

USUWANIE ZWIĄZKÓW MANGANU (II) Z WÓD ZAWIERAJĄCYCH JONY AMONOWE NA UJĘCIU KAMIONKA W KWIDZYNIE

1 Wstęp

1.1 Opis urządzeń tworzących układ technologiczny zastosowany do uzdatniania wody.

Budowa stacji uzdatniania wody Kamionka została zrealizowana w 1999r. Stacja korzysta z wody pochodzącej z ujęcia składającego się ze głębokich studni kredowych i płytszych czwartorzędowych.

Skład wody surowej zmienia się w zależności od ilości wody podawanej przez pompy z poszczególnych studni.

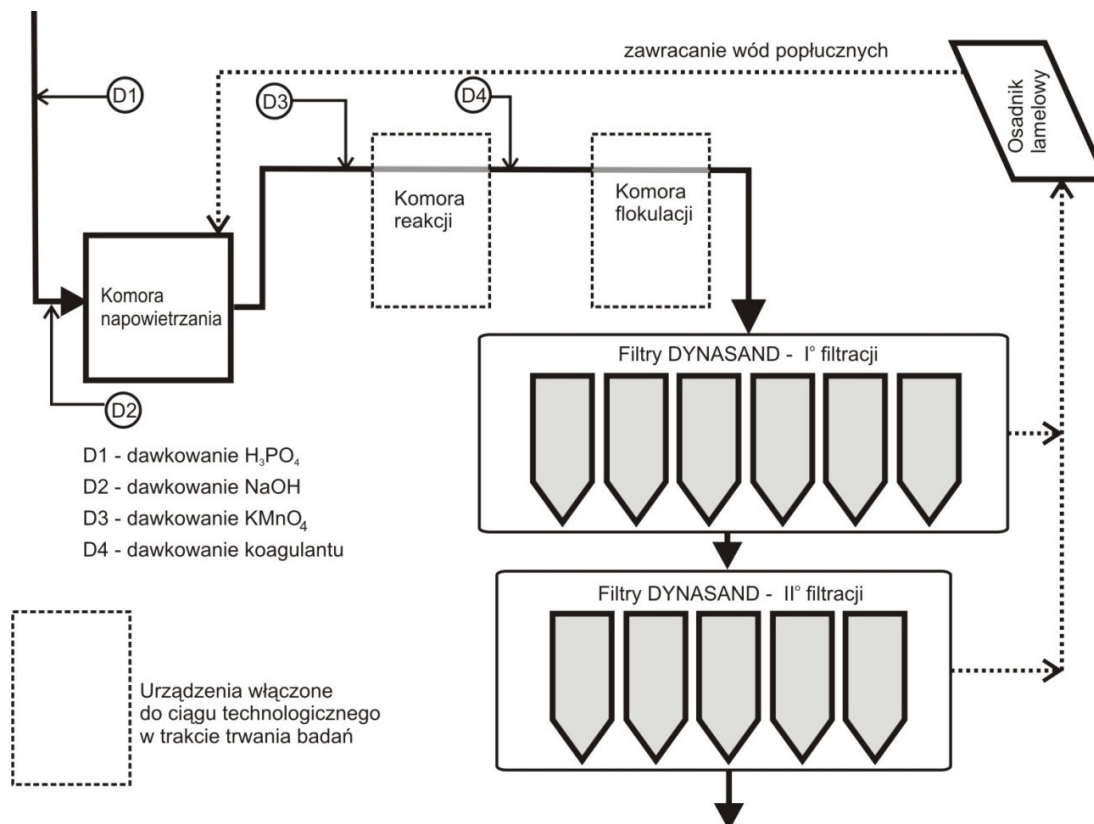
W trakcie prowadzenia badań podstawowe parametry opisujące jakość wody surowej zmieniły się w granicach:

Barwa:	12 – 25 mgPt/dm ³
Żelazo:	1,5 – 2,4 mgFe/dm ³
Mangan:	0,12 – 0,27 mgMn/dm ³
Azot amonowy:	0,82 – 1,75 mgN/dm ³
Odczyn wody pH:	6,70 – 7,23
Utlenialność:	4,2 – 5,6 mgO ₂ /dm ³
Zasadowość:	5,2 – 7,1 mval/dm ³

Z powyższych danych wynika, że stężenia kationów żelaza, manganu i kationów amonowych nie spełniały wymagań zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Określa ono dopuszczalne stężenia jonów żelaza w wodzie na poziomie 0,2mgFe/L, manganu – 0,05mgMn/L, a jonów amonowych – 0,5 mgNH₄⁺/L. Definiuje także maksymalną dopuszczalną wartość utlenialności na 5mgO₂/L.

