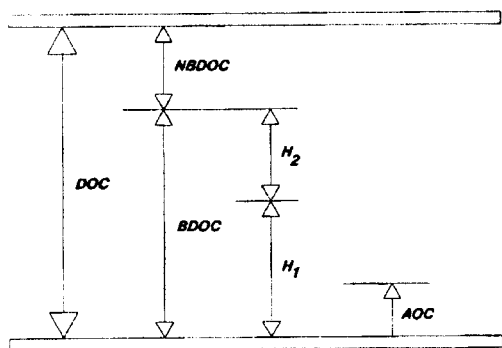


Ryszard Wasiak, Wojciech Węgrzyn, Wojciech Staniaszek

Wyniki badań pilotowych procesu PICABIOL[®] w stacji uzdatniania wody w Płocku

Organiczny węgiel rozpuszczony w wodzie (DOC) można podzielić na dwie podstawowe klasy (rys.1) [1]: biodegradowalny lub przyswajalny węgiel organiczny (BDOC lub AOC), który jest definiowany jako frakcja węgla organicznego DOC, która może być pożywką dla wzrostu bakterii, oraz niebiodegradowalny węgiel organiczny (NBDOC), inaczej refrakcyjny. Ponadto zdefiniowano dwie klasy węgla przyswajalnego: H1 (szybko przyswajalny biodegradowalny węgiel organiczny) i H2 (wolno biodegradowalny węgiel organiczny) [1]. Stosowane są dwie podstawowe metody pomiaru biodegradowalności: metoda indeksowa (test AOC), bazująca na porównaniu wzrostu bakterii w próbce wody ze wzrostem w próbkach, do których dodano różne ilości znanej substancji oraz metoda absolutna (test BDOC), która bazuje na różnicy stężeń DOC przed i po inkubacji w obecności bakterii heterotroficznych.



Rys.1. Podział DOC wg zdolności do biodegradacji [1]

Zasada procesu PICABIOL[®]

Firma PICA prowadziła przez szereg lat badania kontaktorów zasypywanych granulowanym węglem aktywnym i opracowała na tej bazie proces technologiczny PICABIOL[®], którego podstawowe zasady są następujące:

– Węgiel aktywny jest nośnikiem immobilizującym bakterie naturalnie zawarte w uzdatnianej wodzie. Struktura tak ukształtowanego złoża w sposób zasadniczy różni się od tzw. "biofilmu"

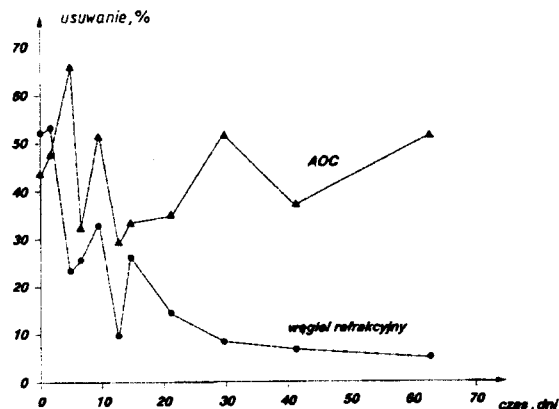
znanego z działania filtrów powolnych, gdyż biomasa rozłożona jest równomiernie w całej objętości złoża.

– W wodzie przeznaczonej do picia stężenie substancji mogących podlegać asymilacji jest bardzo małe. Dlatego ważna jest możliwość utrzymania odpowiednio aktywnego i licznego materiału biologicznego. Dla przykładu liczba bakterii oznaczonych na węglu aktywnym (gdzie istnieje struktura makroporów) jest około 3+4-krotnie większa niż na piasku. Wymiary makroporów (w tym przypadku 10+100 μm) są wraz z innymi parametrami (granulacja, chemiczne i elektryczne właściwości powierzchni) istotnym czynnikiem wpływającym na zasiedlanie węgla aktywnego przez bakterie.

– Bilans BDOC w wodzie przepływającej przez filtry węglowe jest następujący: część DOC dopływająca do reaktora biologicznego ulega biodegradacji; około 70 % przekształcane jest w CO_2 , a 30 % jest wykorzystywane do produkcji biomasy (nowych organizmów). Biomasa ta ulega następnie usunięciu podczas płukania węgla oraz jest źródłem pokarmu dla pierwotniaków (większość). Pierwotniaki również produkują CO_2 i są usuwane podczas płukania (większość).

– Musi być zachowana równowaga pomiędzy liczbą bakterii i pierwotniaków, regulowana w procesie płukania.

– Czas kontaktu jest istotnym parametrem w ocenie możliwości usuwania BDOC, np. dla zimnej wody ($< 5^\circ\text{C}$) musi być zachowany czas kontaktu około 15 minut. Rysunek 2 ilustruje rozruch reaktora opartego na filtrach węglowych dla stacji w pełnej skali. Dla czasu $t_0=0$ świeży węgiel aktywny nie był jeszcze zasiedlony przez bakterie.



