

Marek Apolinarski

## Nowe kierunki w technologii usuwania azotanów z wód podziemnych

Zanieczyszczenie wód podziemnych azotanami jest poważnym problemem często dotyczącym rejonów o intensywnej produkcji rolniczej, gdzie ujmuje się wodę z płytkich warstw wodonośnych [1–4]. Do usuwania nadmiernej ilości azotanów z wody mogą być stosowane metody fizyczno-chemiczne i biologiczne. Do metod fizyczno-chemicznych należą wymiana jonowa [5,6], odwrócona osmoza [7], elektrodializa [8], redukcja katalityczna [9] oraz redukcja z zastosowaniem żelaza metalicznego [10], natomiast do najczęściej stosowanych metod biologicznych należą denitryfikacja heterotroficzna [11], autotroficzna denitryfikacja wodorowa [12] oraz autotroficzna denitryfikacja siarkowa [13]. Wymiana jonowa jest procesem stosunkowo łatwym w zastosowaniu i była przedmiotem wielu badań laboratoryjnych i modelowych, przeprowadzanych z zastosowaniem jonitów ogólnego przeznaczenia oraz o specjalnych właściwościach, tzw. jonitów azotano-selektywnych [14]. Niestety podczas regeneracji jonitów stosowanych do usuwania azotanów powstają znaczne ilości stężonych odcieków poregeneracyjnych, które nie powinny być odprowadzane bez odpowiedniego oczyszczenia do środowiska. Możliwe jest jednak usunięcie azotanów z tych odcieków na drodze biologicznej (proces denitryfikacji heterotroficznej) i powtórne wykorzystanie chlorku sodu do regeneracji jonitów [15]. Wymiana jonowa, elektrodializa, odwrócona osmoza i procesy biologiczne (denitryfikacja hetero i autotroficzna) znalazły zastosowanie w wielu obiektach pracujących na skalę techniczną, natomiast procesy redukcji katalitycznej są obecnie przedmiotem intensywnych badań laboratoryjnych.

### Wymiana jonowa

Spośród wielu technologii stosowanych do usuwania azotanów z wód podziemnych przeznaczonych do picia, stosunkowo najbardziej rozpowszechniona jest metoda wymiany jonowej. Wybudowano wiele technicznych instalacji tego typu (zwłaszcza we Francji), znacznie więcej niż wykorzystujących metody biologiczne [16,17]. W Instytucie Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej w latach 1987–1993 przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej i ułamkowo-technicznej nad zastosowaniem różnego typu jonitów do usuwania azotanów z wód podziemnych [18]. Początkowo stosowano jonity ogólnego przeznaczenia typu Wofatit SBW, Varion AD, a następnie zaczęto

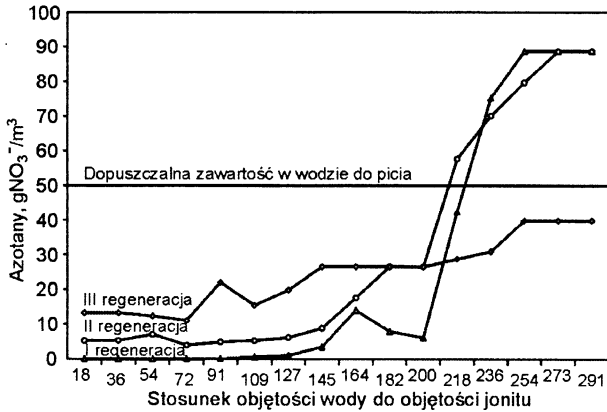
stosować jonity przeznaczone do uzdatniania wody do picia, mające odpowiednie atesty sanitarne we Francji i w Niemczech, takie jak Imac HP 555, Imac HP 441 firmy Rohm & Haas oraz Purolite A520 E firmy Purolite. Badania zostały przeprowadzone na wodach podziemnych o różnym składzie fizyczno-chemicznym, pochodzących z kilku regionów Polski [19].

