

Jerzy Mizera, Bożena Szymaniec, Marcin Folwaczny

Usuwanie azotanów z wody podziemnej na przykładzie ujęcia „Wierzchowisko” eksploatowanego przez Wodociągi Częstochowskie

Zwiększona zawartość związków azotu, zarówno w wodach powierzchniowych, jak i podziemnych, stwarza istotne problemy technologiczne, z jakimi spotykają się zakłady oczyszczania wody w praktyce eksploatacyjnej, przy czym do szczególnie uciążliwych należy zaliczyć usuwanie azotanów z wód podziemnych. Obecność związków azotu w wodach podziemnych jest skutkiem przemian geochemicznych zachodzących w warstwie wodonośnej, a także wynika z obecności zanieczyszczeń antropogenicznych, zwłaszcza w rejonach o rozwiniętej produkcji rolnej i hodowlanej. Podstawowym źródłem związków azotu są łatwo rozpuszczalne nieorganiczne sole azotu, które przedostają się do wód podziemnych z przenawożonych upraw rolnych, a także z odcieków ze składowisk odpadów oraz ze ścieków miejskich i przemysłowych. Azot występujący w wodach można podzielić na nieorganiczny (suma azotu amonowego oraz azotynów i azotanów) oraz organiczny, który ulega amonifikacji do azotu amonowego. Tak więc metody usuwania związków azotu z wody ograniczają się do usuwania azotu nieorganicznego, przy czym azotyny są formą przejściową i mogą ulegać albo redukcji do azotu amonowego albo utlenieniu do azotanów. Te ostatnie w wodach podziemnych występują także jako skutek przemian azotu organicznego i amonowego w gruncie, zależnie od warunków hydrogeochemicznych i aktywności biologicznej mikroorganizmów. Stąd też w metodach i układach technologicznych do usuwania związków azotu nieorganicznego z wody uwzględnia się azot amonowy i azotany [1–3].

Konieczność ograniczenia ilości azotanów w wodzie przeznaczonej do spożycia wynika z faktu, że powodują one utlenianie hemoglobiny krwi do methemoglobiny, której podwyższona zawartość powoduje zakłócenia pracy serca. Zwiększona zawartość azotanów w wodzie powoduje także powstawanie nitrozoamin w układzie pokarmowym, które mogą być powodem rozwoju procesów nowotworowych. Należy jednak podkreślić, że źródłem azotanów w organizmie człowieka – oprócz wody – jest żywność. Dopuszczalna zawartość azotanów w wodzie przeznaczonej do spożycia, określona w rozporządzeniu Ministra Zdrowia [4], wynosi $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$. Wartość ta jest zgodna z przepisami Unii Europejskiej, a także zalecana przez Światową Organizację Zdrowia.

Usuwanie azotanów z wody jest trudne, jakkolwiek możliwe do osiągnięcia zarówno metodami fizyczno-chemicznymi, jak i biologicznymi.

Spośród metod fizyczno-chemicznych można wyróżnić wymianę jonową, a także procesy membranowe oraz redukcję katalityczną, natomiast spośród metod biologicznych należy wyróżnić denitryfikację heterotroficzną, a także autotroficzną denitryfikację wodorową oraz siarkową [5–8]. Jednakże w rozwiązaniach na skalę techniczną wykorzystuje się głównie wymianę jonową oraz denitryfikację heterotroficzną [9, 10].

Przedmiot badań

Ocenę skuteczności usuwania azotanów z wody podziemnej przeprowadzono na przykładzie stacji wodociągowej ujęcia „Wierzchowisko” (gmina Mykanów, woj. śląskie) eksploatowanej od 1928 r. przez „Wodociągi Częstochowskie”. Analizowany obiekt jest zasilany w wodę w ilości około $11 \text{ tys. m}^3/\text{d}$ z pięciu studni głębinowych (jura górna) oraz źródła krasowego znajdującego się na terenie stacji (tab. 1). Ujmowana woda zawiera jedynie zwiększoną ilość azotanów, co wymusza konieczność jej oczyszczenia przed wprowadzeniem do sieci wodociągowej.