Z tego powodu woda ujmowana na ujęciu Kamionka w Kwidzynie wymagała uprzedniego uzdatnienia przed skierowaniem jej do sieci wodociągowej. Układ technologiczny zastosowa-

ny w stacji uzdatniania Kamionka oparty był na 11 filtrach do ciągłej filtracji, a jego wydajność maksymalna wynosiła ok. 200 – 250 m³/h. Woda ujmowana ze studni kierowana była na początek układu technologicznego, który stanowiła prostopadłościenna komora aeracji wyposażona w dyfuzory drobnopęcherzykowe umieszczone na dnie.



Pojemność komory aeracji wynosi ok. 400m³. Komora jest wypełniona kształtkami z tworzywa sztucznego typu KMT o średnicy ok. 1cm i wysokości 7 mm produkcji KALDNES MILJØTEKNOLOGI AS. Dzięki temu powierzchnia, na której tworzy się błona biologiczna może osiągać wielkość ponad 500m²/m³. Przed wprowadzeniem do komory napowietrzania dawkowano koagulant glinowy (PAX-16 – dawka 0,6gAl/m³) oraz niewielkie ilości kwasu fosforowego (ok. 0,5gP/m³). Fosfor jest jednym z pierwiastków biogennych, niezbędnych dla prawidłowego przebiegu procesów biologicznych. Woda po komorze napowietrzania kierowana była na filtry. Zastosowano filtrację dwustopniową wykorzystując filtry do ciągłej filtracji typu DYNASAND o średnicy ok.2,5m i powierzchni filtracji 5m². Filtry wypełnione są złożem filtracyjnym bazaltowym; w złożu filtrów II° zastosowano domieszkę katalitycznego złoża piroluzytowego w ilości ok. 30%. Stacja posiada 11 filtrów (filtry 1, 2, 3, 4, 11 jako I° filtracji; filtry 7, 8, 9, 10 oraz 5 i 6 jako II°). Łączna powierzchnia filtrów I° = 25m² a filtrów II° = 30m², a więc filtracja odbywała się przy obciążeniu hydraulicznym złoża = 8 – 10

$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ (dla filtrów 5 i 6 obciążenie wynosiło $4 - 5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$). Woda uzdatniona po filtrach II^o poddawana była dezynfekcji za pomocą dwutlenku chloru i kierowana do sieci. Do wody połącznej po wszystkich filtrach DYNASAND dodawany był flokulant anionowy. W efekcie tworzył się łatwo sedymentujący osad usuwany w osadniku lamelowym. Sklarowaną wodę zawierającą pozostały flokulant kierowano ponownie do zbiornika napowietrzającego.

W celu określenia skuteczności pracy stacji uzdatniania przeprowadzono badania w skali technicznej, poddając analizie wodę z poszczególnych etapów uzdatniania. Wyniki charakteryzujące pracę poszczególnych filtrów przy zmiennej wydajności stacji zestawiono w poniższej tabeli.

Tab.1. Efektywność procesu uzdatniania przy wydajnościach stacji $170 \text{ m}^3/\text{h}$ i $230 \text{ m}^3/\text{h}$

Pomiary dokonane w dniach: 27.12.2002 - 29.12.2002.