Rys.2. Usuwanie AOC i węgla refrakcyjnego podczas pierwszych dwóch miesięcy pracy filtra węglowego

Jakość wody na wypływie z reaktora biologicznego zależy od właściwości adsorpcyjnych granulowanego węgla aktywnego oraz od intensywności procesów biologicznych prowadzących do usunięcia DOC. Po określonym, stosunkowo krótkim czasie adsorpcji, kiedy węgiel aktywny ulegnie częściowo wysyceniu, organiczny węgiel refrakcyjny usuwany jest w praktycznie stałym, niewielkim stopniu. W tym samym czasie następuje rozwój procesów biologicznych na filtrach węglowych, utrzymujących wysoką i stałą efektywność usuwania BDOC. Przy osiągnięciu pełnego zasiedlenia, co ma miejsce po około 60 dobach, efektywność biodegradacji węgla organicznego wynosi około 40 %. Jednym ze skutków takiej obróbki wody jest zmniejszenie zapotrzebowania na chlor w dezynfekcji końcowej o około 50 % i, co może ważniejsze, stężenie chloru jest bardziej stabilne w sieci, co umożliwi rezygnację z jej pośredniego dochlorowywania.

Istotne jest, że w trakcie eksploatacji zostaje zachowana zdolność reaktora biologicznego opartego na filtrach węglowych do adsorpcji mikrozanieczyszczeń przy równoległej pracy biologicznej. Jest to możliwe przez wiele lat, przy czym efektywność procesu oczyszczania maleje w miarę nasycania węgla. Pełna efektywność pracy reaktorów biologicznych jest możliwa przez około 2+8 lat i zależy od wielu czynników. Ozonowanie jako operacja poprzedzająca filtrację na węglu aktywnym zwiększa czas pomiędzy kolejnymi jego regeneracjami. Istotnym elementem procesu PICABIOL[®] jest sposób płukania filtru. Składają się na niego cztery kolejne etapy: zmniejszana jest wysokość wody na filtrze; włączane jest powietrze płuczające, woda i powietrze tłoczone są jednocześnie; wyłączane jest powietrze, a włączany jest przepływ wody; odprowadzany jest pierwszy filtrat (opcjonalnie).

Zastosowanie procesu PICABIOL[®] w SUW w Płocku

Stacja uzdatniania wody w Płocku, o wydajności nominalnej około 40 tys. m³/d, czerpie wodę z Wisły oraz z ujęć podziemnych. Realizowany obecnie przez MZWiK w Płocku pełny proces uzdatniania wody z Wisły obejmuje chlorowanie wstępne (okresowo), koagulację siarczanem glinu z dodatkiem krzemionki aktywowanej, filtrację na pospiesznych filtrach piaskowych i chlorowanie dezynfekcyjne. Obecny proces uzdatniania zasadniczo zapewnia oczyszczenie wody do wymaganego poziomu. Istotne trudności technologiczne pojawiają się jednak w okresie niskich temperatur wody, szczególnie gdy Wisła pokryta jest lodem, kiedy to wzrasta stężenie amoniaku nawet powyżej 1 gN/m³ i w klasycznej technologii nie jest on usuwany w zadowalającym stopniu. Zapotrzebowanie na chlor potrafi wzrosnąć w tym okresie nawet do 30 gCl₂/m³. Tak znaczne dawki chloru dla wody o dużej zawartości substancji organicznych powodują, że zawiera ona po procesie uzdatniania znaczne ilości chlorowęglowodorów, z których znaczna część jest szkodliwa dla zdrowia. Był to podstawowy powód, dla którego zdecydowano się na modernizację technologii uzdatniania wody.

Problem jakości wody był również wcześniej przedmiotem dwuletnich badań przeprowadzonych na stacji pilotowej przez Instytut Gospodarki Przemysłowej i Komunalnej Oddział w Poznaniu w latach 1988+1989. Technologia zaproponowana i sprawdzona w skali pilotowej, obejmująca wprowadzenie ozonowania wstępnego, ozonowania pośredniego i filtracji przez złożo granulowanego węgla aktywnego, zapewniała wyraźną poprawę właściwości organoleptycznych wody, zadowalające obniżenie

absorbancji w UV, ChZT, zawartości fenoli, substancji powierzchniowo czynnych, THM-ów, oraz WWA. Nie uzyskano jednak zadowalających efektów oczyszczania wody dla niskich temperatur (<8 °C), w części przypadków przy usuwaniu węgla organicznego.

