

**ANNA NOWACKA, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA,
BARTŁOMIEJ MACHERZYŃSKI***

**ZMIANY STĘŻENIA AZOTU AMONOWEGO
I AZOTANOWEGO PODCZAS UZDATNIANIA WODY
W ZAKŁADZIE UZDATNIANIA WODY GOCZAŁKOWICE**

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące zmian stężenia azotu amonowego ($N-NH_4^+$) i azotu azotanowego ($N-NO_3^-$) w wodach pobranych po poszczególnych procesach uzdatniania prowadzonych w ZUW Goczałkowice. Kolejne procesy, zarówno w ciągu technologicznym GO-CZA I, jak i GO-CZA II, pozwoliły na obniżenie stężenia azotu amonowego do wartości poniżej poziomu oznaczalności.

Słowa kluczowe: woda uzdatniona, Goczałkowice, azot amonowy, azot azotanowy

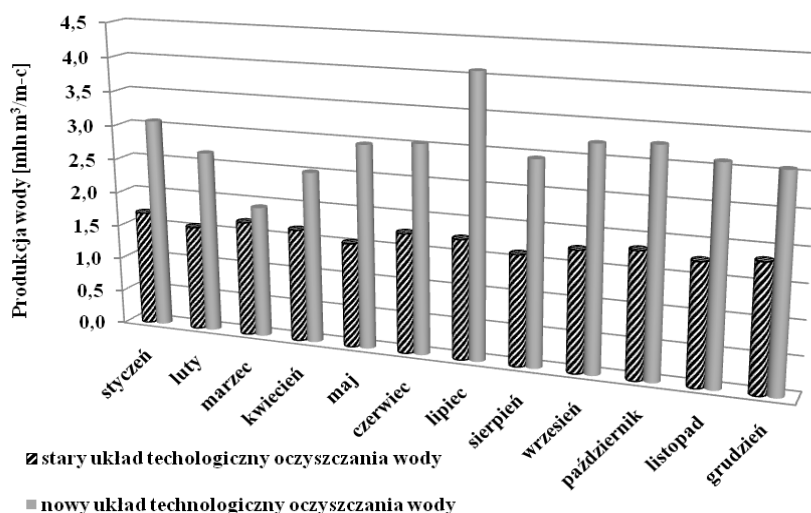
WPROWADZENIE

Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów S.A. w Katowicach jest największym w Polsce producentem wody do spożycia. Znaczący udział (ok. 45%) w produkcji całego przedsiębiorstwa ma Zakład Uzdatniania Wody Goczałkowice. Produkcja opiera się na dwóch niezależnie działających ciągach technologicznych: GO-CZA I i GO-CZA II. W pierwszym wykorzystywana jest woda ze zbiornika Goczałkowice, natomiast w drugim – woda pochodzi ze zbiorników: Goczałkowice i Czaniec (na rzece Sole). Podczas modernizacji zakończonych w 2004r. układ uzdatniania wzbogacono o dwustopniowe ozonowanie oraz filtrację na węglu aktywnym [Nowacka i in. 2011].

Znaczna część (ok. 2/3) produkowanej wody pochodzi z linii produkcyjnej GO-CZA II. Wynika to z lepszej jakości wody w rzece Sole, a także możliwości grawitacyjnego przesyłu wody do ZUW Goczałkowice, co pozwala na zminimalizowanie kosztów jej pompowania [Panasiuk i Nowacka 2012]. Na rysunku 1 przedstawiono wielkość produkcji wody pitnej z ZUW Goczałkowice z podziałem na stary układ technologiczny oczyszczania wody (odpowiada w przy-

* Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków

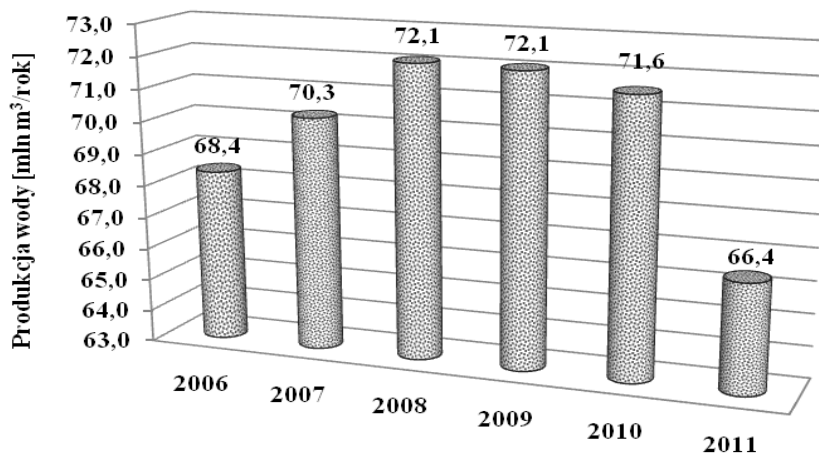
blizeniu ilości wody uzdatnionej w ciągu technologicznym GO-CZA I) i nowy układ (w przybliżeniu GO-CZA II), w poszczególnych miesiącach 2011 r. Najwięcej wody wyprodukowano w lipcu oraz wrześniu i październiku. W każdym okresie roku ilość wody uzdatnionej w ciągu GO-CZA II (ok. 70% produkcji) była wyższa niż w GO-CZA I (ok. 30%).



Rys. 1. Ilość wody przeznaczona do spożycia przez ludzi wyprodukowana w 2011 r. z podziałem na stary i nowy układ technologiczny oczyszczania wody [Panasiuk i Nowacka 2012]

Fig. 1. The amount of water intended for human consumption produced in 2011, divided into old and new technology water purification system [Panasiuk i Nowacka 2012]

Analizując ilość wody wyprodukowanej, w ostatnich sześciu latach, można stwierdzić, że największą ilość wody przeznaczoną do spożycia przez ludzi, w ZUW Goczałkowice, wyprodukowano w latach 2008, 2009 oraz 2010 (rys. 2) [Panasiuk i Nowacka 2011]. W 2011 r. produkcja wody przeznaczona do spożycia przez ludzi znacząco obniżyła się w porównaniu do lat wcześniejszych. Mogło to m. in. wynikać z obniżonego zużycia wody przez odbiorców, jako konsekwencji wzrostu cen wody przeznaczona do spożycia oraz budową indywidualnych ujęć wody.



Rys. 2. Ilość wody przeznaczanej do spożycia przez ludzi wyprodukowana w latach 2006-2011 w ZUW Goczałkowice [Panasiuk i Nowacka 2011]

Fig. 2. The amount of water intended for human consumption produced in years 2006-2011 in WTP Goczałkowice [Panasiuk i Nowacka 2011]

Związki azotu mogą występować w połączeniach nieorganicznych i organicznych. Źródłem nieorganicznych związków azotu w wodach powierzchniowych są ścieki przemysłowe, spływy z pól, gdzie stosowano nawozy azotowe oraz opady atmosferyczne. Azot organiczny to produkt biochemicznego rozkładu białek roślinnych i zwierzęcych, a jego źródłem mogą być organizmy wodne oraz ścieki bytowe [Kowal i Świdarska-Bróż 2009].

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010r. w sprawie jakości wody przeznaczanej do spożycia przez ludzi [Rozp. MZ 2010] dopuszczalne stężenie jonu amonowego wynosi $0,50 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$. Obecność azotu amonowego w wodzie utrudnia usuwanie manganu, zmniejsza skuteczność dezynfekcji chlorem a także może zwiększać korozję instalacji w sieci wodociągowej. Azot amonowy można usunąć z roztworów wodnych w procesach:

- biologicznym – nityfikacja,
- fizycznym – odpędzanie amoniaku po podwyższeniu pH wody,
- chemicznych – wymiana jonowa, chlorowanie.