Tabela 1. Podstawowe dane ujęcia wody „Wierzchowisko”
Table 1. Basic data for Wierzchowisko water intake

Obiekt	Rok budowy	Głębokość m	Wydajność m^3/h	Depresja m	Azotany* $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$
Źródło	1928	3	345	0,3	47,55
Studnia nr 1	1935	42	98	3,81	67,50
Studnia nr 2	1938	45	234	1,46	62,40
Studnia nr 3	1957	71	230	1,35	57,70
Studnia nr 4	1957	70	275	1,23	66,85
Studnia nr 28	1966	70	188	0,38	47,65

*wartość średnia z 2012 r.

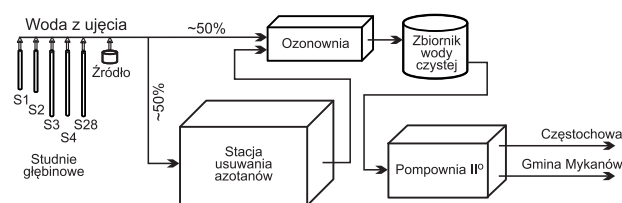
Badania laboratoryjne przeprowadzane w latach 1995–2005 przez Centralne Laboratorium Badania Wody i Ścieków Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Okręgu Częstochowskiego SA wykazały, że zawartość azotanów (NO_3^-) w wodzie ujmowanej w miejscowości Wierzchowisko zwiększyła się o około 100%, osiągając wartość prawie $80 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (przy wartości dopuszczalnej $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$).

Poza zwiększoną zawartością azotanów jakość ujmowanej wody odpowiada obowiązującym przepisom [4]. Przeprowadzone w 1999 r. badania modelowe hydrodynamiki i migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych północnej części Głównego Zbiornika Wód Podziemnych – GZWP 326, m.in. w obszarze spływu wód podziemnych do ujęcia „Wierzchowisko” wykazały, że głównym źródłem zanieczyszczenia wody związkami azotu są nieoczyszczone ścieki komunalne wprowadzane bezpośrednio do wód i ziemi, co jest w głównej mierze konsekwencją opóźnienia w budowie sieci kanalizacji sanitarnej [11].

Do usuwania azotanów z wody podziemnej zastosowano metodę denitryfikacji biologicznej, która polega na redukcji azotanów (akceptorów elektronów) do azotu cząsteczkowego (N_2) lub tlenków azotu (N_2O , NO) przez fakultatywne beztlenowe bakterie denitryfikacyjne. Do realizacji procesu denitryfikacji heterotroficznej niezbędne jest stworzenie odpowiednich warunków, takich jak: (i) obecność utlenionych związków azotu, (ii) warunki beztlenowe (brak tlenu rozpuszczonego w wodzie), (iii) obecność heterotroficznych bakterii denitryfikacyjnych, (iv) obecność węgla organicznego jako donora elektronów i źródła energii oraz fosforu (np. w postaci kwasu fosforowego). W warunkach beztlenowych bakterie denitryfikacyjne (m.in. z rodzaju *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus* oraz *Flavobacterium*) są zdolne do wykorzystania tlenu chemicznie związanego w azotanach, jako końcowego akceptora elektronów. Przyjmuje się, że aby uzyskać warunki beztlenowe, zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie nie powinna przekraczać $0,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Większa ilość tlenu hamuje proces denitryfikacji, gdyż wówczas źródłem tlenu dla bakterii staje się tlen rozpuszczony w wodzie, a nie zawarty w azotanach [10].