Wody surowe wykorzystane do badań można było podzielić na dwie grupy, tj. wody o dużym stopniu mineralizacji i małym stopniu mineralizacji [14]. Wody z pierwszej grupy charakteryzowały się suchą pozostałością  $1000+1120 \text{ g/m}^3$ , twardością ogólną  $570 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$ , zawartością azotanów  $155+170 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  i zawartością siarczanów  $200 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ . Wody z drugiej grupy miały suchą pozostałość  $400 \text{ g/m}^3$ , twardość ogólną  $275 \text{ CaCO}_3/\text{m}^3$ , zawierały azotany w ilości  $66 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  i siarczany w zakresie  $70+80 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ . Badane wody przepuszczono przez jonity zregenerowane 5% roztworem chlorku sodu i wyznaczono typowe krzywe cyklu wymiany jonowej, aż do osiągnięcia punktu przebiccia. Azotany w przeważającej długości cyklu pracy usuwane były z wody ze skutecznością  $92+95\%$ . Dla wody silniej zmineralizowanej i wyższej zawartości azotanów ( $170 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ ) ich zawartość w odcieku wynosiła  $9+13 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ . Dla wody o mniejszym stopniu mineralizacji zawartość azotanów w odcieku wahała się w granicach  $2,2+4,4 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ , przy zawartości początkowej  $66 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ .

Długość cyklu pracy jonitu zależała od zawartości azotanów i siarczanów w wodzie surowej. Szczególnie dla wody bardziej mineralizowanej, o zawartości azotanów prawie 4-krotnie przekraczającej dopuszczalną wartość ( $50 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ ) i dużej zawartości siarczanów, zaznaczyła się różnica w długościach cyklu pracy dla jonitu nie selektywnego (Imac HP 441) i jonitów azotano-selektywnych (Imac HP 555 i Purolite A520 E). Długość cyklu pracy jonitu, określona jako stosunek objętości wody oczyszczonej do objętości jonitu (tzw. krotność wymiany), dla masy Imac HP 441 wyniosła około 150, dla Purolite A520 E – 180, a dla Imac HP 555 była najdłuższa, tj. 230+250. Dla wód o dużo mniejszej zawartości azotanów ( $66 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ ) i siarczanów ( $70+80 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ ) długość cyklu pracy najlepszego jonitu Imac HP 551 wyniosła 470+500, a dla jonitu nie selektywnego Imac HP 441 zaledwie 350. Przewaga jonitów azotano-selektywnych wynikała z faktu gorszego usuwania siarczanów w stosunku do azotanów. Ogólnie siarczany usuwane były jedynie w początkowej części cyklu wymiany jonowej, stanowiącej około 30% całkowitej jego długości (w odniesieniu do azotanów). Mankamentem tej technologii usuwania azotanów jest powstawanie znacznych ilości zasolonych odcieków poregeneracyjnych.



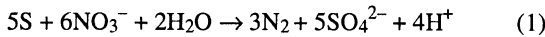
Na rysunku 2 przedstawiono skuteczność usuwania azotanów z wody podziemnej w wypadku prowadzenia regeneracji za pomocą roztworu stężonego (I regeneracja 5% NaCl) oraz przy regeneracji roztworami zdenitryfikowanymi na drodze biologicznej (II regeneracja i III regeneracja), charakteryzującymi się niższymi stężeniami (2 gNaCl/dm<sup>3</sup> i 1 gNaCl/dm<sup>3</sup>). Nastąpiło wyraźne obniżenie efektywności usuwania azotanów z wody przy zastosowaniu roztworów zdenitryfikowanych, przy podobnej długości cyklu pracy.



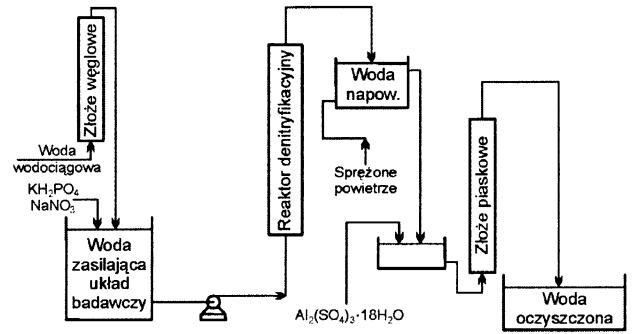
Rys. 2. Przebieg usuwania azotanów z wód podziemnych w cyklu pracy jonitu Wofatit SBW przy regeneracji złoża stężonym roztworem NaCl (I regeneracja) oraz rozcieńczonymi roztworami zdenitryfikowanymi (II i III regeneracja)