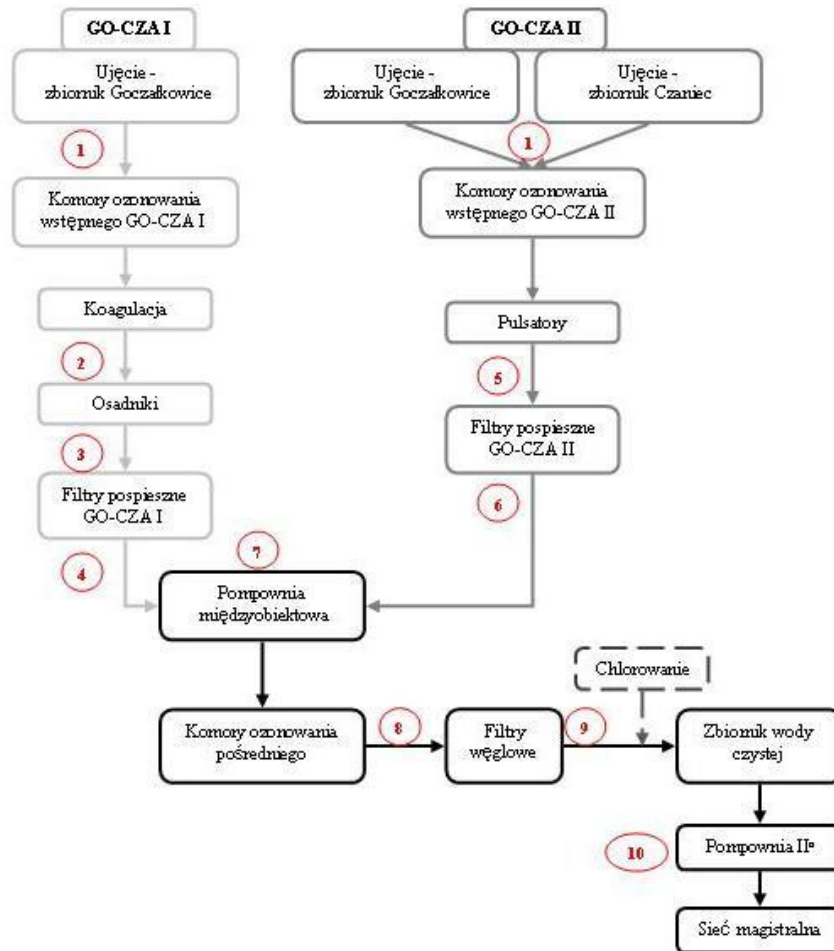
W procesie biologicznego usuwania azotu amonowego główną rolę odgrywają autotroficzne bakterie nityfikacyjne, które prowadzą proces w warunkach tlenowych. Biologiczna nityfikacja azotu amonowego może być prowadzona na złożach piaskowych, antracytowych, dolomitowych oraz wypełnionych węglem aktywnym. Do głównych czynników, które utrudniają proces utleniania jonów amonowych należą jony żelaza (II) i manganu (II) [Kowal i Świdarska-

Bróz 2009, Biłozar i Nawrocki 2010]. Procesy fizyczno-chemiczne stosowane są również do oczyszczania ścieków przemysłowych obciążonych azotem amonowym [Janosz-Rajczyk 2004]. Wyżej wymienione Rozporządzenie określa także stężenie graniczne azotanów w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi ($50 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$), które po przeliczeniu na azot azotanowy wynosi $11,3 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{dm}^3$. Azot azotanowy jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, dlatego trudno go usunąć w procesie koagulacji. Do procesów zmniejszających zawartość azotu azotanowego w wodzie należą m. in. procesy membranowe, wymiana jonowa i biologiczna denitryfikacja heterotroficzna [Raczyk-Stanisławiak i in. 2010]. Na szczególną uwagę zasługuje denitryfikacja, która nie jest stosowana powszechnie. Przykładem jest Stacja Uzdadniania Wody Wierzchowisko należąca do Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Okręgu Częstochowskiego. Ujmowana woda podziemna jest uzdatniana w procesach: denitryfikacja, aeracja/flokulacja, filtracja (filtr dwumedialny), adsorpcja (węgiel aktywny) oraz sedimentacja. Prawidłowy przebieg procesu wymaga dozowania pożywek dla bakterii denitryfikacyjnych. W przypadku omawianej stacji źródłem węgla jest etanol o stężeniu 95% (dane PWiK w Częstochowie).

Celem pracy było przeanalizowanie zmian stężenia azotu amonowego oraz azotu azotanowego w wodzie uzdatnianej w ZUW Goczałkowice oraz porównanie wartości tych wskaźników ze stężeniami dopuszczalnymi określonymi w obecnie obowiązujących przepisach prawnych.

MATERIAŁ DO BADAŃ

Próbki wody pobrano w ZUW Goczałkowice po kolejnych etapach uzdatniania jako chwilowe. Poboru dokonano w sezonie zimowym, a miejsca poboru przedstawiono na rysunku 3. W dniu poboru, woda kierowana do uzdatniania pochodziła wyłącznie ze zbiornika Goczałkowice. Sytuacja taka była spowodowana niskimi stanami wody na rzece Sole i brakiem możliwości korzystania z drugiego źródła zasilania. Z tego powodu jakość wody surowej GO-CZA I odpowiadała jakości wody surowej GO-CZA II.