Decyzja o budowie stacji usuwania azotanów została podjęta na podstawie przeprowadzonych w latach 90. ub. w. badań laboratoryjnych, które wykazały tendencję wzrostową zawartości azotanów w wodzie ujmowanej przez stację wodociągową „Wierzchowisko”. Obserwowany wzrost ilości azotanów był na tyle duży, że stanowił realne zagrożenie możliwości korzystania ujęcia w przyszłości i w konsekwencji mógł doprowadzić do jego wyłączenia z eksploatacji. Z tego powodu w 2003 r. podjęto decyzję o budowie na terenie ujęcia „Wierzchowisko” stacji usuwania azotanów z wykorzystaniem metody biologicznej denitryfikacji, która miała gwarantować jak najmniejszy wpływ na jakość organoleptyczną wody dostarczanej odbiorcom. Stacja usuwania azotanów, stanowiąca część składową stacji oczyszczania wody „Wierzchowisko”, została oddana do użytku w 2006 r.

Woda pobierana z poszczególnych studni ujęcia oraz źródła rozdzielana jest na dwa równe strumienie, z których jeden kierowany jest do stacji usuwania azotanów, a drugi z jej pominięciem bezpośrednio do stacji ozonowania (rys. 1). Takie rozwiązanie podyktowane było względami ekonomicznymi. Proces denitryfikacji biologicznej jest bardzo skuteczny (ok. 80% usuwanie azotanów), co pozwala na uzyskanie zawartości azotanów w wodzie opuszczającej stację usuwania azotanów w ilości około $12 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$. Po wymieszaniu z drugim strumieniem wody, zawartość azotanów w sieci nie przekracza $40 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$. Takie rozwiązanie w znaczącym stopniu ogranicza koszty utrzymania stacji oczyszczania wody. Woda, po wymieszaniu z ozonem w komorze reakcji, kierowana jest do zbiornika magazynowego o pojemności 500 m^3 , skąd układem czterech zestawów pompowych następuje jej wtłoczenie do sieci.



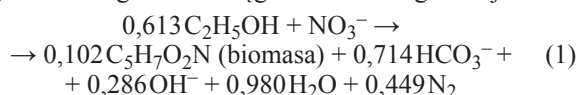
Rys. 1. Schemat technologiczny stacji oczyszczania wody „Wierzchowisko”

Fig. 1. Technological flow diagram of Wierzchowisko water treatment plant

Stacja usuwania azotanów składa się z trzech identycznych linii technologicznych, w których są realizowane następujące procesy jednostkowe:

- denitryfikacja w biofiltrach wypełnionych keramzytem (wymiar cząstek 5 mm), przed którymi do wody dawkowane są węgiel organiczny i fosfor,
- napowietrzanie w aeratorach, do których dawkowany jest chlorek żelaza,
- filtracja pospieszna (złoża keramzytowe – wymiar cząstek $1,5 \div 2,5 \text{ mm}$, $d_{10} = 1,7 \text{ mm}$),
- adsorpcja na węglu aktywnym (WG-12).

Jako źródło węgla organicznego dla bakterii denitryfikacyjnych używany jest etanol (96%). Denitryfikacja z wykorzystaniem tego źródła węgla zachodzi wg reakcji:



Ilość etanolu konieczna do rozkładu 1 gNO_3^- wynosi $0,45 \text{ g}$, a przyrost biomasy równy jest $0,119 \text{ g}$ na 1 gNO_3^- . Dawka etanolu, zależna od zawartości azotanów w ujmowanej wodzie, wyznaczana jest z zależności:

$$Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = Q \frac{4,8 + 0,45 \Delta[\text{NO}_3^-]}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \quad (2)$$

w której:

$Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – strumień objętości etanolu (dawka), dm^3/h

Q – strumień objętości oczyszczanej wody, m^3/h

$\Delta[\text{NO}_3^-]$ – usunięta ilość azotanów, $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$

$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – stężenie etanolu, g/g

$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – gęstość etanolu, g/dm^3

Jako źródło fosforu stosowany jest roztwór kwasu ortofosforowego o stężeniu 5%, który jest przygotowywany z kwasu stężonego (75%) rozcieńczanego w zbiorniku roztworowym i następnie dawkowany przy użyciu pomp proporcjonalnie do strumienia objętości wody przepływającej przez poszczególne linie technologiczne. Wydajność pomp dawkujących regulowana jest zależnie od ilości azotanów w wodzie dostarczanej do stacji.