Próba	Temp. [°C]	O ₂ [mgO ₂ /l]	Fe [mgFe/l]	Mn [mgMn/l]	NH ₄ ⁺ [mgN/l]	Odczyn pH
Wydajność stacji [m ³ /h]	170 230	170 230	170 230	170 230	170 230	170 230
Woda surowa	10,9 10,0	0,2 0,3	1,56 1,99	0,12 0,13	1,49 1,12	7,23 7,22
Woda po zbiorniku	9,0 9,2	9,2 10,2	1,51 2,49	0,08 0,12	0,77 0,67	7,33 7,37
Woda po filtrze 1	9,0 8,9	6,8 7,2	0,08 0,11	0,09 0,07	0,66 0,51	7,29 7,37
Woda po filtrze 2	9,0 8,9	6,8 7,0	0,06 0,10	0,08 0,09	0,58 0,51	7,31 7,37
Woda po filtrze 3	9,0 9,0	6,8 7,2	0,05 0,09	0,09 0,08	0,56 0,52	7,33 7,35
Woda po filtrze 4	9,0 9,0	6,8 7,2	0,09 0,09	0,09 0,08	0,58 0,52	7,33 7,32
Woda po filtrze 11	9,0 9,0	6,9 6,9	0,09 0,10	0,08 0,10	0,56 0,50	7,33 7,37
Woda po filtrze 5	9,1 9,0	4,5 4,5	0,07 0,10	0,04 0,04	0,14 0,15	7,28 7,32
Woda po filtrze 6	9,2 9,3	5,0 5,0	0,06 0,06	0,05 0,05	0,23 0,21	7,29 7,32
Woda po filtrze 7	9,0 9,0	5,4 6,0	0,07 0,05	0,04 0,05	0,18 0,23	7,30 7,37
Woda po filtrze 8	9,0 9,0	6,0 6,5	0,07 0,04	0,04 0,07	0,45 0,38	7,32 7,37
Woda po filtrze 9	9,1 9,0	5,3 5,6	0,06 0,04	0,03 0,07	0,23 0,21	7,32 7,40
Woda po filtrze 10	9,0 9,0	4,8 5,7	0,06 0,05	0,03 0,08	0,17 0,21	7,32 7,40
Woda do sieci	---	---	0,03 0,06	0,04 0,07	0,15 0,18	7,36 7,39

W efekcie tak prowadzonego procesu uzdatniania uzyskiwano skuteczne zmniejszenie zawartości związków żelaza i związków amonowych. Jednak zawartość związków manganu po filtracji II^o prowadzonej przy zwiększonej wydajności stacji była niezadowalająca. Natomiast przy obniżeniu wydajności do ok. 170 m³/h uzyskiwano wodę ledwo mieszczącą się w dopuszczalnych normach.

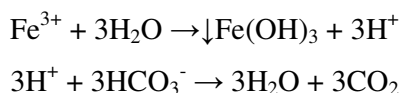
1.1 Procesy jednostkowe wykorzystywane przy uzdatnianiu wody w układzie technologicznym stacji uzdatniania Kamionka

1.1.1 Usuwanie jonów żelaza.

W celu usunięcia jonów żelaza obecnych w wodzie należy doprowadzić do utlenienia kationów Fe²⁺ występujących w wodzie w postaci rozpuszczonej do postaci Fe³⁺, dającej w wyniku hydrolyzy nierozpuszczalne związki żelaza (wodorotlenek przechodzący w uwodniony tlenek).

Reakcja utleniania żelaza, a następnie jego usuwania przebiega najskuteczniej w takich przedziałach pH, w których wodorotlenek żelaza (III) jest najgorzej rozpuszczalny. Zakres ten jest praktycznie dość szeroki i wynosi 5 – 9,5. Powyżej pH>10 wodorotlenek żelaza (III) przechodzi w lepiej rozpuszczalny anion Fe(OH)₄⁻, co powoduje, że usuwanie Fe może być mniej efektywne.

Podczas utleniania jonów żelaza Fe³⁺ za pomocą tlenu atmosferycznego obecność w wodzie wodorowęglanów lub węglanów (zasadowość) wpływa pozytywnie na przebieg procesu usuwania żelaza, gdyż aniony te zobojętniają kationy wodorowe powstające w wyniku reakcji:



W przypadku występowania żelaza w postaci kompleksów organicznych jego usuwanie jest utrudnione i wymaga najczęściej stosowania silnych utleniaczy.

Utlenianie żelaza tlenem atmosferycznym przebiega znacznie szybciej w złożu filtracyjnym, którego ziarna pokryte są warstwą tlenku żelaza (III), pełniącego rolę katalizatora. Rolę katalityczną może pełnić również osad pokrywający powierzchnię pierścieni KALDNES, gdyż w jego składzie znajdują się tlenki żelaza (III).

Najczęściej proces usuwania jonów żelaza przebiega stosunkowo łatwo i nie sprawia większych problemów. Tak było również w przypadku odżelaziania wody na SUW Kamionka.