**Denitryfikacja siarkowa**

W metodzie siarkowej denitryfikacji autotroficznej bakterie *Thiobacillus denitrificans* wykorzystują siarkę jako donor elektronów w procesie biochemicznym. Poprzez utlenianie siarki bakterie uzyskują energię do asymilacji węgla używanego do budowy biomasy. Źródłem węgla są związki nieorganiczne, takie jak dwutlenek węgla i węglany zawarte w wodzie. Przebieg procesu może być opisany następującą reakcją [22]:

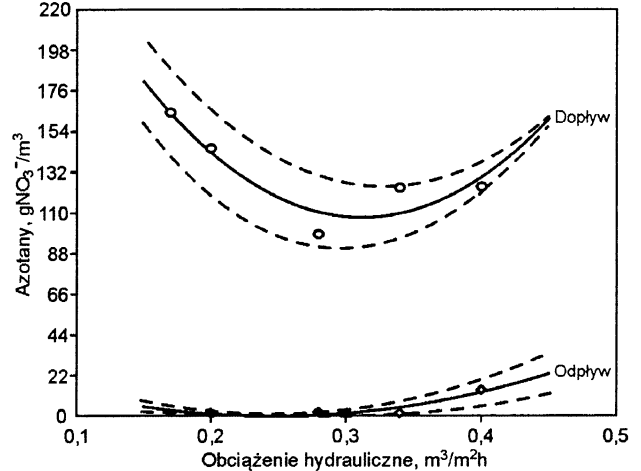


Optymalne pH dla rozwoju bakterii *Thiobacillus denitrificans* wynosi 6,4+6,8. Ze względu na konieczność zobojętnienia powstających jonów wodorowych, z reguły umieszcza się siarkę razem z węglanem wapnia, który może służyć jako źródło węgla nieorganicznego do budowy biomasy. Obok azotu gazowego, siarczanów i jonów wodorowych tworzy się również biomasa. Bakterie *Thiobacillus denitrificans* są względnie beztlenowcami. Zaobserwowano, że w warunkach tlenowych stopień redukcji azotanów do azotynów jest podobny, jak w warunkach beztlenowych, natomiast w obecności znacznej ilości tlenu następuje zahamowanie dalszej redukcji azotynów do azotu gazowego i gromadzenie się w odpływie azotynów. Przedmiotem przeprowadzonych badań [23] było określenie skuteczności procesu denitryfikacji siarkowej dla różnych obciążeń hydraulicznych układu badawczego składającego się ze złoża siarkowo-wapiennego o wysokości 100 cm, wypełnionego siarką krystaliczną i węglanem wapnia (wymieszanych w stosunku wagowym 1:1) oraz układu doczyszczania wody na drodze napowietrzania i koagulacji kontaktowej. Schemat laboratoryjnego układu badawczego przedstawiono na rysunku 3.



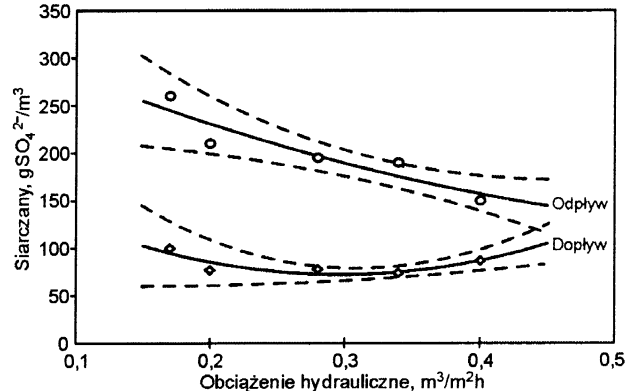
Rys. 3. Schemat laboratoryjnego układu badawczego do denitryfikacji na złożu siarkowo-wapiennym

Najlepsze efekty usuwania azotanów z wody po złożu siarkowo-wapiennym uzyskano dla obciążenia hydraulicznego 0,2+0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, przy początkowej zawartości azotanów w przedziale 90+200 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> (zawartość azotanów w odpływie 1,3+2,6 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>). Przy wzroście obciążenia hydraulicznego reaktora powyżej 0,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h zawartość azotanów w odpływie wzrosła do 22+31 gNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup> (rys. 4).