Dawkę kwasu ortofosforowego (5%) oblicza się ze wzoru:

$$Q_{\text{H}_3\text{PO}_4} = Q \frac{0,0055 [\text{NO}_3^-]}{51,12} \quad (3)$$

w którym:

$Q_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ – strumień objętości kwasu ortofosforowego (dawka), dm^3/h

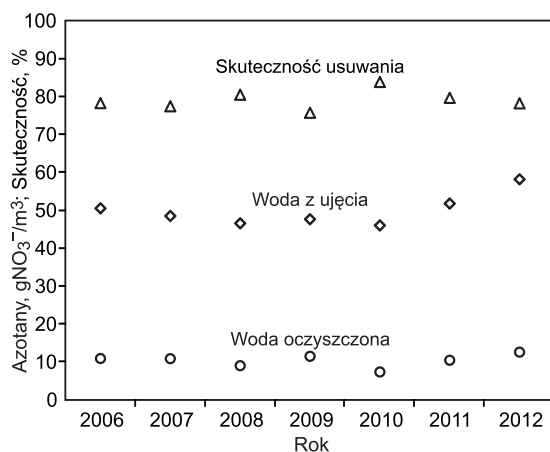
Q – strumień objętości oczyszczanej wody, m^3/h

$[\text{NO}_3^-]$ – zawartość azotanów w wodzie, $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$

Reagenty stosowane w stacji usuwania azotanów są magazynowane i rozprowadzane pompkami z jednego, odizolowanego pomieszczenia. Kwas fosforowy znajduje się w zbiorniku o pojemności $1,0 \text{ m}^3$, chlorek żelaza(III) – $5,0 \text{ m}^3$, a etanol – 20 m^3 .

Doświadczenia eksploatacyjne w latach 2006–2012

Skuteczność usuwania azotanów zilustrowano na rysunku 2. Średnia zawartość azotanów w wodzie dopływającej do stacji w analizowanym czasie (2006–2012) przekraczała wartość dopuszczalną ($50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$) w latach 2006, 2011 i 2012. Zawartość azotanów zmieniała się od $46,07 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (2010 r.) do $58,24 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (2012 r.). Wahania te były spowodowane zmniejszonym zapotrzebowaniem na wodę, w konsekwencji czego stacja „Wierzchowisko” była zasilana ze źródła oraz jednej bądź dwóch studni. W latach 2006–2012 średnioroczna zawartość azotanów w wodzie oczyszczonej wahała się od $7,42 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (2010 r.) do $12,66 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (2012 r.). Średnioroczna skuteczność usuwania azotanów latach 2006–2012 wynosiła od 75,8% (2009 r.) do 83,9% (2010 r.).



Rys. 2. Skuteczność usuwania azotanów z wody w latach 2006–2012 (wartości średnie)

Fig. 2. Effectiveness of nitrate removal from water in the period from 2006 to 2012 (average values)

Założeniem technologicznym stacji usuwania azotanów jest utrzymywanie ich zawartości w wodzie oczyszczonej w zakresie $5\div 10 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$, aby uzyskać w wodzie zmieszanej $<30 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$. Uśredniony w analizowanym czasie stopień usuwania azotanów oraz ich zawartość w wodzie wypływającej, były zadowalające, gdyż pozwoliły na utrzymanie ilości azotanów w wodzie podawanej do sieci wodociągowej poniżej założonej wartości.