1.1.2 Usuwanie jonów manganu.

Podobnie jak w przypadku jonów żelaza usuwanie jonów manganu polega na utlenieniu jonów Mn²⁺ występujących w wodach podziemnych do jonów Mn⁺⁴ dających w wyniku hydro-

lizy nierozpuszczalne w wodzie tlenowe związki manganu. Jednak w przypadku manganu proces utleniania nie przebiega tak łatwo jak utlenianie żelaza. Konieczne jest stosowanie bardziej zasadowego środowiska. Odczyn ten jest zależny od zastosowanego utleniacza; słabszy utleniacz wymaga prowadzenia procesu utleniania przy wyższym odczynie wody. Do utleniania manganu można stosować następujące utleniacze (kolejność od najsilniejszego do najsłabszego):

- Ozon
- Dwutlenek chloru
- Nadmanganian potasowy
- Chlor
- Chloran (I) sodu (podchloryn sodowy)
- Tlen

W przypadku utleniania manganu tlenem z powietrza odczyn pH powinien $> 9,0$. Im niższe pH tym szybkość reakcji utleniania jest mniejsza, a tworzący się osad MnO_2 jest gorzej uformowany (drobniejszy, w skrajnym wypadku w formie koloidu). Jeżeli oprócz manganu w wodzie występują jony żelaza, wówczas utlenianie manganu zachodzi dopiero po utlenieniu Fe^{2+} . Konkurencyjną reakcją w stosunku do utleniania manganu jest również biologiczna nityfikacja. W tym przypadku utlenianie jonów amonowych powoduje, że utlenianie manganu zachodzi dopiero w drugiej kolejności. Jeżeli utlenianie manganu prowadzi się na złożu, którego ziarna pokryte są katalityczną warstwą tlenku MnO_2 , proces utleniania zachodzi znacznie szybciej i może być prowadzony przy znacznie niższym odczynie wody. Już utrzymywanie odczynu wody na poziomie $pH = ok. 8,0$ wystarcza, by proces utleniania tlenem atmosferycznym zapewniał usuwanie jonów Mn^{2+} .

1.1.3 Usuwanie jonów amonowych.

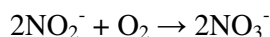
Wśród metod usuwania jonów amonowych dominującą rolę odgrywa nityfikacja na drodze biologicznej. Pozostałe metody tzn. wymiana jonowa na klinoptylolite lub żywicach jonowymiennych, chlorowanie do punktu przełamania lub odpędzanie amoniaku w środowisku alkalicznym mają mniejsze znaczenie ze względów ekonomicznych lub eksploatacyjnych. Proces nityfikacji na drodze biologicznej prowadzony jest dzięki obecności w złożu filtracyjnym bakterii nityfikujących. Proces ten zachodzi dwuetapowo.

- W pierwszym etapie zachodzi utlenianie jonów amonowych do jonów azotanowych (III) wg reakcji:



Etap ten dokonywany jest przez bakterie z rodzaju *Nitrosomonas*, a także przez *Nitrosovibrio*, *Nitrosolobus*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosocistis*

- Drugi etap polega na utlenieniu anionów azotanowych (III) do azotanów (V):



Za ten etap mogą być odpowiedzialne bakterie z rodzaju *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospina* lub *Nitrospira*

Sumarycznie utlenianie jonów amonowych do azotanów (V) na drodze biologicznej można opisać równaniem:



Jak można obliczyć z powyższego równania do utlenienia 1g azotu amonowego potrzeba ok. 4,57g tlenu (w praktyce nieco mniej, gdyż niewielka ilość azotu jest wykorzystywana na budowę komórek bakterii). Aby proces przebiegał efektywnie konieczna jest niewielka ilość fosforu a optymalny odczyn wody mieści się w zakresie pH od 7,5 – 8,6. W wyniku reakcji powstaje kation wodorowy zakwaszający środowisko, dlatego korzystna jest obecność w wodzie wodorowęglanów (zasadowość), które zobojętniają kationy wodorowe wg równania:



Opierając się na powyższych równaniach można wyliczyć, że na zobojętnienie kationów wodorowych powstających podczas biologicznego utlenienia 1g azotu amonowego potrzeba 8,71 g anionów wodorowęglanowych (odpowiada to ubytkowi zasadowości = 7,14 gCaCO₃).

Szybkość procesu biologicznego utleniania rośnie wraz ze wzrostem stężenia tlenu. Proces ten praktycznie zanika, gdy stężenie tlenu spada poniżej 2gO₂/m³. Wymagana jest więc nadwyżka tlenu, zwłaszcza gdy woda uzdatniana zawiera znaczne stężenia azotu amonowego. Ponieważ w wodzie pod ciśnieniem atmosferycznym rozpuszcza się ok. 10gO₂/m³ przy uzdatnianiu wody zawierającej ponad 1,5gN(NH₄⁺)/m³ wskazane a nawet konieczne jest stałe uzupełnianie ubytku tlenu. Z tego powodu do usuwania azotu amonowego występującego w wodzie w większych ilościach stosuje się filtry suche, w których od dołu wprowadzane jest powietrze w celu uzupełnienia zużytego tlenu lub komory nityfikacyjne z dyfuzorami doprowadzającymi w sposób ciągły powietrze niezbędne do reakcji. W komorach tych jako wypełnienie stosuje się złożę pływające pozwalające na znaczne zwiększenie powierzchni fazy stałej, na której tworzy się błona biologiczna zawierająca bakterie nityfikujące.

