

Jolanta Maćkiewicz, Andrzej M. Dziubek

Usuwanie azotanów z wód podziemnych na selektywnych żywicach anionowymiennych IONAC

Konieczność usuwania azotanów z wód podziemnych pojawia się w ostatnich latach coraz częściej. Zanieczyszczenie wód azotanami dotyczy przede wszystkim rejonów o rozwiniętej produkcji rolnej i hodowlanej. Głównym źródłem azotanów są łatwo rozpuszczalne azotowe nawozy mineralne oraz pestycydy stosowane w uprawach rolnych. Do wód podziemnych przenikają azotany również w wyniku infiltracji opadów atmosferycznych, spływów powierzchniowych z przenażonych pól uprawnych (nie tylko nawozami sztucznymi, ale także obornikiem), z odcieków z wysypisk odpadów oraz ze ścieków miejskich i przemysłowych.

Azotany w wodach podziemnych obecne są także jako skutek przemian związków azotowych (azotu organicznego i amonowego) zachodzących w gruncie, zależnie od panujących warunków hydrogeochemicznych oraz aktywności biologicznej mikroorganizmów.

Ograniczenie zawartości azotanów w wodzie przeznaczonej do spożycia datuje się od momentu wykazania, że powodują one utlenianie hemoglobiny krwi do methemoglobiny, której podwyższona zawartość powoduje zakłócenia pracy mięśnia sercowego. Nadmierna ilość azotanów w wodzie do picia powoduje również powstawanie nitrozoamin w przewodzie pokarmowym, które przyczyniają się do rozwoju procesów nowotworowych.

Dopuszczalna zawartość azotanów w wodzie przeznaczonej do spożycia, określona w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r., wynosi $50 \text{ gNO}_3/\text{m}^3$ (ok. $11,3 \text{ gN/m}^3$). Jest to wartość zgodna z przepisami obowiązującymi w innych krajach, w tym w Unii Europejskiej, a także zalecana przez Światową Organizację Zdrowia (WHO).

Metody usuwania azotanów z wody

Usuwanie z wody azotanów jest niezmiernie trudne. Możliwe do zastosowania są dwie metody, tj. denitryfikacja i wymiana jonowa.

Metoda denitryfikacji polega na biologicznej redukcji azotanów do azotu cząsteczkowego. Donorami elektronów, zależnie od rodzaju denitryfikacji, są substancje organiczne (dla denitryfikacji heterotroficznej) i zredukowane związki siarki lub wodór gazowy (dla denitryfikacji autotroficznej) [1]. We wszystkich przypadkach naturalnym konkurentem azotanów, jako akceptora elektronów, jest tlen. Stąd też woda poddana

denitryfikacji wymaga odtlenienia, wprowadzenia związków węgla, chociażby w postaci kwasu octowego, oraz dodatkowo substancji odżywczych, przede wszystkim źródeł fosforu. W praktyce oczyszczania wody znalazła zastosowanie denitryfikacja heterotroficzna, po której, celem usunięcia wytworzonych zanieczyszczeń, należy prowadzić procesy napowietrzania i filtracji, a często także sorpcji. Procesy biologiczne usuwania azotanów z wody w aspekcie technicznym nie są do końca rozpoznane. Na skalę techniczną stosowane są we Francji. W Polsce nie wychodzą poza skalę badań. Poza tym procesy biologiczne w układzie technologicznym oczyszczania wody są trudne do zautomatyzowania. W zasadzie denitryfikacja dla zakładu o małej wydajności jest nieopłacalna.

Łatwiejsza do wdrożenia w układach oczyszczania wody jest metoda wymiany jonowej na selektywnych żywicach anionowymiennych, przy czym taka żywica musi mieć atest sanitarny. Obecnie są dostępne tego rodzaju żywice, głównie importowane z Niemiec [2,3].