Koncepcja badań rozpoczętych przez ELIMP w 1992 r. zakładała podobne do wyżej opisanych rozwiązania technologiczne, proponując jednak aby jako ozonowanie pośrednie i filtrację przez węgiel zastosować proces biologiczny PICABIOL[®] połączony ze stosowaniem specjalnego gatunku węgla, który zapewni wysoką efektywność biologiczną złoża nawet przy niskich temperaturach, co w sumie powinno rozwiązać problem dużych zawartości amoniaku w okresie zimowym przy zagwarantowaniu długotrwałej (5+8 lat) eksploatacji węgla aktywnego bez konieczności jego termicznej regeneracji. Dodatkowym, bardzo istotnym rozszerzeniem w stosunku do badań IGPIK, było dokładne odwzorowanie pełnego procesu w skali pilotowej. Stacja pilotowa zasilana jest wodą surową pobieraną z ujęcia brzegowego, a w niedalekiej przyszłości z ujęcia infiltracyjnego.

Cel badań

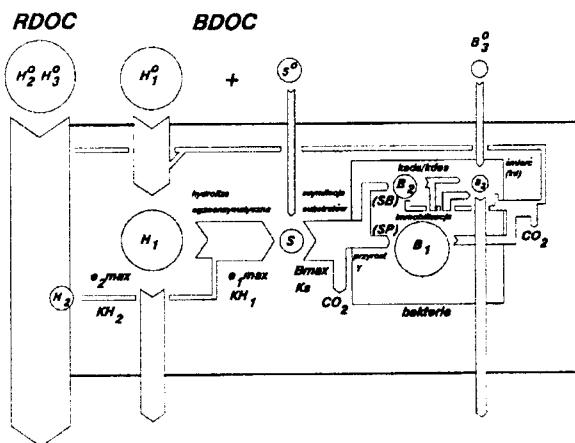
Założono konieczność weryfikacji (dla wody z Wisły) danych zawartych w Process Book [2], przekazanych firmie ELIMP w ramach licencji przez firmę PICA, w zakresie potwierdzenia w okresie dwuletnim, że realizacja procesu PICABIOL[®] gwarantuje wymaganą jakość wody uzdatnionej, a także w zakresie określenia optymalnych parametrów procesów ozonowania w aspekcie usuwania węgla organicznego, prekursorów THM-ów, amoniaku i mikrozanieczyszczeń (fenole, WWA, pestycydy, środki powierzchniowo czynne i in.). Ponadto badania miały na celu:

- sprawdzenie możliwości przenoszenia danych otrzymanych z firmy PICA, dotyczących parametrów pracy biologicznie czynnych węgla aktywnych w warunkach SUW w Płocku, co pozwoli na ocenę uniwersalności technologii i możliwości jej szerszego zastosowania w Polsce.
- opanowanie aparatu pojęciowego, otrzymanego w ramach licencji, umożliwiającego pełne porównanie wyników otrzymanych we Francji i w SUW w Płocku,
- określenie stopnia zużycia węgla aktywnego w trakcie jego eksploatacji i prognozowanie czasu, po którym zajdzie konieczność jego regeneracji,
- określenie spadku zapotrzebowania na chlor,
- określenie stopnia biostabilności wody,
- przeprowadzenie ilościowych i jakościowych badań biomasy immobilizowanej na węglu aktywnym.

Nadrzędnym celem badań była identyfikacja modelu CHABROL (m.in. we współpracy z firmą PICA), którego schemat przedstawiono na rysunku 3 [1].

Model ten pozwoli na symulacyjne przesłedzenie zjawisk w kontaktorze biologicznym i lepsze zrozumienie mechanizmu usuwania zanieczyszczeń. Ponadto przewiduje się sprawdzenie możliwości usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń z wody, które nie są jeszcze limitowane w Polsce, lecz są już w wytycznych WHO, jak np. bromiany, THM-y z zawartością bromu i chlorowane acetokwasy. Przewiduje się także udoskonalenie środków technicznych stosowanych do realizacji technologii oczyszczania wody, zwiększających jej efektywność.

Przedstawione zamierzenia dotyczą całości pracy; poniżej omówiono jedynie wstępne wyniki badań.



Rys.3. Diagram modelu CHABROL [1]

Koncepcja stacji pilotowej

Do realizacji powyższych zamierzeń postanowiono wybudować stację pilotową, która mogłaby posłużyć do długotrwałych badań. Koncepcja została opracowana tak, aby umożliwić prowadzenie doświadczeń w stosunkowo szerokim zakresie zmian podstawowych parametrów technologicznych. Przyjęto, że szczególny nacisk zostanie położony na badanie współpracy procesu ozonowania z filtracją na węglu aktywnym. Proces uzdatniania składa się z następujących operacji jednostkowych: ozonowanie wstępne, koagulacja, filtracja na filtrze piaskowym, ozonowanie pośrednie oraz filtracja przez złożo węgla aktywnego. Projektowana wydajność stacji wynosi 1 m³/h. Wielkość ta zapewnia z jednej strony możliwość prowadzenia badań technologicznych w stosunkowo szerokim zakresie, z drugiej zaś minimalizuje koszty inwestycyjne i eksploatacyjne przedsięwzięcia. Przepływ wody przez poszczególne urządzenia stacji odbywa się grawitacyjnie. Stacja zasilana jest wodą w sposób gwarantujący stałe ciśnienie.