Zadaniem priorytetowym eksploatacji ujęcia „Wierzchowisko” jest ciągły pobór wody ze źródła ($Q=345 \text{ m}^3/\text{h}$), ponieważ każda niewykorzystana jej ilość jest odprowadzana przelewem do pobliskiego cieku powierzchniowego i tym samym zostaje bezpowrotnie stracona. Przy znacznie zmniejszonym zapotrzebowaniu na wodę w ostatnich latach stwarza to istotne ograniczenia w pozyskiwaniu wody ze studni głębinowych, w których ilość NO_3^- jest znacznie większa niż w wodzie pobieranej ze źródła (tab. 1). W konsekwencji od początku eksploatacji stacji usuwania azotanów nie było możliwości sprawdzenia w praktyce skuteczności oczyszczania wody zawierającej azotany obserwowane w poszczególnych studniach ($60\div 80 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$), ponieważ wymagałoby to długotrwałego wyłączenia źródła z eksploatacji i wiązałoby się ze stratami wody. Sporadyczne wyłączenia źródła i związane z tym zwiększony pobór wody ze studni, a tym samym dopływ do stacji wody o znacznej ilości azotanów trwały zbyt krótko i nie pozwoliły na pełny monitoring wszystkich punktów poboru wody i uzyskanie wiarygodnych wyników analiz. W technologii

usuwania azotanów metodą denitryfikacji biologicznej wymagane są dłuższe czasy wpracowania biofiltrów, w zależności od składu chemicznego i ilości napływającej wody. W trakcie dotychczasowej eksploatacji stacji usuwania azotanów pojawiły się niewielkie problemy z osadem z odstożników popłuczyn i stosowanymi w procesie reagentami. Nie wpływały one jednak bezpośrednio na skuteczność pracy instalacji i były rozwiązywane na bieżąco.

Istotnym problemem występującym podczas ozonowania jest obecność związków bromu w ujmowanej wodzie oraz – w konsekwencji – w wodzie oczyszczonej. Ponieważ związki bromu mogą występować w wodach podziemnych w postaci bromków [12–14], dlatego w 2011 r. i 2013 r. przeprowadzono badania na ich obecność w wodzie z ujęcia „Wierzchowisko”. Wykonane analizy wskazały, że zawartość bromków w wodzie z poszczególnych studni wahała się w zakresie $29\div 39 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$ (tab. 2).

Tabela 2. Zawartość bromków w źródle i studniach ujęcia „Wierzchowisko”
Table 2. Bromide content in source water and intake wells of Wierzchowisko intake system

Obiekt	Bromki, mgBr^-/m^3	
	21-09-2011	04-02-2013
Źródło	31	34
Studnia nr 1	34	39
Studnia nr 2	29	–
Studnia nr 3	30	33
Studnia nr 4	37	39
Studnia nr 28	30	–

Podczas ozonowania bromki zawarte w wodzie utleniają się do bromianów (BrO_3^-) bezpośrednio ozonem cząsteczkowym lub pośrednio w reakcjach rodnikowych [15–18]. Ponieważ woda z ujęcia „Wierzchowisko” po procesie oczyszczania podlega dezynfekcji ozonem, dlatego należy liczyć się z możliwością obecności bromianów w wodzie wodociągowej. Istotną rolę w procesie utleniania bromków do bromianów odgrywają dawka ozonu i czas kontaktu wody z ozonem, a także temperatura i pH wody. Przebieg zmian różnych postaci związków bromu, uzyskany na podstawie badań modelowych procesu ozonowania wody zawierającej bromki przy $\text{pH}=7$ i braku rodników OH^- wykazuje, że powstawanie bromianów jest funkcją iloczynu stężenia ozonu i czasu jego kontaktu z wodą. Zawartość bromianów w wodzie po procesie ozonowania może przekroczyć nawet o 20% ilość bromków obecnych pierwotnie. Zawartość bromianów w wodzie przeznaczonej do spożycia nie powinna przekraczać $10 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, przy czym w miarę możliwości (tzn. bez ujemnego wpływu na skuteczność dezynfekcji) powinno się dążyć do osiągnięcia mniejszych wartości [4].