Rys. 4. Zmiana zawartości azotanów w wodzie po złożu siarkowo-wapiennym

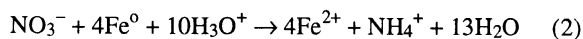
W trakcie procesu denitryfikacji uległa zwiększeniu zawartość siarczanów w odpływie ze złoża siarkowo-wapiennego, co przedstawiono na rysunku 5. Zawartość siarczanów w odpływie wzrosła 2+3-krotnie, w porównaniu z ich zawartością w dopływie, przy optymalnym obciążeniu hydraulicznym 0,2+0,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. Przy wyższych obciążeniach hydraulicznych (0,3+0,4 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h) względny przyrost zawartości siarczanów uległ zmniejszeniu.



Rys. 5. Zmiana zawartości siarczanów w wodzie po złożu siarkowo-wapiennym

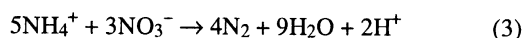
## Redukcja z użyciem żelaza

Procesy biologiczne są skuteczną metodą usuwania azotanów z wody, następuje jednak wtórne jej zanieczyszczenie produktami metabolizmu bakterii, co wymaga dodatkowego oczyszczania na drodze napowietrzania, koagulacji i filtracji lub sorpcji na węglu aktywnym. Dlatego od wielu lat prowadzone są badania nad chemiczną redukcją azotanów w roztworach wodnych z użyciem metalicznego żelaza lub glinu. W badaniach [10] zastosowano pył zredukowanego do zerowości formy żelaza metalicznego w ilości  $2 \cdot 10 \text{ gFe/dm}^3$  i badano przebieg redukcji azotanów przy zmiennym pH roztworu oraz zmiennej początkowej zawartości azotanów, co pozwoliło na określenie kinetyki procesu. Proces zachodził efektywnie przy  $\text{pH}=4$ , a przy  $\text{pH}>5$  praktycznie ustawał. Azotany były całkowicie zredukowane w czasie nie przekraczającym 1 godz., jeśli stosunek powierzchni pyłu żelaza do początkowej zawartości azotanów w roztworze przekraczał wartość  $130 \text{ m}^2/\text{mol}$  (stosowany pył miał powierzchnię właściwą ok.  $0,3123 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Redukcja azotanów przebiegała zgodnie z równaniem:



Przeprowadzone badania z zastosowaniem roztworu o początkowej zawartości azotanów  $8,1 \text{ mol/m}^3$  ( $500 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ ) wykazały, że całkowita ilość żelaza przechodzącego do roztworu była znacznie większa, niż wynikało z reakcji ( $47,0 \text{ mM}$ ), natomiast ilość powstałego azotu amonowego była zgodna z równaniem (2). Znaczne ilości powstającego żelaza  $\text{Fe(II)}$  oraz azotu amonowego są niewątpliwie mankamentem tego procesu, gdyż konieczne jest dalsze doczyszczanie wody, np. usuwanie amoniaku poprzez mało skuteczne napowietrzanie oraz dodatkowe odżelazianie.

Badania nad skutecznością usuwania azotanów z wód podziemnych przeznaczonych do picia na złożach wypełnionych wiórkami żelaznymi zostały opisane w pracy [24]. Przeprowadzono je w skali laboratoryjnej oraz w instalacji pilotowej w ciągu długiego czasu (ok. 1 rok). Wodę zanieczyszczoną azotanami przepuszczano przez kolumny wypełnione wiórkami żelaznymi o różnej powierzchni właściwej ( $0,016 \pm 1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ). W badaniach laboratoryjnych uzyskano większą zgodność przebiegu procesu ze stechiometrycznym równaniem, niż w badaniach pilotowych. Dla wody o zawartości azotanów około  $60 \pm 65 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ , ich zawartość w badaniach polowych uległa obniżeniu o około 80%. Jednocześnie jednak powstawał azot amonowy w ilościach wyraźnie mniejszych, niż wynikało to z reakcji, przy czym jego zawartość była większa w początkowym czasie eksploatacji złoża (długość cyklu, czyli krotność wymiany,  $0 \pm 300$ ), niż po kilku miesiącach ich pracy. Zawartość żelaza uległa stosunkowo nieznacznemu podwyższeniu do około  $2,4 \text{ gFe/m}^3$ . Przyczyną tych zjawisk było wytrącanie się żelazowych i wapniowych związków na powierzchni złoża filtracyjnych i ich postępująca cementacja. Nie można było również wykluczyć zachodzącego procesu autotroficznej denitryfikacji biologicznej z udziałem bakterii anaerobowych utleniających azot amonowy zgodnie z reakcją:

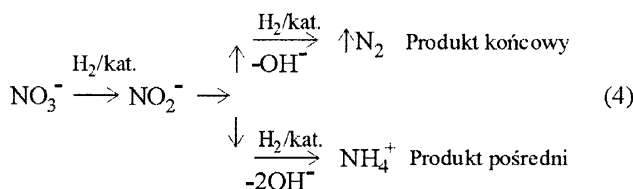


Na wytrącających się w złożach tlenkach metali i osadach związków wapnia mógł zachodzić proces sorpcji azotu

amonowego używanego następnie przez te bakterie. Proces ten, jak wykazały przeprowadzone badania, zapewniał skuteczne usuwanie nadmiernej zawartości azotanów z wody, przy jednoczesnym ograniczeniu ilości powstającego azotu amonowego i stosunkowo niewielkim podwyższeniu zawartości związków żelaza. Doceniając znaczenie wytrącających się związków wapnia i żelaza konieczne jest opracowanie metod udrażniania złoża filtracyjnych i uaktywniania powierzchni  $\text{Fe}^0$  w odpowiedniej fazie cyklu ich pracy, tak aby nie dopuścić do nadmiernego wzrostu oporów przepływu wody i całkowitej cementacji złoża.

## Redukcja katalityczna

Proces katalitycznej redukcji azotanów z użyciem katalizatorów bimetalicznych i monometalicznych oferuje szereg korzyści, w porównaniu z innymi metodami usuwania azotanów z wód przeznaczonych do picia. W środowisku redukcyjnym w obecności katalizatorów proces ten przebiega według schematu:



Katalityczna redukcja azotanów wymaga reakcji zachodzących w obecności dwóch różnych typów katalizatorów. Najpierw jon azotanowy jest uwodorniany do azotynów w obecności katalizatora bimetalicznego, a następnie utworzone azotyny są dalej uwodorniane do azotu gazowego i/lub jonu amonowego w obecności katalizatora monometalicznego. Jako katalizatory monometaliczne mogą być zastosowane platyna, pallad i rod. Opracowano i przebadano wiele katalizatorów bimetalicznych, takich jak palladowo-miedziowe, palladowo-cynowe i palladowo-indowe [25]. W pracy [9] przeprowadzono badania nad zastosowaniem trzech katalizatorów monometalicznych (pallad, platyna i rod) naniesionych na węglu do usuwania azotanów z wód podziemnych. Do przeprowadzenia badań skonstruowano specjalny reaktor, pozwalający na utworzenie zmiennych warunków określonych przez potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Reaktor wyposażony został w elektrody pozwalające na wytworzenie przepływu prądu elektrycznego w trakcie procesu katalitycznego. Badania przeprowadzono stosując naturalną wodę podziemną zanieczyszczoną azotanami (ok.  $40 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ ). Badania przeprowadzono przy zmiennym potencjale oksydacyjno-redukcyjnym wahającym się w granicach od  $-100 \text{ mV}$  do  $-400 \text{ mV}$ . Czas reakcji wahał się od 1 godz. do 6 godz., natomiast pH wody utrzymywane było na poziomie 6,5 przez przepuszczanie gazu zawierającego wodór (3%), dwutlenek węgla (5%) i argon (92%). Najlepsze efekty uzyskano w wypadku zastosowania katalizatora rodowego. Po czasie reakcji około 6 godz. i przy potencjale  $-400 \text{ mV}$  udało się uzyskać obniżenie zawartości azotanów do  $11,9 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  i nie stwierdzono powstawania azotynów. Zawartość katalizatora w wodzie wynosiła  $0,5 \text{ g/dm}^3$ . Ponadto stwierdzono, że wytworzenie niewielkiego prądu płynącego przez roztwór polepszyło znacznie osiągnięte efekty zmniejszenia zawartości azotanów (z  $40 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  do  $7,9 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$ ).

