów i mikroelementów. Znane są również inne zasady prowadzenia procesu denitryfikacji biologicznej [8,9,12], ale nie stanowią one przedmiotu dalszych rozważań. Temperatura wody nie może być niższa od wymaganej dla rozwoju określonych bakterii (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter* i *Bacillus*) osiadłych na podłożu (7+8 °C). Niezbędny do życia bakterii węgiel organiczny może być dostarczony w postaci metanolu, etanolu (w praktyce często preparowanego tak, by nie nadawał się do spożycia) oraz kwasu octowego. Przebieg reakcji denitryfikacji przy użyciu etanolu jest następujący:



Wymagana dawka etanolu wynosi $0,45 \text{ gC}_2\text{H}_5\text{OH/gNO}_3^-$, a przyrost biomasy $0,119 \text{ g/gNO}_3^-$ ($0,27 \text{ g/gN}$).

Złoża do denitryfikacji, z wykorzystaniem różnych materiałów, mogą pracować w układzie grawitacyjnym lub fluidalnym. Prędkość przepływu wody wynosi około 10 m/h , a ilość wody do płukania stanowi $2+5\%$ ilości wody uzdatnionej.

Przy biologicznym usuwaniu azotanów istnieje zagrożenie niepełnej ich redukcji. Powstające wówczas azotyny muszą być usuwane np. na filtrach węglowych [9]. Są stosowane także inne sposoby, np. ozonowanie, a następnie dezynfekcja chlorem. Wprowadza się różne sposoby usprawniające przebieg działania reaktorów do biologicznej denitryfikacji [17]. Istnieje wiele konkretnych rozwiązań opracowanych i zrealizowanych przez różne firmy [12,20] (rys.4).



Rys. 4. Schemat urządzeń do biologicznej denitryfikacji [20] (1 – dopływ wody surowej, 2 – reaktor biologiczny, 3 – płukanie złoża, 4 – odprowadzenie osadu, 5 – mieszacz wody i powietrza, 6 – rurociąg obiegowy, 7 – filtr antracytowy, 8 – filtr piaskowy, 9 – odpływ popłuczyn, 10 – doprowadzenie wody do płukania, 11 – doprowadzenie powietrza, 12 – rozdeszczanie wody, 13 – odprowadzenie powietrza, 14 – odpływ wody uzdatnionej)

Usuwanie azotanów z wody przeznaczonej do picia w niektórych krajach (np. RFN) stosuje się coraz częściej, ale nie jest ono powszechne.

Charakterystyka ekonomiczna

W celu oszacowania kosztów inwestycyjnych urządzeń do usuwania azotanów z wody opracowano robocze koncepcje dla trzech podstawowych wariantów (odwrócona osmoza, wymiana jonowa i denitryfikacja), wykorzystując dane eksploatacyjne [16]. W koncepcjach tych zwymiarowano podstawowe elementy urządzeń, tj. zbiorniki stalowe, zasuwy, przepływomierze, zbiorniki i dawkowniki reagentów, pompy, budynki itp. Niektóre parametry (np. stopień cyrkulacji w reaktorach, przebieg zagęszczania) zostały jedynie oszacowane, gdyż dostępne materiały firmowe ich nie zawierają. Ceny poszczególnych elementów ustalono wg danych katalogowych oraz informacji ustnych [19–22]. Wykorzystano także „Zbiór wskaźników jednostkowych” [18] oraz zarządzenie w sprawie amortyzacji środków trwałych (z 17-01-97). Cenę energii elektrycznej przyjęto na poziomie $0,20 \text{ zł/KWh}$.

Jako urządzenia wstępne do procesu odwróconej osmozy przyjęto filtry dwuwarstwowe z dawkowaniem polimeru kationowego. Następnie przewidziano korektę pH i mikrofiltrację ($5 \mu\text{m}$). Koszty modułów do odwróconej osmozy uzyskano z firmy ENVIROTECH z Poznania, natomiast inne dane udostępniły firmy UNITECH z Gdańska i ProMinent-Dozotechnika z Wrocławia. Jako procesy końcowe przewidziano napowietrzanie i rozdeszczanie wody. Kosztów dezynfekcji

nie wyodrębniono w żadnym wariantcie. Przyjęto także koszty urządzeń do automatycznego dawkowania odczynników, lecz nie uwzględniono kosztów kompleksowej automatyki.