Pozostałe metody usuwania azotanów wiążą się z demineralizacją wody. W tym wypadku badania również zmierzają do selektywnego usuwania azotanów, przy znacznym ograniczeniu demineralizacji wody, czego przykładem może być monoselektywna elektrodializa [4]. Do przyszłościowych metod usuwania azotanów z wody należą technologie bazujące na redukcji katalitycznej, z wykorzystaniem katalizatorów bimetalicznych i monometalicznych, oraz technologie elektrokatalityczne. Obiecująca jest również technologia denitryfikacji heterotroficznej w połączeniu z wymianą jonową [3].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad skutecznością usuwania azotanów z wody w procesie selektywnej wymiany jonowej na żywicy IONAC SR-7 firmy Bayer.

Przedmiot i metodyka badań

Silnie zasadowy jonit IONAC SR-7 charakteryzuje się 3-krotnie większą selektywnością w stosunku do azotanów niż inne dostępne na rynku aniony, dzięki czemu umożliwia usuwanie azotanów z wód zawierających siarczany, bez niebezpieczeństwa tzw. przebiecia azotanów, które występuje wg producenta masy jonowymiennej w przypadku innych jonitów wówczas, gdy pojemność żywicy na azotany jest wyczerpana, a jony siarczanowe wypierają jony azotanowe z miejsc aktywnych. Gdy to zjawisko ma miejsce, filtrat będzie zawierał więcej azotanów niż roztwór surowy przed wymianą jonową. Badana żywica ma jon wymienny chlorkowy w grupie funkcyjnej (amina czwartorzędowa). Jej uziarnienie wynosi

0,3÷1,20 mm, współczynnik pęcznienia – 1,15, temperatura pracy – do 80 °C, zalecana wysokość złoża – od 0,8 m, a prędkość filtracji – do 30 m/h. Proces usuwania azotanów z wody na drodze wymiany jonowej na tym anionicie prowadzony jest w sposób selektywny. Obecność siarczanów i chlorków w wodzie nie przeszkadza w prowadzeniu procesu.

Badania przeprowadzono na wodzie wodociągowej wzbogaconej w azotany na modelowej kolumnie o średnicy 28 mm, wysokości złoża 0,40 m, przy prędkości filtracji 10÷25 m/h, w czterech cyklach badawczych. W I i II cyklu zawartość azotanów w badanej wodzie wynosiła 15 gN/m³, natomiast w III i IV – 30 gN/m³, przy czym prędkość filtracji w I i III cyklu wynosiła 10 m/h, a w II i IV – 25 m/h. Przygotowanie jonitu do pracy obejmowało następujące operacje:

- wstępne przepłukanie złoża, w celu jego spulchnienia i usunięcia zanieczyszczeń z porów, przeprowadzono przy użyciu wody wodociągowej w kierunku od dołu ku górze z prędkością 6 m/h,

- regenerację złoża, którą przeprowadzono przy użyciu 10% roztworu chlorku sodu, przy prędkości przepływu 5 m/h w cyklach I i II oraz 2 m/h w pozostałych cyklach,

- przemycie złoża, do którego stosowano wodę destylowaną w I i II cyklu oraz wodę wodociągową w III i IV cyklu, z zachowaniem prędkości przepływu 5 m/h.

Proces wymiany jonowej kontrolowano na podstawie oznaczeń zasadowości, pH, przewodności właściwej, zawartości chlorków, siarczanów i azotanów w filtracie (zgodnie z PN).