Rys. 3. Schemat technologiczny ZUW Goczałkowice oraz miejsca poboru próbek wody
 Fig. 3. Technological scheme of WTP Goczałkowice and water sampling site

Miejsca poboru próbek zaznaczone na schemacie oznaczały wodę:

1. surową,
2. po ozonowaniu wstępnym i koagulacji klasycznej z dodatkiem koagulantu - siarczan (VI) glinu,
3. po sedymentacji,
4. po filtracji na filtrach piaskowych pospiesznych GO-CZA I,
5. po ozonowaniu i koagulacji siarczanem (VI) glinu w pulsatorach,

6. po filtracji na filtrach piaskowych pospiesznych GO-CZA II,
7. mieszana (po przygotowaniu wstępnym),
8. po ozonowaniu pośrednim,
9. po adsorpcji na węglu aktywnym,
10. po końcowej dezynfekcji chlorem.

METODYKA BADAŃ

Stężenie azotu amonowego wyznaczono metodą bezpośredniej nessleryzacji. Wartość absorbancji mierzono przy długości fali $\lambda=410$ nm. Zawartość azotu azotanowego została określona metodą kolorymetrycznej z brucyną ($\lambda=410$ nm). Do pomiaru absorbancji wykorzystano spektrofotometr M501 firmy Camspec LTD. Zastosowano kuwety szklane o długości drogi optycznej 1cm. Oznaczenia zostały wykonane w dwóch powtórzeniach. Ponadto wykonano oznaczenie pH wody metodą potencjometryczną oraz kwasowości ogólnej i zasadowości ogólnej metodą miareczkową.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA WYNIKÓW

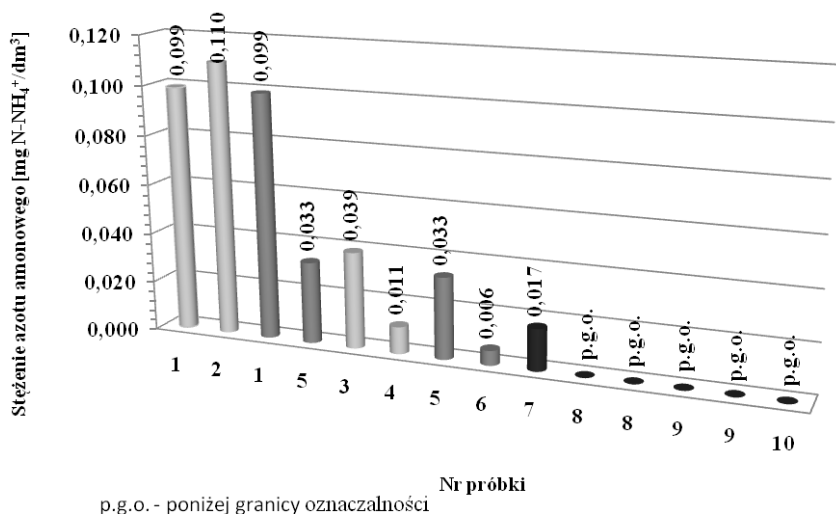
Kwasowość ,zasadowość ogólną oraz pH badanych próbek wody przedstawiono w tabeli 1. Zaobserwowano pewne wahania wartości pH, lecz końcowa wartość w wodzie uzdatnionej była niższa niż w wodzie surowej. W przypadku kwasowości ogólnej najniższą wartość odnotowano dla wody surowej, najwyższą natomiast dla wody uzdatnionej. Widoczne było obniżenie wartości zasadowości ogólnej w wodzie uzdatnionej w stosunku do wody surowej. Największe obniżenie zasadowości i pH stwierdzono w próbkach nr 2 i 5. Spadek wartości tych wskaźników był spowodowany użyciem, w procesie koagulacji, siarczanu (VI) glinu, który ulegał hydrolizie kwaśnej [Kowal i Świdorska-Bróz 2009, Biłozar i Nawrocki 2010].

Zmiany stężenia azotu amonowego ($N-NH_4^+$) po kolejnych etapach uzdatniania wody prowadzonych w ZUW Goczałkowice przedstawiono na rysunku 4. Stężenie azotu amonowego w wodzie surowej, pompowanej ze zbiornika do uzdatniania w ciągu technologicznym GO-CZA I i GO-CZA II, nie przekraczało $0,1 \text{ mg/dm}^3$ ($0,099 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$). Po ozonowaniu wstępnym i koagulacji klasycznej odnotowano niewielki wzrost stężenia tego wskaźnika do wartości $0,110 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$. Natomiast po ozonowaniu i koagulacji w pulsatorach zaobserwowano wyraźne obniżenie stężenia azotu amonowego w analizowanej wodzie (o 67%).