Zastosowanie katalizatora palladowego oraz katalizatorów bimetalicznych (Pd-Cu), o różnych wzajemnych proporcjach składników, do usuwania azotanów z wody było przedmiotem badań, w których określono optymalne warunki prowadzenia procesu, uwzględniając rodzaj i ilości katalizatora, pH, stosunek ilości wodoru do ilości azotanów i wpływ początkowej zawartości azotanów na uzyskane efekty oczyszczania wody [25]. Monometaliczny katalizator palladowy okazał się stosunkowo mało skuteczny. Czas reakcji był długi (240 min), a po jej zakończeniu pozostało w roztworze jeszcze około 40% nie rozłożonych azotanów. Znacznie lepsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu katalizatora palladowo-miedziowego przygotowanego w proporcji składników 4:1. Ilość używanego w badaniach katalizatora wynosiła  $0,5 \pm 2,0 \text{ g/dm}^3$ , a reakcja redukcji zachodziła stosunkowo szybko, w ciągu 20 min. Przebieg procesu zależał również od ilości dostarczonego do reaktora wodoru i jego ciśnienia. Za optymalne określono następujące warunki: ciśnienie wodoru – 0,15 atm, ilość gazu –  $44,6 \text{ gH}_2/\text{gN}$  i  $\text{pH}=5,2$ . Niestety proces redukcji nie przebiegał z utworzeniem tylko produktu końcowego, tj. gazowego azotu, lecz powstawała także pewna ilość produktu przejściowego – azotu amonowego. Przy początkowej zawartości azotanów około  $100 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  zawartość azotu amonowego po procesie wynosiła około  $5 \text{ gNH}_4^+/\text{m}^3$ , podczas gdy zawartość azotanów była bardzo mała, tj.  $0,16 \text{ gNO}_2^-/\text{m}^3$ .

W pracy [27] omówiono wyniki badań nad zastosowaniem procesu elektrokatalitycznej redukcji azotanów z użyciem katalizatorów w postaci tkaniny węglowej z naniesionym na niej rodem (30%). Katalizatory te są już stosowane przemysłowo do produkcji tzw. paliwowych ogniw gazowych, co zwiększa możliwości ich zastosowania do oczyszczania wód zanieczyszczonych azotanami, zwłaszcza w wypadku niewielkich miejscowości. W badaniach zastosowano reaktor wyposażony w elektrodę wykonaną z tkaniny węglowej (produkt handlowy o nazwie ELAT) pokrytej rodem, przy potencjale elektrycznym  $-1,5 \text{ V}$  w odniesieniu do standardowej elektrody kalomelowej, z pomocniczą elektrodą platynową. Prąd przepływający przez badaną próbkę wahał się w zakresie  $60\text{--}100 \text{ mA}$ . Uzyskano szybki rozkład zawartych w wodzie azotanów i pojawienie się azotanów. Następnie azotyny zanikały i pojawiały się w niewielkich ilościach produkty pośrednie o składzie trudnym do zidentyfikowania. Badania przeprowadzone dla próbek wody podziemnej o początkowej zawartości azotanów  $65\text{--}75 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$  wykazały około 50% zmniejszenie ich zawartości w ciągu  $40\text{--}60 \text{ min}$ .

Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że przebieg procesu katalitycznej i elektrokatalitycznej redukcji azotanów w wodzie jest skomplikowany i zależy w bardzo dużym stopniu od materiału elektrod (katalizatorów), fizycznej formy elektrody (jej konstrukcji) oraz wszelkich modyfikacji powierzchni elektrod. Elektrody bimetaliczne wytwarzają inne produkty pośrednie i końcowe, niż elektrody jednometaliczne. Nie są również precyzyjnie określone pośrednie produkty rozkładu azotanów i azotanów w procesach elektrokatalitycznych. Dotychczasowe doniesienia dotyczą wyników badań laboratoryjnych, brak jest jednak informacji o skonstruowaniu urządzeń na skale techniczną. Niewątpliwie jednak metody katalitycznej i elektrokatalitycznej redukcji stwarzają duże nadzieje na opracowanie procesu usuwania azotanów bez pogorszenia jakości innych wskaźników wody przeznaczonej do picia. Na obecnym etapie istotnym czynnikiem mogącym ograniczyć szybkie wdrożenie tych metod są

wysokie koszty katalizatorów opartych na zastosowaniu palladu, platyny i rod.