Ozonownie wstępne

Ozonowanie prowadzone jest w kolumnach wykonanych z twardego PCW o wysokości minimum 4 m, w których woda kontaktuje się z ozonem w sposób przeciwapływowy; faza gazowa rozpraszana jest przy użyciu spieków ceramicznych, a powietrze z niewielką zawartością nieprzereagowanego ozonu kierowane jest następnie do katalitycznego destruktoru ozonu.

Koagulacja

Koagulacja prowadzona jest siarczanem glinu w zakresie dawek 40+100 gAl₂(SO₄)₃·18H₂O/m³. Koagulant dawkowany jest bezpośrednio do rurociągu pompą dozującą ze zbiornika. Woda z dodatkiem koagulantu przepływa przez mieszacz statyczny do komory flokulacji (komora wirowa o czasie przetrzymania 10 min). Z komory flokulacji woda przepływa do klarownika.

Filtr piaskowy

Filtracja prowadzona jest w dwóch połączonych równolegle filtrach piaskowych wykonanych z rur PCW o średnicy 315 mm. Prędkość filtracji wynosi 7,5 m/h.

Ozonowanie pośrednie

Węzeł ozonowania pośredniego zrealizowany jest w sposób identyczny jak ozonowanie wstępne, tj. przy pomocy kolumn gwarantujących czas kontaktu 3 oraz 7 i 15 min. Dawka ozonu wynosi od 1,5 do 4,5 gO₃/m³.

Filtr węglowy

Konstrukcja filtra węglowego jest zbliżona do konstrukcji filtrów piaskowych. Kolumna zasypana jest węglem PICABIOL[®] do wysokości 2,5 m. Prędkość filtracji wynosi 15 m/h.

Stacja wytwarzania ozonu

W skład stacji wytwarzania ozonu wchodzi: sprężarka bezolejowa, wysokociśnieniowy osuszacz powietrza oraz ozonator IM-POZ-10.

Metodyka i zakres badań

Dla rozpoczęcia właściwych badań konieczne było wyhodowanie aktywnego złoża biologicznego na filtrze z granulowanym węglem aktywnym. Ze względu na okres zimowy, w którym przystąpiono do badań, na początku wodę dogrzewano tak, aby skrócić czas rozruchu. Trwało to około trzech miesięcy. Dalsze badania podzielono na dwa nurty:

Pierwszy – badania systematyczne – polegał na przyjęciu bazowych parametrów technologicznych (wielkości ustalone w oparciu o badania własne i informacje uzyskane z firmy PICA) i sprawdzeniu, czy dla tak przyjętego procesu jakość wody zawsze odpowiada wymaganiom oraz jaki jest stopień usuwania zanieczyszczeń w zależności od jakości wody surowej. Badania te realizowane są od początku uruchomienia stacji, tj. od grudnia 1991 r. do dziś.

Drugi – badania rozszerzone – obejmuje optymalizację procesu, w tym w szczególności określenie procedur technologicznych i analitycznych stosowanych w badaniach; dobór wskaźników jakościowych pozwalających w sposób adekwatny opisywać procesy, szczególnie biologicznie, zachodzące w stacji; określenie dawek i wymaganych czasów kontaktu w zależności od jakości wody surowej; identyfikację i określenie intensywności procesów technologicznych zachodzących w stacji w zależności od parametrów procesowych.

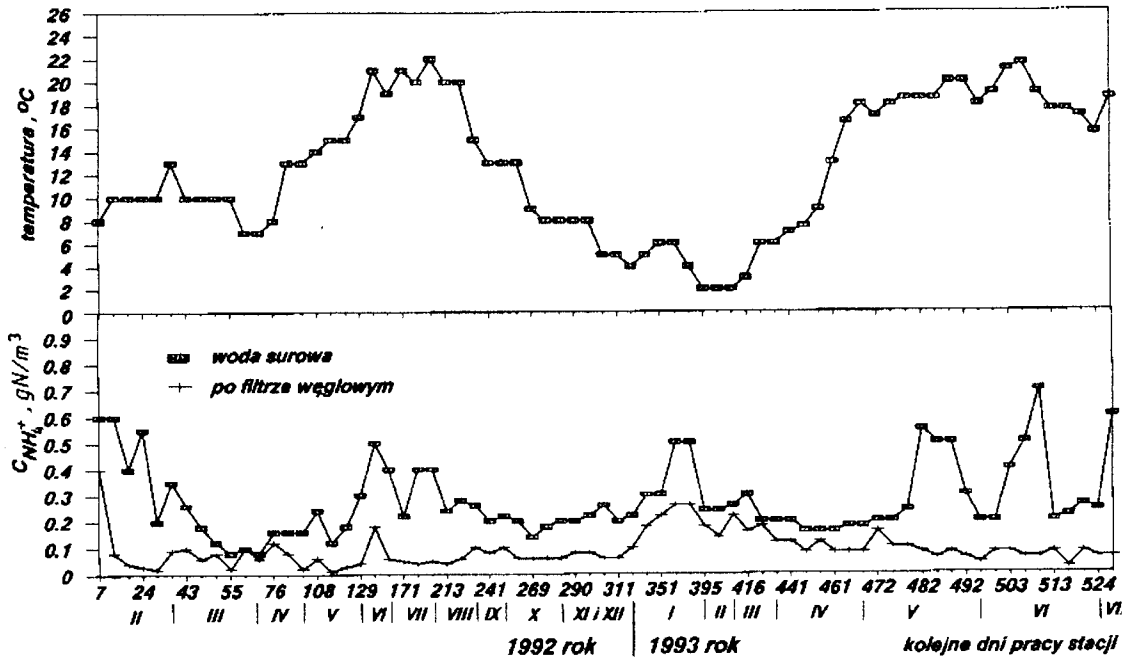
W artykule zamieszczono wyniki badań z dwóch sesji pomiarowych, prowadzonych w sierpniu 1992 r. oraz w maju–czerwcu 1993 r. Próbkę wody do analiz pobierano średnio raz w tygodniu. Oznaczenia wykonywano zgodnie z PN oraz wg metodyk firmy HACH za pomocą przewodzonego spektrofotometru. Analizy mikrozanieczyszczeń wykonywano stosując HPLC bądź GC.