Tab. 1. Wybrane wskaźniki jakości wody

Tab. 1. Supplementary water quality parameters

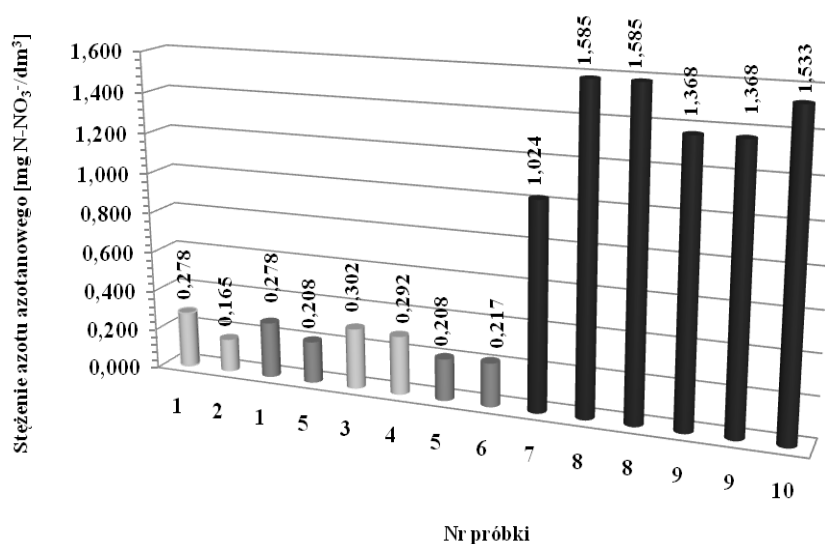
Nr próbki	pH	Kwasowość ogólna [mval/dm ³]	Zasadowość ogólna [mval/dm ³]
1.	7,30	0,18	1,50
2.	7,00	0,20	1,05
3.	7,40	0,25	1,00
4.	7,30	0,25	1,05
5.	7,15	0,25	1,00
6.	7,20	0,25	1,00
7.	7,60	0,25	1,10
8.	7,20	0,25	1,20
9.	7,10	0,28	1,20
10.	7,00	0,30	1,10



Rys. 4. Zmiany stężenia azotu amonowego w wodzie po kolejnych procesach uzdatniania
 Fig. 4. Changes in the concentration of ammonium nitrogen in the water after subsequent treatment processes

Również po procesie sedymentacji (od 0,110 do 0,039 mg N-NH₄⁺/dm³ czyli o 65%), jak i filtracji na filtrach piaskowych GO-CZA I nastąpiło obniżenie stężenia azotu amonowego (o 72%). Podobną zmianę stężenia azotu amonowego odnotowano po procesie filtracji na filtrach piaskowych w ciągu GO-CZA II. W tym przypadku obniżenie stężenia azotu amonowego w wodzie było rzędu 82% (od 0,033 do 0,006 mg N-NH₄⁺/dm³). Największą skuteczność usuwania

azotu amonowego z wody uzdatnianej, zarówno w ciągu GO-CZA I, jak i GO-CZA II, uzyskano podczas procesu filtracji. W wodzie po ozonowaniu pośrednim, adsorpcji na filtrach z węglem aktywnym oraz po końcowej dezynfekcji chlorem nie określono wartości stężenia azotu amonowego, gdyż było mniejsze od granicy oznaczalności, którą wyznaczono na poziomie $0,006 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$. Na rysunku 5 przedstawiono zmiany stężenia azotu azotanowego w badanych próbkach wody. W ciągu technologicznym GO-CZA I i GO-CZA II zaobserwować można obniżenie stężenia azotu azotanowego po procesie koagulacji, które wynosiło 41% i 25% odpowiednio w linii produkcyjnej GO-CZA I i GO-CZA II. W pozostałych procesach (poza adsorpcją na filtrach węglowych) widoczny jest wzrost stężenia azotu azotanowego. Najwyższe stężenie azotu azotanowego odnotowano w wodzie po ozonowaniu pośrednim ($1,59 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{dm}^3$) oraz po końcowej dezynfekcji ($1,53 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{dm}^3$).