## Wnioski

◆ Obecnie dostępnych jest wiele technologii usuwania azotanów z wód podziemnych przeznaczonych do picia. Można zastosować różne procesy fizyczno-chemiczne, biologiczne lub też kombinacje tych procesów.

◆ Stosunkowo najbardziej rozpowszechnione jest zastosowanie wymiany jonowej z użyciem jonitów azotano-selektywnych. Interesującym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie denitryfikacji stężonych odcieków poregeneracyjnych z procesu wymiany jonowej i ich wielokrotne wykorzystanie, co zmniejsza obciążenie środowiska zasolonymi ściekami.

◆ Procesy heterotroficznej i autotroficznej denitryfikacji siarkowej prowadzą do wtórnego zanieczyszczenia wody, co wymaga zastosowania rozbudowanych systemów jej doczyszczania.

◆ Znaczne nadzieje budzą procesy chemicznej redukcji azotanów, zwłaszcza redukcji katalitycznej i elektrokatalitycznej.

◆ W najbliższej przyszłości prawdopodobnie możliwe będzie opracowanie technologii i urządzeń zapewniających skuteczne usuwanie azotanów, bez dodatkowego zanieczyszczenia i pogorszenia naturalnego składu wody.

## LITERATURA

1. J. PLECHYŃSKI: Azotany w wodach podziemnych do picia. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 1984, nr 11, ss. 199–201.
2. M. ROMAN: Contamination of subsurface water resources by nitrates. *Conf. proc. "MAB Project 5 Workshop"*, Budapest 1985, pp. 303–313.
3. W. WALTHER: A survey of nitrate situation in the Federal Republic of Germany. *Conf. proc. "MAB 5 Workshop"*, Budapest 1985, pp. 166–204.
4. J. HENIN: Nitrate pollution the problem in France. *Conf. proc. "MAB 5 Workshop"*, Budapest 1985, pp. 147–165.
5. A. DEGUIN, J. PEROT, F. NAULEAU: Nitrate removal by ion exchange with nitracycle process. *Conf. proc. "Inorganic compounds and Water Supply"*, IWSA, Hamburg 1991, pp. 137–151.
6. G. A. GUTER: Nitrate removal from contaminated water supply. *Project Summary EPA/600/S2-87/034*, Cincinnati 1987, pp. 1–7.
7. R. RAUTENBACH, W. KOPP, R. HELLEKES, R. PETERS, G. OPBERGEN: Separation of nitrate from well water by membrane process (reverse osmosis/elektrodialysis reversal). *Aqua*, 1986, No. 5, pp. 143–144.
8. Materiały informacyjne firmy EURODIA, Wissous, France (prace nie publikowane).
9. J. K. REDDY, J. LIN: Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. *Water Research*, 2000, Vol. 34, No. 3, pp. 995–1001.
10. C. P. HUANG, H. W. WANG, P. C. CHIU: Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research*, 1997, Vol. 32, No. 8, pp. 2257–2264.
11. K. W. ROENNEFAHRT: Nitrate elimination with heterotrophic aquatic microorganisms in fixed bed reactors with buoyant carriers. *Aqua*, 1986, No. 5, pp. 279–282.