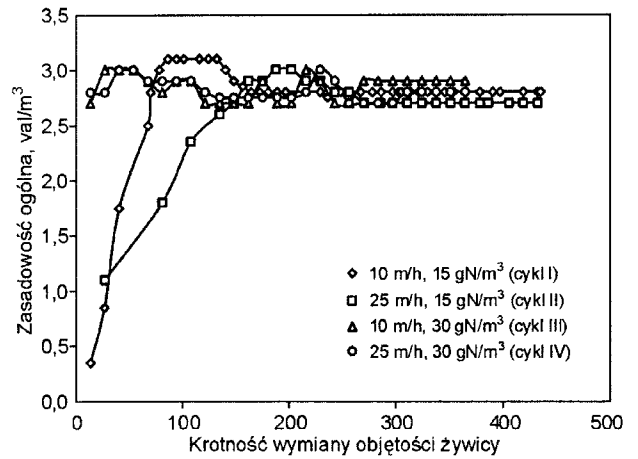
Wyniki badań

Woda surowa charakteryzowała się, oprócz podwyższonej zawartości azotanów, obecnością chlorków średnio około 50 gCl⁻/m³ i siarczanów około 90 gSO₄²⁻/m³ (tab. 1). Wyniki uzyskane podczas wymiany jonowej odniesiono do tzw. krotności wymiany (stosunek objętości przefiltrowanej wody do objętości masy jonowymiennej) i przedstawiono na rysunkach 1–4.

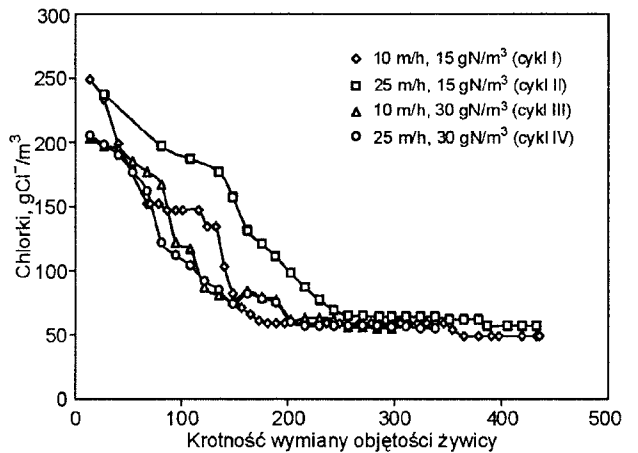
Tabela 1. Charakterystyka wody surowej

Wskaźnik, jednostka	Cykl I i II	Cykl III i IV
pH, –	7,8÷8,2	7,9÷8,1
Zasadowość ogólna, val/m ³	2,7÷2,8	2,7÷2,8
Przewodność właściwa, μS/cm	590÷625	614÷637
Azotany, gN/m ³	15	30
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	46÷52	49÷55
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	87÷98	88÷93

W cyklach I i II zasadowość ogólna wody kształtowała się w przedziale 0,3÷3,1 val/m³. Tak widoczne różnice były spowodowane przygotowaniem jonitu do pracy (płukanie wodą destylowaną), natomiast w cyklach III i IV zasadowość ustaliła się w krótkim czasie na poziomie zasadowości wody wodociągowej (rys. 1) (płukanie wodą wodociągową). W wypadku zastosowania do przemywania jonitu wody destylowanej (cykl I i II), zawartość chlorków, zwłaszcza w początkowej fazie wymiany, była wysoka, natomiast w trakcie trwania cyklu zawartość chlorków w wodzie przefiltrowanej ulegała stopniowemu obniżeniu aż do ustalenia się na poziomie chlorków w wodzie wodociągowej (rys. 2). Wyrównanie zawartości chlorków w cyklach III i IV (płukanie wodą wodociągową) było podobne jak w cyklach I i II, ale zachodziło w krótszym czasie.