Wyniki badań systematycznych

W toku półtorarocznych badań stwierdzono, że w sensie technicznym stacja pilotowa zapewniła należyłą sprawność działania w całym okresie badawczym oraz wykazano, że jakość wody uzdatnionej w jednym z limitowanych parametrów, w zakresie przeprowadzonych badań, nie odbiegała od wymagań Rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 4 maja 1990 r.

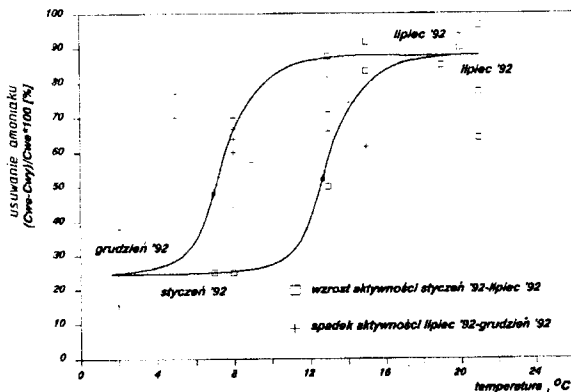
Usuwanie amoniaku

N rysunku 4 przedstawiono przebieg usuwania amoniaku w całym dotychczasowym okresie eksploatacyjnym stacji pilotowej.



Rys. 4. Usuwanie amoniaku w całym okresie eksploatacji stacji pilotowej

W dotychczasowym okresie eksploatacyjnym, tj. w czasie ponad 500 dób, niezależnie od stężenia wejściowego amoniaku, jego stężenie w filtracji nie było nigdy wyższe niż $0,26 \text{ gN/m}^3$, a przeważnie (w ok. 80 % czasu) było mniejsze niż $0,1 \text{ gN/m}^3$. Usuwanie amoniaku na filtrach piaskowych dla stosowanych w stacji warunków procesowych zachodziło tylko w okresie wysokich temperatur wody, tj. $15 \text{ }^\circ\text{C}$, natomiast dla temperatur niższych prawie całkowicie zanikło. Zjawisko to obserwowano tylko w lecie 1992 r., natomiast nie powtórzyło się ono dla wysokich temperatur wody w 1993 r. Brak usuwania amoniaku na filtrach piaskowych w okresie wysokich temperatur 1993 r. można wytłumaczyć intensywniejszym procesem płukania za pomocą sprężonego powietrza, jaki wprowadzono od października 1992 r.



Rys. 5. Wpływ temperatury na usuwanie amoniaku w cyklu rocznym (histereza aktywności biologicznej)

Usuwanie amoniaku na złożu węgla aktywnego zachodziło w całym zakresie temperatur wody, w tym dla temperatur skrajnie niskich, tj. około $2 \text{ }^\circ\text{C}$, utrzymujących się przez dłuższy czas. Wyraźny spadek aktywności węgla aktywnego, mie-

rzony stopniem usuwania amoniaku, zauważono dopiero w temperaturach poniżej $8 \text{ }^\circ\text{C}$ w sezonie jesienno-zimowym, a jej ponowny wzrost w sezonie wiosenno-letnim, przy temperaturze powyżej $14 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zjawisko "histerezy aktywności biologicznej", które ilustruje rysunek 5, można łatwo wytłumaczyć powolnym zmniejszaniem aktywności (wynikającym np. ze spadku populacji mikroorganizmów zasiedlających węgiel aktywny lub ze zmiany ich składu gatunkowego) dobrze wpracowanego złoża w miarę coraz mniej sprzyjających warunków dla procesów biologicznych i jej ponownego wzrostu po poprawieniu się tych warunków. Pełne potwierdzenie i wytłumaczenie tego zjawiska mogą dać dopiero pomiary zawartości biomasy immobilizowanej na węglu aktywnym. Badania w tym zakresie będą prowadzone w najbliższym czasie.