Najłatwiejsze do zwymiarowania były urządzenia do realizacji metody CARIX [13]. Cena dwutlenku węgla z firmy LINDE-GAZ z Tarnowa może ulec obniżeniu po negocjacjach, gdy w rachubę wchodzi znaczna ilość tego środka. W obliczeniach nie uwzględniono obniżki kosztów wynikających z wykorzystania dwutlenku węgla pochodzącego z odzysku, aczkolwiek ujęto koszt takiego urządzenia. Ceny jonitów przyjęto wg danych firmy LEWATIT (uzyskanych od UNITEX-u). Wobec zagrożenia, jakie wywoływać może dla zdrowia ludzi stosowanie niektórych anionitów silnie zasadowych, do końcowego oczyszczania wody przyjęto filtry węglowe.

Przy biologicznym sposobie usuwania azotanów niezbędne było dokonanie najliczniejszych założeń. Czas denitryfikacji przyjęto 20 min , dawki alkoholu wg danych empirycznych, a dawkę fosforu z ogólnych zależności (ok. 20% dawki węgla). Jako urządzenia końcowe przyjęto filtry dwuwarstwowe, z ewentualnym dawkowaniem chemikaliów.

W tabeli 2 zestawiono koszty inwestycyjne, natomiast w tabeli 3 koszty eksploatacyjne układów do usuwania azotanów z wody (przy rocznej produkcji wody 350 tys. m^3), obejmujące odpisy amortyzacyjne, remonty, energię elektryczną, chemikalia, ogrzewanie budynków itp. Opłaty za odprowadzanie ścieków przyjęto jak dla ścieków sanitarnych w jednym z miast, tj. $1,0 \text{ zł/m}^3$. Dość szczegółowe zestawienia umożliwiają łatwe dokonywanie korekt (np. przy innych cenach niż założone).

Inwestycyjnie najmniej korzystny okazał się wariant z urządzeniami do odwróconej osmozy. Był on o około 60% droższy od pozostałych, których koszty były zbliżone. Rozwiązanie to było natomiast najtańsze pod względem eksploatacyjnym, przy czym decydujący wpływ na koszty miały odpisy amortyzacyjne. Koszty energii dla modułów membranowych nie odgrywały podstawowej roli (ok. 12%). Są to bowiem elementy nowej generacji o względnie niskiej energochłonności, dostosowane do wody o niskim poziomie zasolenia.

Wysoki był natomiast (dla przyjętych założeń) koszt wstępnego oczyszczania wody przed modułami do odwróconej osmozy. Pozostałe warianty były w eksploatacji o około 20% droższe. Dodać jednak należy, że przy oczyszczaniu biologicznym, najwyższy składnik kosztów eksploatacji (ok. 36%) stanowił zakup etanolu. W przypadku możliwości jego nabywania po cenach niższych, stosowanych w obrocie wewnętrznym, następuje drastyczne obniżenie kosztów eksploatacji, mianowicie do wysokości $0,98 \text{ zł/m}^3$, co w przybliżeniu wynosi $0,50 \text{ DEM/m}^3$. Jest to wartość zbliżona do podawanej kilka lat temu w RFN dla stacji o podobnej wydajności. Koszty innych wariantów denitryfikacji prowadzonej w Niemczech w dużych stacjach wodociągowych, także metodami biologicznymi, były znacznie niższe.

Wnioski

♦ Obliczone koszty inwestycyjne układów do usuwania azotanów z wody wykazały, że najczęściej nakładów wymaga zastosowanie odwróconej osmozy, z uwagi na wysokie koszty urządzeń.