Rys. 5. Zmiany stężenia azotu azotanowego po kolejnych etapach uzdatniania wody
Fig. 5. Changes in the concentration of nitrate nitrogen in water after subsequent treatment processes

WNIOSKI

Największą efektywność usunięcia azotu amonowego z wody uzdatnianej w ciągu technologicznym GO-CZA I i GO-CZA II uzyskano w procesie filtracji na filtrach piaskowych pospiesznych (72-82%). Również podczas ozonowania wstępnego i koagulacji z użyciem pulsatorów w linii produkcyjnej GO-CZA II odnotowano obniżenie stężenia tej formy azotu. Jednocześnie obserwowano zużycie zasadowości i wahania pH. Najniższe stężenie azotu azotanowego w obu ciągach odnotowano po ozonowaniu wstępnym i koagulacji klasycznej w linii produkcyjnej GO-CZA I oraz z użyciem pulsatorów w linii GO-CZA II.

Porównując stężenia azotu amonowego i azotanowego w wodzie przeznaczonej do spożycia (po końcowej dezynfekcji chlorem) w ZUW Goczałkowice z wartościami dopuszczalnymi można stwierdzić, że oznaczone wartości są poniżej poziomu dopuszczalnego, gdyż:

- stężenie azotu amonowego było poniżej granicy oznaczalności,
- stężenie azotu azotanowego wynosiło $1,53 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{dm}^3$
- podczas gdy dopuszczalne wartości tych wskaźników są następujące:
- stężenie jonu amonowego nie powinno przekraczać $0,50 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$,
- stężenie azotanów - $50 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$ (po przeliczeniu $11,3 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{dm}^3$).

Pracę zrealizowano w ramach BS/MN-402-304/12 oraz BS/MN-402-303/11

LITERATURA

1. NOWACKA A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., PANASIUK D.: *Charakterystyka wybranych parametrów jakości wody zasilającej ZUW Goczałkowice*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Nr 4, 385-396, 2011
2. PANASIUK D., NOWACKA A.: *Pobór a produkcja wody pitnej przez ZUW Goczałkowice*. Raport ZIZOZAP, Katowice 2012
3. PANASIUK D., NOWACKA A.: *Produkcja oraz koszty uzdatniania wody w ZUW Goczałkowice*. Raport ZIZOZAP, Katowice 2011.
4. KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Oczyszczanie wody*. PWN 2009
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. Nr 72, poz. 46
6. BIŁOZAR S., NAWROCKI J.: *Biologiczne metody uzdatniania wody, [w]: Uzdatnianie wody. Część 2. red. J. Nawrocki*. PWN, 141-193, 2010

7. JANOSZ-RAJCZYK M.: *Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, seria monografie 102, 2004
8. RACZYK-STANISŁAWIAK U., NAWROCKI J., ŚWIETLIK J.: *Wymiana jonowa, [w]: Uzdatnianie wody. Część 2, red. J. Nawrocki*. PWN, Warszawa, 1-62, 2010
9. <http://www.pwik.czest.pl>
10. HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B., ZERBE J.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. Arkady 1999

CONCENTRATION CHANGES OF AMMONIUM NITROGEN AND NITRATE NITROGEN IN WATER TREATMENT PROCESSES IN WTP GOCZAŁKOWICE

S u m m a r y

Water Treatment Plant (WTP) in Goczalkowice belongs to the Upper Silesian Waterworks in Katowice. Production of WTP Goczalkowice is around 45% of the total production of drinking water in the whole waterworks. The paper presents results of studies on changes in the concentration of ammonium nitrogen ($N-NH_4^+$) and nitrate nitrogen ($N-NO_3^-$) in water collected after various treatment processes. Determination of ammonium nitrogen was carried out using Nessler reagent and nitrate nitrogen - colorimetric method with brucine reagent. In subsequent processes, in-line GO-GO CZA CZA and II, there was a decrease of ammonium nitrogen concentrations below the level of quantification. The limit value of ammonium ions in drinking water specified in the Regulation Ministry of Health from 20th April 2010 is $0.50 \text{ mg } NH_4^+/dm^3$. Water treated in WTP Goczalkowice meets these requirements and the concentration of ammonium nitrogen is much lower than the limit specified in regulation. In these regulation there is also acceptable concentration of nitrates in the water for human consumption ($50 \text{ mg } NO_3^-/dm^3$). After appropriate conversion of nitrate nitrogen to nitrates may be concluded that also in this respect, water treated in WTP Goczalkowice meet the legal quality requirements.

Key words: treated water, Goczalkowice, ammonium nitrogen, nitrate nitrogen