2 Zmiany w technologii uzdatniania zastosowane w celu poprawy skuteczności uzdatniania.

W celu poprawienia skuteczności usuwania związków manganu przeprowadzono kolejne badania. Próbkę filtratów II^o zawierające zwiększone ilości manganu wykazywały jednocześnie

niewielką barwę. Mogło to być spowodowane tym, że ze względu na niski odczyn wody mangan występuje w filtracji w postaci bardzo drobnoziarnistego lub nawet koloidalnego osadu MnO_2 . Fakt ten również wyjaśniałby przyczynę braku katalitycznej aktywności piroluzytu w filtrach II^o. Podjęto próbę skuteczniejszego skoagulowania domieszek poddawanych procesowi filtracji.

2.1 Poprawa skuteczności procesu koagulacji domieszek w wodzie po komorze aeracji.

Wykonano szereg testów laboratoryjnych na koagulatorze 6-miejscowym (jar-test) w celu określenia optymalnych dawek koagulantu i flokulantu. W badaniach tych przetestowano koagulanty PAX-16, PAX XL9, PAX-25 firmy Kemipol oraz WAC-HB firmy Atofina. Stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskano dla PAX-16 i WAC-HB a optymalne dawki tych reagentów wynoszą:

- Dla PAX-16 dawka ta wynosiła ok. $1,5gAl/m^3$.
- Dla WAC-HB dawka była niższa i wynosiła ok. $1,0gAl/m^3$
- Dawka flokulantu anionowego wynosiła dla obu koagulantów ok. $0,25gPAA/m^3$ zarówno dla OPTIFLOC A110PWG produkcji Kemipol jak również dla Magnafloc LT 27 firmy CIBA SC.

Niestety zastosowanie koagulantu w dawkach optymalnych nie wpłynęło w sposób istotny na skuteczność usuwania manganu. Natomiast nieznacznie zmniejszyła się utlenialność uzdatnionej wody. Wynika z tego, że konieczna jest zmiana warunków prowadzenia procesu utleniania manganu, by tworzący się osad MnO_2 był bardziej podatny na działanie koagulantu i flokulantu.

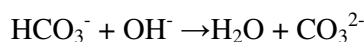
2.2 Alkalizacja wody w celu poprawy skuteczności utleniania manganu Mn^{2+} .

W następnym etapie badań podjęto próbę prowadzenia procesu utleniania jonów manganu przy wyższym odczynie wody. Wyższe pH powoduje powstawanie osadu o bardziej ziarnistym charakterze. Sprawdzone dwa warianty technologiczne:

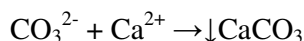
- Dawkowanie wodorotlenku sodu przed filtrem II^o zawierającym dodatek piroluzytu
- Dawkowanie wodorotlenku sodu do wody surowej przed komorą napowietrzania

Dawkowanie NaOH przed komorą napowietrzania poprawiło efekt usuwania związków manganu. W testach laboratoryjnych określono dawkę NaOH niezbędną do podniesienia odczynu wody do wartości pH ok. 8,0; wynosiła ona ok. $30gNaOH/m^3$. Zastosowano powyższą dawkę w skali technicznej, co spowodowało podniesienie odczynu wody do wartości ok. 7,9. Wartość odczynu wody spadała w ciągu kilku minut nawet do wartości pH = 7,5. Przyczyną ob-

serwowanego spadku odczynu jest fakt, że wodorotlenek sodu reaguje z jonami wodorowęglanowymi (i węglanowymi) pojawiającymi się w wodzie w wyniku dysocjacji wodorowęglanów i kwasu węglowego powstającego z rozpuszczonego dwutlenku węgla. Kwas węglowy jest kwasem bardzo słabym i dlatego większość dwutlenku węgla w wodzie występuje w formie rozpuszczonego gazu. Dodanie znacznych ilości wodorotlenku sodu powoduje, że jony wodorowęglanowe pochodzące głównie ze zdysocjowanego wodorowęglanu wapnia reagują z jonami wodorotlenkowymi wg reakcji:



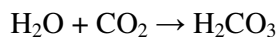
a powstające w tej reakcji węglany tworzą trudno rozpuszczalny węglan wapnia