Tabela 2. Koszty inwestycyjne urządzeń do uzdatniania wody (zł)

Wyszczególnienie	Odwrócona osmoza	Wymiana jonowa (CARIX)	Biologiczna denitryfikacja
Wydajność ujęcia, m ³ /d	1440	1380	1260
Wydajność urządzeń, m ³ /d	600	1380	1260
Urządzenia do wstępnego oczyszczania	600 000	–	–
Urządzenia podstawowe	260 000	200 000	284 400
Moduły lub złoża	260 000	205 000	–
Budynki podstawowe (kubatura, m ³)	58 000 (310)	78 000 (470)	120 000 (600)
Urządzenia końcowe	30 000	223 000	290 000
Budynki końcowe (kubatura, m ³)	32 000 (160)	60 000 (320)	60 000 (320)
Urządzenia do odprowadzania ścieków	150 000	100 000	100 000
Razem	139 000	866 000	854 000

Tabela 3. Roczne koszty eksploatacyjne urządzeń do uzdatniania wody (zł)

Wyszczególnienie	Odwrócona osmoza	Wymiana jonowa (CARIX)	Biologiczna denitryfikacja
Chemikalia do wstępnego oczyszczania	6000	–	–
Energia elektryczna do wstępnego oczyszczania	6000 (30 MWh)	–	–
Chemikalia do procesów podstawowych	–	253 000	314 000*
Energia elektryczna do urządzeń podstawowych	48 000 (240 MWh)	20 000 (100 MWh)	20 000 (100 MWh)
Energia elektryczna do urządzeń końcowych	8000 (40 MWh)	6400 (32 MWh)	6400 (32 MWh)
Fundusz osobowy (0,5 etatu)	14 000	14 000	14 000
Odpis amortyzacyjny urządzeń	89 000	42 300	57 400
Odpis amortyzacyjny modułów lub złóż	65 000	46 000	–
Odpis amortyzacyjny budynków (2,5%)	2250 (470 m ³)	3500 (790 m ³)	4500 (920 m ³)
Remonty urządzeń (5%)	44 500	21 150	28 700
Remonty budynków (1,5%)	1350	2070	2070
Ogrzewanie budynków	8800 (44 MWh)	13 100 (66 MWh)	15 400 (77 MWh)
Odpis amortyzacyjny urządzeń do odprowadzania ścieków (4%)	6000	4000	4000
Oplaty za odprowadzenie ścieków	103 000	60 000	25 000
Razem	401 900	485 870	492 000
Koszt jednostkowy, zł/m ³	1,15	1,39	1,41

* – dla ceny alkoholu etylowego 13 zł/dm³; przy cenie obowiązującej w obrocie wewnętrznym 2,20 zł/dm³, kwota ta wynosi ok. 164 tys. zł, wówczas koszt jednostkowy wyniesie 0,98 zł/m³

♦ Porównując trzy warianty układów do usuwania azotanów z wody (odwrócona osmoza, wymiana jonowa i denitryfikacja) obliczono kompleksowy wskaźnik obejmujący koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Wariant odwróconej osmozy był najbardziej korzystny eksploatacyjnie, natomiast metoda CARIX była droższa w eksploatacji o około 20%. Walory ekonomiczne wariantu denitryfikacji biologicznej zależały od ceny etanolu. Przy cenie stosowanej dla nabywców specjalnych (np. laboratoriów) koszt eksploatacji był zbliżony do metody CARIX. Przy możliwości zakupu etanolu wg innych zasad wariant ten jest najtańszy.

♦ O wyborze sposobu usuwania azotanów z wody powinna decydować każdorazowo szczegółowa analiza techniczno-ekonomiczna dla konkretnego ujęcia, oparta na reprezentatywnych badaniach jakości wody.

Autor składa podziękowania wszystkim Firmom, które udostępniły informacje wykorzystane w niniejszym artykule.

LITERATURA

1. R. KOROL, M. KĘDZIA, A. TONDERSKI: Próba oceny trendów zawartości biogenów w Odrze w latach 1990–1994. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, t. I, ss. 211–224.