12. H. GROSS, T. TREUTLER: Biological denitrification process with hydrogen oxidizing bacteria for drinking water treatment. *Aqua*, 1986, No. 5, pp. 288–290.
13. J. C. SHIPPERS, F. G. MULDER, J. W. VAN LIESHOUT: Removal of nitrate by slow sulphur/limestone filtration. *Aqua*, 1986, No 5, pp. 274–280.
14. M. APOLINARSKI: Ocena techniczno-ekonomicznej efektywności usuwania azotanów z wód podziemnych metodą wymiany jonowej. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 1993, nr 3, ss 34–36.
15. J. P. VAN DER HOEK, P. J. VAN DER VEN, A. KLAPWIJK: Combined ion exchange biological denitrification for nitrate removal from ground water under different process conditions. *Water Resources*, 1988, Vol. 22, No. 6, pp. 679–684.
16. M. APOLINARSKI, M. ROMAN: Technical and economical efficiency of some selected methods for nitrate removal from ground water. *Conf. Proc. "Inorganic Nitrogen Compounds and Water Supply"*, IWSA, Hamburg 1991, pp. 71–77.
17. Y. RICHARD, P. THEBAULT: Biological removal of nitrates: report on seven years of operation and progress. *Conf. proc "Inorganic Nitrogen Compounds and Water Supply"*, IWSA, Hamburg 1991, pp. 165–175.
18. M. ROMAN, M. APOLINARSKI, B. SZEJNER, T. ZIÓŁKOWSKA: Technologia usuwania azotanów z wód podziemnych przeznaczonych do picia. CPBR, Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1987–1993 (praca nie publikowana).
19. W. HERMANOWICZ i in.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
20. E. BOEHLER, W. HALDENWANG: Das NEBIO-Rohrreaktorverfahren zur Nitratentfernung aus Trinkwasser-Errichtung und Ergebnisse der Versuchsanlage Coswig bei Dresden. *Wasserwirtschaft-Wassertechnik*, 1990, Nr. 8, S. 162–165.
21. M. APOLINARSKI: Badania możliwości powtórnego wykorzystania zdenitryfikowanych odcieków poregeneracyjnych w procesie usuwania azotanów z wód podziemnych metodą wymiany jonowej. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 1992, nr 7, ss. 171–174.
22. C. T. DRISCOLL, J. J. BISOGNI: The use of sulfur and sulfide in packed bed reactor for autotrophic denitrification. *Journal WPCF*, 1978, No. 50, No. 3, pp. 569–577.
23. R. HORNUNG, K. MACIEJEWSKI, M. APOLINARSKI: Badanie efektywności usuwania azotanów z wód podziemnych metodą denitryfikacji autotroficznej-siarkowej na złożu siarkowo-wapiennym. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”*, PZITS, Poznań 1996, ss. 267–279.
24. P. WESTERHOFF, J. JAMES: Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. *Water Res.*, 2003, Vol. 37, No. 8, pp. 1818–1830.
25. Y.-X. CHEN, Y. ZHANG, G.-H. CHEN: Appropriate conditions or maximizing catalytic reduction efficiency of nitrate into nitrogen gas in groundwater. *Water Research*, 2003, Vol. 37, pp. 2489–2495.
26. J. W. PEEL, K. J. REDDY, B. P. SULLIVAN, J. M. BOWEN: Electrocatalytic reduction of nitrate in water. *Water Research*, 2003, Vol.37, pp. 2512–2519.

**Apolinarski, M. New Trends in the Technology of Removing Nitrates from Groundwater. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, pp. 21–26.**

**Abstract:** The paper gives an account of physicochemical and biological methods used for removing nitrates from groundwater that is taken in for drinking purposes. Presented are the results of laboratory experiments with nitrate selective ion exchange resins of Imac HP 555 and Purolite A520 E type. Of these, higher removal efficiencies and longer filtration cycles (both for low-salinity and high-salinity waters) were obtained with Imac HP 555. The author's own study on the applications of heterotrophic and autotrophic denitrification have shown that heterotrophic denitrification can be efficiently used for the treatment of concentrated post-regeneration effluents (from the ion exchange process) and that the denitrified effluents can be used for ion exchange regeneration, thus abating the environmental impact due to spent brines. Sulfur autotrophic denitrification yielded good efficiencies of excess nitrates removal but

only with a comparatively low hydraulic loading of the immobilized bed (0.2 to 0.3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h) and with groundwaters of low sulfates concentrations. New trends and emerging technologies in the field of denitrification are also reviewed in the present paper. Of these, chemical reduction over different catalysts (Pd–Cu, Pd–Rh and others) in a reductive environment deserves special attention, and so does the application of zero-valent iron in the form of powder or metal shavings to the removal of nitrates. Catalytic reduction requires a careful choice of the catalyst so as to provide an end product that will take the form of gaseous nitrogen only. However, the determination of the optimum conditions for the catalytic reduction process still raises serious problems. In sum, although they need to be further developed, catalytic processes show great promise that new technologies and devices will be invented, which allow an efficient removal of nitrates without deteriorating the natural quality of groundwater.

**Keywords:** Groundwater, nitrates, ion exchange, sulfur denitrification, catalytic reduction.