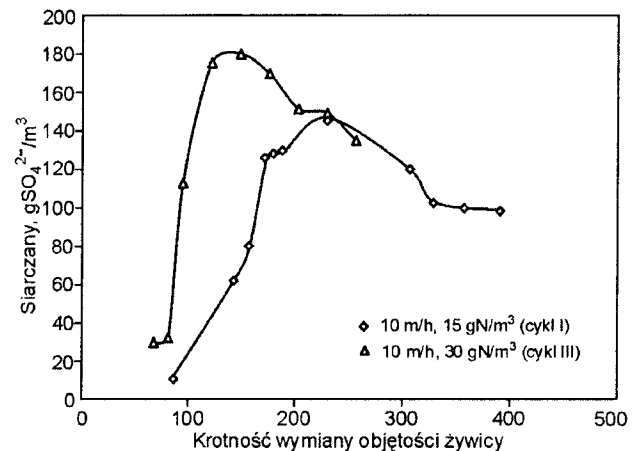


Rys. 1. Zmiana zasadowości ogólnej wody podczas wymiany jonowej



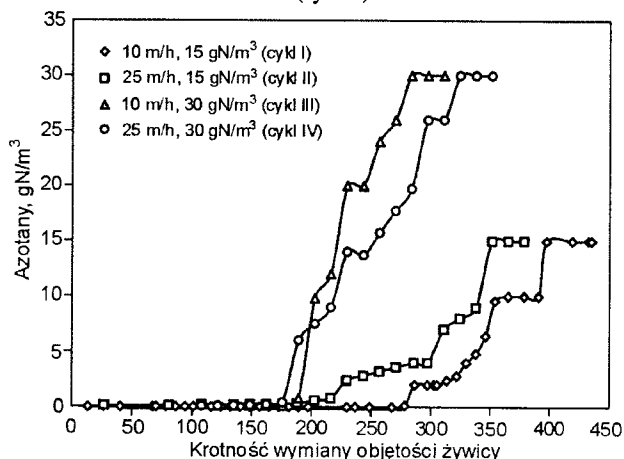
Rys. 2. Zmiana zawartości chlorków w wodzie podczas wymiany jonowej

Woda poddana procesowi wymiany jonowej na anionicie w cyklach I i II zawierała azotany w ilości 15 gN/m³, natomiast w cyklach III i IV – 30 gN/m³. Porównując wyniki badań uzyskanych we wszystkich cyklach stwierdzono, iż istotny wpływ na skuteczność procesu wymiany jonowej miała prędkość filtracji. We wszystkich cyklach przebiecie siarczanów przez jonit nastąpiło wcześniej niż azotanów i ich zawartość wzrosła powyżej wartości początkowej. Usuwanie siarczanów z wody po przebiceniu zachodziło nawet po wyczerpaniu zdolności jonowymiennej jonitu w stosunku do azotanów (rys. 3).



Rys. 3. Zmiana zawartości siarczanów w wodzie podczas wymiany jonowej

Z obserwacji wynikało, że wymiana jonowa przy prędkości 25 m/h powodowała trudności eksploatacyjne. W trakcie filtracji złożo uległo zapowietrzeniu, w związku z czym konieczne było przerywanie cyklu i przepłukanie złoża wodą wodociągową w celu jego odpowietrzenia. Po przepłukaniu złoża dalej prowadzono wymianę jonową. Skuteczność usuwania azotanów w czterech przeprowadzonych cyklach była zbliżona, w każdym wypadku uzyskano co najmniej 99% zmniejszenia zawartości azotanów (rys. 4).



Rys. 4. Zmiana zawartości azotanów w wodzie podczas wymiany jonowej

W cyklach III i IV punkt przebiccia azotanów wystąpił przy krotności wymiany powyżej 200, przy której skuteczność usuwania azotanów wynosiła około 70%, natomiast w cyklach I i II przy krotności wymiany zbliżonej do 400 (40% usunięcia azotanów). Należy jednak podkreślić, że najniższą zawartość azotanów w wodzie oczyszczonej uzyskano przy prędkości filtracji 10 m/h i początkowej zawartości azotanów 30 gN/m³, natomiast najdłuższy cykl pracy kolumny uzyskano przy prędkości filtracji 10 m/h i zawartości azotanów 15 gN/m³.