Ubytek wodorowęglanów zostaje uzupełniony w wyniku dysocjacji kwasu węglowego:



Miejsce zdysocjowanego kwasu węglowego zajmują cząsteczki kwasu węglowego tworzące się z rozpuszczonego dwutlenku węgla:



Ponieważ reakcje zobojętniania wodorowęglanów i tworzenia się węglanu wapnia przebiegają znacznie szybciej niż reakcje stopniowego rozpuszczania i dysocjacji kwasu węglowego dochodzi do znacznego zakłócenia równowagi węglanowo-wapniowej i tworzący się węglan wapnia wytrąca się w postaci osadu (kamień kotłowy). Towarzyszy temu chwilowe znaczne podwyższenie odczynu wody do pH powyżej 8,2. Odczyn ten obniża się z upływem czasu, w miarę jak dysocjujące kolejne cząsteczki kwasu węglowego powstające z rozpuszczonego CO_2 reagują z NaOH .

Tworzący się węglan wapnia sprawia problemy eksploatacyjne, gdyż odkłada się na ścianach urządzeń technologicznych. Z tego powodu zdecydowano się na wstępne usuwanie dwutlenku węgla przez napowietrzanie otwarte.

2.3 Zastosowanie aeratora kaskadowego do usuwania wolnego dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie.

Działanie aeratora kaskadowego to nie tylko wprowadzenie do wody powietrza, ale także wymiana gazowa; tlen i azot z powietrza zostaje wprowadzony w miejsce dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie, a CO_2 zostaje wyparty do atmosfery. Skuteczność tej metody usuwania CO_2 sprawdzono w badaniach laboratoryjnych i modelowych. Woda po takim napowietrzaniu pozbywała się znacznych ilości dwutlenku węgla. Odczyn wody napowietrzanej zmieniał się z pH 6,8 (woda surowa) do wartości pH nawet 7,8 – 7,9 (po napowietrzaniu).

Jednocześnie niezbędna dawka NaOH konieczna do podniesienia odczynu pH > 8,2 spadła do wartości poniżej 6gNaOH/m³.

2.4 Utlenianie manganu (II) za pomocą silnego utleniacza.

Rozważano możliwość zastąpienia tlenu atmosferycznego służącego do utleniania manganu Mn²⁺ przez silniejszy utleniacz. Możliwe było zastosowanie jako utleniacza ozonu lub manganianu (VII) potasu.

Przeprowadzono badania w skali modelowej z wykorzystaniem procesu ozonowania i porównano je z efektami jakie dawał manganian (VII) potasu. Zdecydowano się na zastosowanie KMnO₄, gdyż ze względu na stosunkowo wysoki odczyn wody napowietrzanej skuteczność utleniania jonów Mn²⁺ przez KMnO₄ była podobna do skuteczności utleniania przez ozon. Przeważały więc względy ekonomiczne. Zastosowanie silniejszego utleniacza pozwoliło na uniknięcie dawkowania wodorotlenku sodu, gdyż manganian (VII) potasu działa przy niższym odczynie wody niż tlen (pH > 7,6). Dawkę manganianu (VII) potasu w wysokości 0,6g/m³ wprowadzono do wody po komorze aeracji.

W celu poprawienia skuteczności tworzenia się osadu MnO₂ w ciąg technologiczny włączono komorę reakcji oraz komorę flokulacji. Przed komorą flokulacji przewidziano dawkowanie koagulantu oraz doprowadzono sklarowane wody popłuczne po osadniku lamelowym.

2.5 Kontrola skuteczności usuwania azotu amonowego w procesie biologicznej nityfikacji.

Wstępne usuwanie azotu amonowego na drodze biologicznego utleniania azotu amonowego zachodziło w komorze aeratora. W celu zapewnienia dostępności podstawowych biogenów zastosowano dawkowanie kwasu ortofosforowego (V). Dawka fosforu niezbędna do przebiegu procesu nityfikacji w różnych źródłach literaturowych podawana jest w dość szerokich granicach. Wstępnie przyjęto dawkę w wysokości ok. 0,5 gP/m³ wody (wg niektórych źródeł literaturowych ilość niezbędnego fosforu określano na poziomie znacznie niższym = 0,05gP/1gN(NH₄⁺) co odpowiadało dawce ok. 0,08gP/m³). W trakcie prowadzenia procesu nityfikacji na skalę techniczną obniżano dawkę kwasu fosforowego nie obserwując zmniejszenia skuteczności nityfikacji.