Uwarunkowania eksploatacyjne ujęcia „Wierzchowisko”, tj. pobór wody podziemnej o temperaturze około $11\pm 1^\circ\text{C}$ i $\text{pH}=7,6\pm 0,2$ oraz jej ozonowanie w komorze kontaktowej przy czasie kontaktu około 12 min wskazują, że jedynym czynnikiem ograniczającym powstawanie bromianów może być dawka ozonu. Zmniejszenie ilości ozonu w dezynfekowanej wodzie przyniosło pozytywne rezultaty, jednakże nie stanowi ostatecznego rozwiązania, a jedynie pomogło utrzymać bieżącą wydajność stacji oczyszczania wody, przy której jakość wody nie stanowi zagrożenia zdrowia odbiorców. Analiza wody pobranej z sieci 13 lutego

2013 r. (wykonana metodą chromatografii jonowej) wykazała obecność bromianów w ilości $<3,0 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, a 23 kwietnia 2013 r. $<2,0 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$, a więc znacznie poniżej wartości dopuszczalnej.

Podsumowanie

Doświadczenia Wodociągów Częstochowskich w zakresie eksploatacji stacji usuwania azotanów z wykorzystaniem denitryfikacji heterotroficznej z końcową dezynfekcją wody ozonem są pozytywne. Potwierdzono słuszność wyboru technologii oczyszczania wody oraz samej koncepcji procesów (oczyszczanie połowy ujmowanej wody i końcowa dezynfekcja po jej zmieszaniu z pozostałą częścią wody). Stacja stale pracuje z założoną wydajnością, zmniejszając ilość azotanów w wodzie o około 80%.

Założono, że większe zapotrzebowanie na wodę wymusi zwiększenie poboru wody ze studni ujęcia, czego konsekwencją będzie istotny wzrost ilości azotanów w wodzie dopływającej do stacji usuwania azotanów. Sytuacja taka umożliwi ocenę skuteczności układu denitryfikacji o maksymalnej wydajności $500 \text{ m}^3/\text{h}$, zawartości azotanów w zakresie $60\text{--}80 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ i w dłuższym czasie eksploatacji, pozwalającym na zebranie pełnych i wiarygodnych danych z pomiarów analitycznych. Niezbędne są także dalsze badania w celu kompleksowego rozwiązania problemu powstawania bromianów podczas dezynfekcji wody ozonem.