Stwierdzono, że dla wyższych stężeń amoniaku stopień jego usuwania na biologicznie czynnym węglu aktywnym jest większy. Wstępna ocena sugeruje, że istnieje minimalny poziom stężenia amoniaku na wejściu do filtra węglowego, który można nazwać punktem limitującym efektywność jego usuwania. Problem ten wymaga dalszych badań z uwzględnieniem dynamiki złoża, bezpośrednich pomiarów zawartości biomasy, w tym mikroorganizmów usuwających amoniak oraz podjęcia prób wyjaśnienia mechanizmu jego usuwania.

Usuwanie węgla organicznego

Na rysunku 6 przedstawiono usuwanie ogólnego węgla organicznego na filtrach piaskowym i węglowym w całym okresie eksploatacyjnym. Należy podkreślić, że ogólny poziom węgla organicznego w wodach Wisły jest bardzo wysoki i wynosi około

10+24 gC/m³. Jego usuwanie w procesach koagulacji i filtracji pozwala obniżyć stężenie DOC na wejściu do filtru węglowego do około 6+12 gC/m³. Jest to 4+6 razy więcej niż np. w wodociągu Choisy-le-Roi, który stosuje proces PICABIOL® [2].

Stwierdzono, że węgiel organiczny był usuwany w procesach ozonowania wstępnego, koagulacji, filtracji przez piasek oraz filtracji przez węgiel aktywny, nie był natomiast usuwany podczas ozonowania pośredniego. Najwyższy stopień usunięcia węgla organicznego występował w procesach koagulacji i filtracji przez filtr węglowy. Należy zwrócić uwagę, że węgiel organiczny usuwany na filtrach węglowych, w przypadku stacji uzdatniania wody o klasycznym procesie technologicznym (bez kolumn węglowych) byłby podawany do sieci, przyczyniając się do pogorszenia biostabilności wody [2]. W całym okresie badawczym węgiel organiczny był usuwany w stacji średnio w 45 %. Porównując usuwanie DOC dla analogicznych okresów w roku 1992 i 1993, nie zauważono istotnych różnic w efektywności usuwania DOC po około roku pracy filtru węglowego, co dobrze koreluje z danymi o długotrwałym efektywnym usuwaniu DOC na biologicznie czynnym węglu aktywnym [3].

Stopień wykorzystania węgla aktywnego

W toku badań pobierano próbki węgla aktywnego zgodnie z metodyką firmy PICA [2] przez króćce do pobierania próbek fazy stałej. Jako podstawowy wskaźnik określający stopień wykorzystania węgla aktywnego przyjęto indeks CCl₄. Pojemność sorpcyjna węgla aktywnego po pierwszym niewielkim spadku, praktycznie w okresie półtora roku pracy ustabilizowała się. Za pracą [2] przyjęto minimalną akceptowalną wartość indeksu CCl₄ na poziomie 60 %. Jeśli zaobserwowane tempo spadku aktywności sorpcyjnej nie ulegnie w czasie zasadniczym zmianom (a nie na to nie wskazuje), to prawdopodobieństwo, że węgiel aktywny w filtrach prowadzonych według procesu PICABIOL® może pracować przez wiele lat w SUW w Płocku, jest bardzo duże. Jest to rezultat w pełni potwierdzający dane otrzymane od firmy PICA oraz wyniki pracy wodociągu Choisy-le-Roi [2].

Wyniki badań rozszerzonych

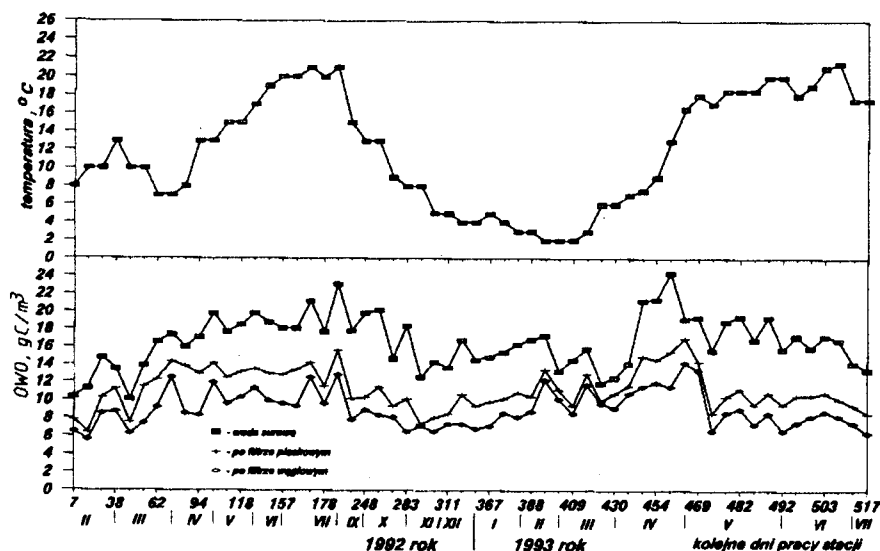
Na tym etapie wykorzystano wyniki badań systematycznych koncentrując się na określeniu najważniejszych – z punktu widzenia użytkownika – parametrach wody, warunkujących jej jakość w aspekcie obowiązujących przepisów sanitarnych. Ponadto podjęto próbę określenia mechanizmów usuwania niektórych wybranych zanieczyszczeń oraz bliższej identyfikacji istotnych parametrów najlepiej opisujących procesy uzdatniania realizowane w stacji pilotowej.