Kłopoty eksploatacyjne związane z hydrauliką występujące w komorze aeracji powodowały stosunkowo małą skuteczność usuwania azotu amonowego na pierścieniach KMT. Przyczyną kłopotów było nierównomierne rozprowadzenie powietrza z dyfuzorów wywołane m.in. odkładaniem się kamienia kotłowego oraz innych osadów na elementach instalacji. Osady te za-

tykały dysze napowietrzające zmniejszając intensywność przepływu powietrza i powodując wzrost ciśnienia w instalacji napowietrzającej oraz występowanie martwych przestrzeni, w których zalegały pierścienie KMT. Konieczne było więc przeprowadzenie remontu komory napowietrzającej. Ponowne uruchomienie aktywności biologicznej w komorze wymagało kilkumiesięcznego wpracowywania. W okresie niepełnej skuteczności nityfikacji w komorze aeracji woda podawana na filtry zawierała dość duże ilości azotu amonowego. Dalsza nityfikacja zachodziła w złożu filtrów. Powodowało to mniejszą skuteczność usuwania manganu, co w efekcie było przyczyną występowania manganu w filtracie w ilościach przekraczających dopuszczalne normy. Po wpracowaniu się komory nityfikacji stężenia manganu w filtracie spadły do wartości dopuszczalnych.

Tab.2. Porównanie jakości filtratu przy słabej i dobrej aktywności biologicznej bakterii w komorze.

Próba	Temp. [°C]	O ₂ [mgO ₂ /l]	Fe [mgFe/l]	Mn [mgMn/l]	NH ₄ ⁺ [mgN/l]	Odczyn pH
Aktywność biologiczna komory aeracji	słaba dobra	Słaba dobra	słaba dobra	słaba dobra	słaba dobra	słaba dobra
Woda surowa	10,9 12,0	0,1 0,1	1,86 2,09	0,219 0,203	1,69 1,72	6,93 7,12
Woda po aeratorze	11,0 12,2	10,1 10,0	1,51 2,19	0,211 0,212	0,77 0,67	7,33 7,37
Woda po filtrach I°	11,0 12,2	6,8 5,2	0,08 0,11	0,071 0,031	0,66 0,31	7,29 7,37
Woda po filtrze II°	11,0 12,2	5,4 4,0	0,05 0,10	0,125 0,022	0,58 0,17	7,31 7,37
Woda do sieci	11,0 12,2	--- ---	0,08 0,07	0,090 0,031	0,56 0,22	7,33 7,35

Przeszkadzające działanie jonów amonowych podczas utleniania kationów manganu (II) do dwutlenku manganu można wyjaśnić następującym mechanizmem. Proces nityfikacji rozpoczyna się od utleniania jonów NH₄⁺ do anionów azotanowych (III) – NO₂⁻. Za jego przebieg odpowiadają bakterie nityfikujące z których najpopularniejszymi są bakterie *Nitrosomonas*. W miarę ich rozwoju zmniejsza się stężenie jonów amonowych a wzrasta stężenie jonów azotanowych (III). Dopiero po pojawieniu się jonów NO₂⁻ mogą zacząć rozwijać się bakterie utleniające azotany (III) do azotanów (V) np. bakterie rodzaju *Nitrobacter*. Wynika z tego, że w okresie wpracowywania złoża rozwój bakterii *Nitrobacter* jest opóźniony w stosunku do bakterii *Nitrosomonas*. W efekcie w wodzie po filtrze mogą występować aniony NO₂⁻, mimo że proces utleniania azotanów (III) jest procesem biegnącym szybciej niż utlenianie jonów amonowych. Po ustaleniu się stanu równowagi i ustabilizowaniu się ilości bakterii wszystkie jony azotanowe (III) zostają utlenione do azotanów (V), gdyż wytworzyła się już odpowied-

- Aerator kaskadowy
- 2 komory z wypełnieniem KMT
- Dawkowanie manganianu (VII) potasu
- Dawkowanie wodorotlenku sodu
- Komora reakcji
- Dawkowanie koagulantu PAX-16
- Punkt zawracania wód popłucznych po osadniku lamelowym
- Komora flokulacji
- Filtry Dynasand w układzie jedno-stopniowym
- Pompka dawkująca flokulant anionowy do wód popłucznych
- Osadnik lamelowy do klarowania wód popłucznych
- Dezynfekcja za pomocą ClO₂