2. B. JILEK: Wykorzystanie wód podziemnych w wodociągach polskich, ocena jakości wód i metod uzdatniania: Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, t. I, ss. 227–248.
3. J. GÓRSKI: Azotany w środowisku wodnym w świetle badań wód podziemnych i powierzchniowych. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, t. I, ss. 199–209.
4. S. A. RYBICKI: Zmiany stężeń siarczanów, azotanów i fosforanów w wodzie Raby, w środkowym jej biegu. Mat. symp. „Zanieczyszczenie atmosfery a degradacja wód”, Zakład Ochrony Przyrody i Zasobów Naturalnych PAN, Kraków 1989, ss. 141–144.
5. Einfluss von Bodennutzung und Düngung in Wasserschutzgebieten auf den Nitrateintrag in das Grund – Wasser. DVGW – Wasser – Information Nr. 35 – 3/93.
6. M. APOLINARSKI: Ocena efektywności usuwania azotanów z wód podziemnych metodą wymiany jonowej z użyciem wymienniczy azotano-selektywnych. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1994, ss. 439–450.
7. M. BODZEK: Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do celów komunalnych. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, t. I, ss. 451–481.
8. J. MIKOŁAJCZAK: Demineralizacja wody metodą odwróconej osmozy. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1994, ss. 483–496.

9. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
10. A. L. Kowal i inni: Odnowa wody. Wyd. PWr., Wrocław 1996.
11. Varaufbereitungsmassnahmen (Konditionierung) für den Betrieb von Umkegrosiose-Anlagen. FIGAWA – Arbeitskreis Membrantechnik, Technische Mitteilung Nr. 17/1996 bbr. 1996 Nr. 7, S. 34–38.
12. J. SCHMIDT: Denitrifikation im Trinkwasser. bbr 1997, Nr. 4, S. 29–34.
13. W. FEUERSTEIN, W. HÖLL, W. KRETZSCHMAR, K. HAGEN: Feldversuche mit dem CARIX-Verfahren zur Verminderung von Nitrat, Sulfat und Härte. GWF, Wasser–Abwasser, 1985, Nr. 7, S. 343–349.
14. R. GIMBEL: Entwicklungstendenzen bei der Trinkwasseraufbereitung, DVGW. Intensivschulung Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure, Nr. 26.
15. G. WENLI, H. WENSHENG, W. H. HÖLL: Combined nitrate and hardness elimination from drinking water by the CARIX process. Journal Water SRT–Aqua, 1994, No. 2, pp. 95–101.
16. B. STEEB: Teilentsalzung nach dem CARIX-Verfahren mit Schwerpunkt Enthärtung. GWF, Wasser–Abwasser, 1988, Nr. 2, S. 107.
17. J. P. VAN DER HOEK, J. W. N. M. KAPPELHOF, J. C. SCHIPPERS: The use of vacuum deaeration in biological nitrate removal process. Journal Water SRT–Aqua, 1994, No. 2, pp. 84–94.
18. Zbiór jednostkowych wskaźników cenowych z zakresu budownictwa ogólnego, mieszkaniowego oraz przemysłowego na roboty inwestycyjne. BISTYP CONSULTING, Warszawa 1997.
19. Materiały firmy ENVIROTECH, Poznań.
20. Materiały firmy Preussag-Noell Wassertechnik.
21. Materiały firmy ProMinent–Dozotechnika, Wrocław.
22. Materiały firmy UNITECH, Gdańsk.
23. Materiały firmy WABAG.

Nitrate Removal from Water

Consideration was given to three methods made use of in water supply in order to remove nitrates. The course of the water treatment process for each of the three methods was shown in diagrams. For the adopted performance of 50 m³/h and an anticipated concentration of nitrates, calculated were capital costs, energy demand, energy cost and operating costs. Total

cost of removing nitrates from one cubic meter of water was calculated for each of the treatment methods applied. The results of the study support the potentiality for nitrate removal from water by physical, chemical and biological methods with the use of domestic devices and facilities.