Przed przystąpieniem do badań określono dynamikę stacji, tak aby można było określić czas, po jakim stacja, po zmianie któregoś z parametrów, osiągnie stan ustalony. Za stan ustalony przyjęto stabilność parametrów wynikającą z hydrauliki stacji. Badania prowadzono zadając impuls jednostkowy na wejściu wody do stacji i mierząc w czasie zmiany poziomu testera w różnych punktach stacji. Stwierdzono, że czas po jakim poziom testera na wejściu i wyjściu ze stacji jest taki sam wynosił około 10 h. Przyjęto, że minimalny czas dochodzenia stacji do stanu ustalonego po zmianie parametrów wynosi 24 h. Założono następującą częstotliwość badań analitycznych: pobór próbek kontrolnych (badanie wybranych parametrów) w 24 h po zmianie parametrów oraz pobór próbek dla stanu ustalonego i ich analiza w pełnym zaplanowanym zakresie parametrów po 48 h (lub po 72 h). Parametry procesu były następujące:

– ozonowanie wstępne: dawka 0,6+2,8 gO₃/m³, czas kontaktu 2 i 8 min,

– ozonowanie pośrednie: dawka 0,6+5,0 gO₃/m³, czas kontaktu 7 i 14 min.

Przed omówieniem wyników należy zwrócić uwagę na nietypowe, jak do tej pory, warunki klimatyczne panujące w Polsce w okresie czerwiec-sierpień w 1992 r. Praktyczny brak opadów oraz wysokie temperatury (w dzień ok. 35 °C, w nocy ok. 20 °C) spowodowały, że poziom wody w Wiśle był rekordowo niski, a stężenia niektórych zanieczyszczeń (szczególnie związków organicznych) należały do najwyższych z notowanych.



Rys.6. Zmiany stężenia OWO w całym okresie eksploatacji stacji pilotowej

Jakość wody surowej

Stężenie amoniaku zmieniało się w granicach od 0,2 do 0,4 gN/m³ i odpowiadało średniej wieloletniej dla tego okresu. Maksymalna zmiana stężenia w okresie pomiędzy poborem próbek (24 h) wyniosła około 40 %. ChZT zmieniało się w zakresie od 36 do 64 gO₂/m³, a więc osiągało wartości maksymalne w stosunku do średniej wieloletniej dla ujęcia Podolszyce. Maksymalna zmiana wartości tego parametru w okresie pomiędzy poborem próbek wyniosła około 60 %. Stężenie siarczanów zmieniało się od 78 do 127 gSO₄²⁻/m³, a maksymalna dobową zmianę stężenia wnosila około 50 %. Stężenie tlenu zmieniało się w zakresie od 1,4 do 6,7 gO₂/m³, przy maksymalnej dobowej zmianie około 150 %. Stężenie tlenu w wodzie wiślanej było skrajnie niskie w niektórych dniach i wykazywało bardzo dużą amplitudę zmian.

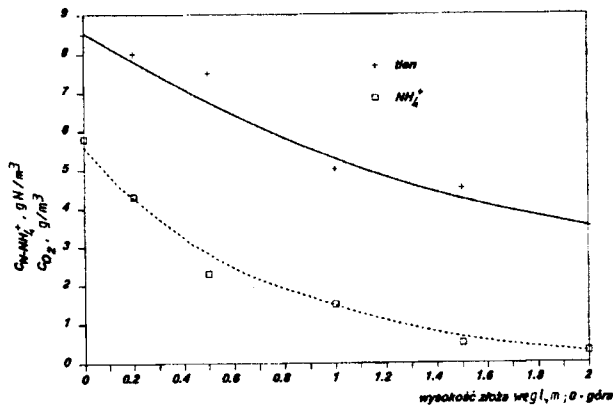
Należy zwrócić uwagę, że najwyższe wartości oraz maksymalne zmiany przedstawionych parametrów nie korelują ze sobą, tzn. parametry te zmieniają się w zasadzie niezależnie od siebie. Stała czasowa zmian najprawdopodobniej w niektórych przypadkach była mniejsza niż 24 h i była porównywalna ze stałą czasową stacji. W tej sytuacji nie można mówić o pracy stacji w warunkach ustalonych. Należy brać to pod uwagę przy interpretacji wyników badań.