Na podstawie otrzymanych wyników określono całkowitą ilość azotanów zatrzymaną na anionicie, a następnie ilość zatrzymanych azotanów odniesiono do objętości masy jonitu. Obliczona w ten sposób całkowita zdolność wymienna jonitu wynosiła 0,36±0,50 val/dm³ i była niższa od podawanej przez producenta (0,65 val/dm³). Ponadto zależała ona od początkowej zawartości azotanów w wodzie poddanej wymianie jonowej. Podobną zależność wykazano w badaniach nad usuwaniem azotanów na selektywnym anionicie Imac HP-555 [2].

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że żywica anionowymienna IONAC SR-7 była selektywna w stosunku do azotanów i może być stosowana w procesie oczyszczania wody. Zaobserwowane różnice w jakości wody na początku cyklu wymiany jonowej wynikały ze sposobu przygotowania jonitu do pracy, zwłaszcza od rodzaju wody użytej do przemywania i spulchniania jonitu, co w praktyce technicznej nie ma większego znaczenia.

Określona zdolność wymienna jonitu była niższa od określonej przez producenta, co może wynikać z faktu, iż w badaniach określono tę zdolność tylko w stosunku do azotanów. Mimo tych różnic, selektywność jonitu była wysoka, a wyczerpanie zdolności do usuwania azotanów zachodziło przy krotności wymiany objętości żywicy w zakresie 200+400 i było sygnalizowane dużo wcześniej pojawieniem się jonów siarczanowych w odpływie, nawet powyżej ich początkowej zawartości. Zależność tę zauważyli także inni autorzy [5]. W trakcie trwania cyklu wymiany jonowej, po wyczerpaniu zdolności jonowymiennych żywicy w stosunku do azotanów, wystąpiło zjawisko usuwania siarczanów z wody, bez przebiccia azotanów do filtratu.

Stosowanie procesu wymiany jonowej w układzie oczyszczania wody wymaga zastosowania zbiorników retencyjnych do wyrównania składu fizyczno-chemicznego wody oczyszczonej.

Autorzy dziękują firmie LANXESS za udostępnienie próbek jonitu do badań.

LITERATURA

1. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2000.
2. A. SIEROŃ, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Usuwanie azotanów z wody w procesie wymiany jonowej. *Ochrona Środowiska*, 1998, nr 4, ss. 7-9.
3. M. APOLINARSKI: Nowe kierunki w technologii usuwania azotanów z wód podziemnych. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 3, ss. 21-26.
4. J. WIŚNIEWSKI, A. RÓŻAŃSKA: Usuwanie azotanów z roztworów wodnych metodą elektrodializy. *Ochrona Środowiska*, 2002, nr 4, ss. 11-15.
5. W. SAWINIĄK: Badania skuteczności selektywnej wymiany jonowej przy usuwaniu azotanów z wód podziemnych. *Ekoinżynieria*, 1998, nr 2.

Maćkiewicz, J., Dziubek, A.M. Nitrates Removal from Groundwater via Selective Anion-Exchange Resins of IONAC Type. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 4, pp. 45-47.

Abstract: The IONAC SR-7 resin was used to substantiate the applicability of ion exchange on selective anion-exchange resins to the removal of nitrates from groundwater which was to serve for drinking purposes. The concentration of nitrates in the groundwater treated by the ion-exchange process varied from 15 to 30 gN/m³, in the presence of chloride ions (50 gCl⁻/m³)

and sulfate ions (90 gSO₄²⁻/m³). The velocity of water flow through the ion-exchange column ranged between 10 and 25 m/h. The exchange capacity of the resin with respect to nitrates determined in the experimental study was 0.5 val/dm³. The efficiency of the ion-exchange process up to the exhaustion of the ion-exchange capacity of the resin (expressed as the ratio of the treated water volume to the resin volume) was found to vary from 200 to 400.

Keywords: Groundwater, water treatment, nitrates removal, ion exchange.