Woda ujmowana z kilku studni kierowana jest na aerator kaskadowy umieszczony powyżej zbiornika napowietrzającego. Przepływając przez ten aerator woda ulega napowietrzeniu z jednoczesnym usunięciem dwutlenku węgla występującego w znacznych ilościach w wodzie ujmowanej. Z kaskady woda spływa do zbiornika napowietrzającego wypełnionego biologicznym złożem ruchomym typu KMT firmy Kaldnes Miljøteknologi AS. W komorze tej zachodzi proces nityfikacji na powierzchni pierścieni KMT. Niezbędne do tego procesu powietrze jest dostarczane przez dyfuzory umieszczone przy dnie zbiornika. W celu możliwości przeprowadzania bieżących remontów bez wstrzymywania procesu nityfikacji uruchomiono drugą komorę nityfikacji modernizując stojący przy budynku zakładu niewykorzystywany zbiornik. Woda po komorach aeracji przepływa do komory reakcji, przed którą dawkowany jest do niej manganian (VII) potasu (dawka wynosi ok. $0,6\text{gKMnO}_4/\text{m}^3$). W komorze reakcji zachodzi proces utleniania manganu Mn^{2+} do MnO_2 , tworzącego drobnoziarnisty osad. Do wody wypływającej z komory reakcji kierowana jest woda popłuczna po osadniku lamelowym oraz w razie konieczności dodawany jest koagulant PAX-16. Dodatek koagulantu zmniejsza mętność filtratu i stabilizuje jakość wody uzdatnionej, co jest istotne przy wahaaniach jakości wody surowej poddawanej uzdatnianiu. Woda z wytworzonym osadem przepływa na filtry DYNASAND pracujące w układzie jedno-stopniowym. Obciążenie hydrauliczne tych filtrów przy wydajności stacji $250\text{m}^3/\text{h}$ wynosi ok. $4,5\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. W złożu filtracyjnym prócz procesu filtracji zachodzi dalszy proces nityfikacji jonów amonowych, które pozostały w wodzie po przejściu komory napowietrzania. Woda po filtracji poddawana jest dezynfekcji za pomocą dwutlenku chloru i kierowana do sieci.

Wody popłuczne z wszystkich filtrów po dodaniu flokulantu są klarowane w osadniku lamelowym i kierowane ponownie do wody uzdatnianej przed komorą flokulacji.

Porównanie dawek reagentów oraz parametrów pracy stacji uzdatniania wody przed i po modyfikacji.

Tab. 3. Parametry pracy stacji uzdatniania przed i po modyfikacji układu technologicznego.

Parametr pracy stacji uzdatniania	Układ początkowy	Układ po modyfikacji
Dawka manganianu (VII) potasu	Nie dawковано	0,6gKMnO ₄ /m ³
Dawka wodorotlenku sodu	30gNaOH/m ³	Dawkowanie wyłączone
Dawka koagulantu PAX-16	1,5gAl/m ³	(0,5gAl/m ³)*
Dawka polielektrolitu anionowego	0,2gPAA/m ³	Ok. 0,2gPAA/m ³
Wydajność stacji	Max 220m ³ /h	Ok. 250m ³ /h
Ilość filtrów I ^o	5	11
Ilość filtrów II ^o	6	---
Obciążenie hydrauliczne filtrów	Ok. 8,8 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	4,5 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹

* - Dawkowanie koagulantu PAX – 16 włączane jest okresowo, gdy pogarsza się jakość filtra lub gdy występują zakłócenia w pracy układu.

Dawkowanie wodorotlenku sodu aktualnie nie jest konieczne, gdyż zastosowanie aeratora kaskadowego podwyższa pH wystarczająco. W przypadku wystąpienia zbyt niskiego pH w wodzie po kaskadzie zawsze istnieje możliwość włączenia dawkowania NaOH.

3.1 Jakość wody uzdatnionej w układzie po modyfikacji.

W efekcie przeprowadzonych zmian stacja uzdatniania produkuje wodę odpowiadającą wymaganiom zawartym w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007. W poniższej tabeli przedstawiono niektóre parametry jakościowe wody uzdatnionej uzyskane po modyfikacji stacji.

Tab. 4. Jakość wody uzdatnionej w zmodyfikowanym układzie technologicznym (wartości średnie ucinane)

Parametr jakościowy	Woda surowa	Woda uzdatniona	Jednostka
Barwa	20	8	mg Pt/L
Odczyn	6,88	7,52	pH
Zasadowość	335	325	mgCaCO ₃ /L
	6,7	6,5	mval/L
Żelazo	2,12	0,06	mgFe/L
Mangan	0,242	0,03	mgMn/L
Azot amonowy	1,69	0,17	mgN/L