LITERATURA

1. M. SHRIMALI, K.P. SINGH: New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution* 2001, Vol. 112, No. 3, pp. 351–359.
2. E.J. McADAM, S.J. JUDD: A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water. *Desalination* 2006, Vol. 196, pp. 135–148.
3. A.M. DZIUBEK: Some problems concomitant with the removal of nitrogen compounds in Poland. *Environment Protection Engineering* 2012, Vol. 38, No. 4, pp. 163–169.
4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417; rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 72, poz. 466.
5. C. Della ROCCA, V. BELGIORNO, S. MERIĆ: An heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) approach for nitrate removal from drinking water. *Process Biochemistry* 2006, Vol. 41, No. 5, pp. 1022–1028.
6. M. ZHOU, W. FU, H. GU, L. LEI: Nitrate removal from groundwater by a novel three-dimensional electrode bio-film reactor. *Electrochimica Acta* 2007, Vol. 52, No. 19, pp. 6052–6059.
7. J. MAĆKIEWICZ, A.M. DZIUBEK: Usuwanie azotanów z wód podziemnych na selektywnych żywicach anionowymiennych IONAC. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 4, ss. 45–47.
8. L.A. SCHIPPER, M. VOJVODIĆ-VUKOVIĆ: Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 14, pp. 3473–3477.
9. A.M. DZIUBEK, J. MAĆKIEWICZ: Removal of nitrates from water by selective ion exchange. *Environment Protection Engineering* 2009, Vol. 35, No. 1, pp. 171–177.
10. M.A. GÓMEZ, E. HONTORIA, J. GONZÁLEZ-LÓPEZ: Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter. *Journal of Hazardous Materials* 2002, Vol. 90, No. 3, pp. 267–278.
11. A. SZCZEPAŃSKI, Z. KACZOROWSKI, W. MALICKI, A. WIDERSKA-KOWALCZYK: Analiza zanieczyszczenia wód podziemnych w celu określenia sterowania pracą ujęć Wodociągów Częstochowskich w aspekcie zagrożenia jakości wód przez ogniska zanieczyszczeń i określenie strategii rozwoju ujęć położonych na terenie górnourajskiego zbiornika wód podziemnych GZWP 326 N. Hydrogeotechnika, Kielce 1999 (praca niepublikowana).
12. T.P. BONACQUISTI: A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation. *Toxicology* 2006, Vol. 221, No. 2–3, pp. 145–148.
13. F. SACHER, A. MATSCHI, H.-J. BRAUCH: Analysis and occurrence of bromate in raw water and drinking water. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 1995, Vol. 23, pp. 26–30.
14. H.S. WEINBERG, C.A. DELCOMYN, V. UNNAM: Bromate in chlorinated drinking waters: Occurrence and implications for future regulation. *Environmental Science & Technology* 2003, Vol. 37, No. 14, pp. 3104–3110.
15. B. LEGUBE, B. PARINET, K. GELINET, F. BERNE, J.-P. CROUE: Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 8, pp. 2185–2195.
16. U. von GUNTEN, J. HOIGNE: Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environmental Science & Technology* 1994, Vol. 28, No. 7, pp. 1234–1242.
17. T. MYLLYKANGAS, T. NISSINEN, T. VARTAINEN: Bromate formation during ozonation of bromide containing drinking water – a pilot scale study. *Ozone: Science & Engineering* 2000, Vol. 22, No. 5, pp. 487–499.
18. S. HAJIZADEH, H. KIRSEBOM, I.Y. GALAEV, B. MATTIASSON: Evaluation of selective composite cryogel for bromate removal from drinking water. *Journal of Separation Science* 2010, Vol. 33, No. 12, pp. 1752–1759.

Mizera, J., Szymaniec, B., Folwaczny, M. Groundwater Nitrate Removal in the Example of Wierchowisko Water Intake Exploited by 'Wodociagi Czestochowskie' Waterworks. *Ochrona Srodowiska* 2013, Vol. 35, No. 3, pp. 35–38.

Abstract: The paper presents lessons learnt from seven-year exploitation of a system for groundwater nitrate removal by biological denitrification. This process was implemented at Wierchowisko (Mykanow, Silesian Voivodship) withdrawing water from upper Jurassic carbon deposits. Raw underground water complies with the quality recommendations for drinking water except nitrates (NO_3^-), which amount to about $80 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ (permissible limit $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$). Nitrate removal plant opened in 2006, with capacity of $500 \text{ m}^3/\text{h}$, comprises

of the following technological installations: biofilters (kermesite bed; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_3PO_4 dosing), aerators (FeCl_3 dosing), rapid filters (kermesite bed) as well as sorption filters (WG-12 active carbon). The set of processes performed at these facilities allows 80% effectiveness in regard to groundwater nitrate removal. Due to the final ozone water disinfection, a possibility of bromate formation was noted as a result of oxidation of bromides present in the water (approx. $35 \text{ mgBr}^-/\text{m}^3$). The ozone dose was lowered in order to limit this unfavorable phenomenon and thus the bromate concentration in the purified water was reduced to $<3 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$ (permissible limit $10 \text{ mgBrO}_3^-/\text{m}^3$).

Keywords: Groundwater treatment, nitrate removal, heterotrophic denitrification, bromide, ozonation.