Usuwanie amoniaku

Na podstawie danych z badań przeprowadzonych w sierpniu 1992 r. postanowiono oszacować ilość zużywanego tlenu na utlenienie amoniaku na filtrze piaskowym. Zarówno uzyskany liniowy charakter korelacji, jak i jej wysoki współczynnik ($r=0,94$) świadczą o wysokim priorytecie reakcji biologicznego utleniania amoniaku w stosunku do innych biologicznie i chemicznie utlenianych zanieczyszczeń. Współczynnik nachylenia krzywej obliczony metodą najmniejszych kwadratów wynosił 10,68 co oznacza, że około 30 % tlenu zużywane jest na utlenianie amoniaku, reszta zaś na reakcje konkurencyjne. W przebadanym zakresie nie stwierdzono zależności efektywności procesu od czasów kontaktu stosowanych w ozonowaniu wstępnym i pośrednim.

Uzyskanie podobnej korelacji nie było możliwe w tym samym czasie dla węgla aktywnego, gdyż prawie cały amoniak usuwany był na filtrze piaskowym. Jednakże przeprowadzone w czerwcu 1993 r. badania, przy braku usuwania azotu amonowego na filtrze piaskowym dla analogicznej temperatury wody wykazały, że zużycie tlenu na utlenienie amoniaku na filtrze węglowym wyniosło 9 gO₂/gN. Świadczy to o podobnym mechanizmie usuwania amoniaku i jego wysokiej preferencji do biodegradacji. Rysunek 7 przedstawia rozkład stężenia amoniaku wzdłuż wysokości filtru węglowego. Stężenie azotanów na wejściu do filtru wynosiło 0,4, a na wyjściu 0,9 gN/m³.

Badania te wykazały, że amoniak usuwany jest na całej wysokości złoża węglowego, co świadczy o zasadniczo odmiennym rozkładzie materiału biologicznego immobilizowanego na węglu aktywnym w stosunku do złóż filtrów powolnych. Warstwa biologicznie czynna nie tworzy się tylko w górnej części filtru, jak to ma miejsce w filtrach powolnych, lecz rozłożona jest w nim równomiernie, co jest zgodne z danymi zawartymi w pracy [2]. Ponadto wykazano, że w badanym przypadku występuje ewidentna nityfikacja, gdyż ilość amoniaku zanikającego na filtrze węglowym prawie dokładnie odpowiada przyrostowi stężenia azotanów.



Rys. 7. Zmiany stężenia amoniaku i tlenu rozpuszczonego w funkcji wysokości złoża węgla aktywnego

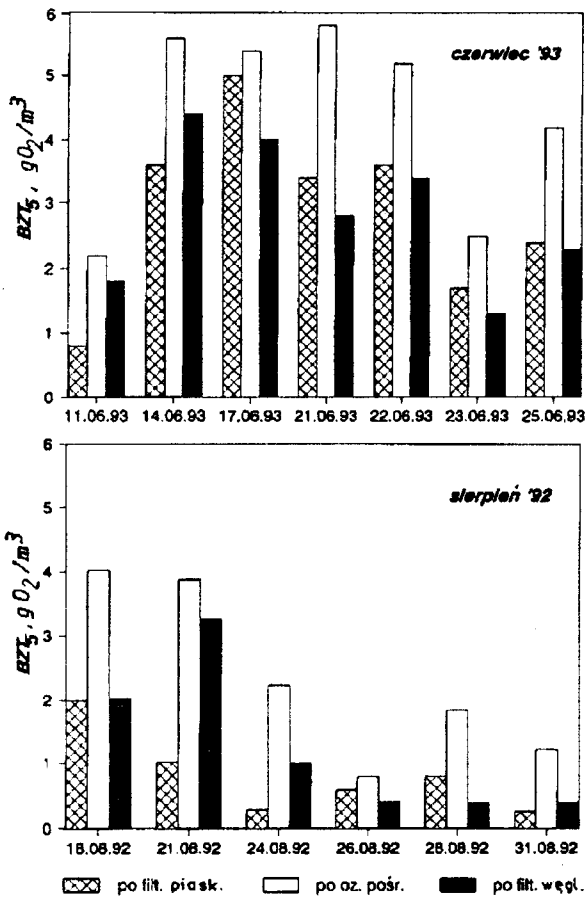
Dla potwierdzenia odmienności struktury badanego złoża węglowego w stosunku do filtrów powolnych, tzn. bezpośredniego zasiedlenia mikroorganizmów w makroporach węgla aktywnego, przeprowadzono doświadczenie polegające na pomiarze efektywności usuwania amoniaku przed i po płukaniu filtru. Pobór próbek po płukaniu przeprowadzono po 2 h, tak aby w sensie hydraulicznym osiągnąć stan ustalony. Stwierdzony spadek aktywności w usuwaniu amoniaku wynosił około 8 %, co odpowiada ściśle danym otrzymanym z firmy PICA [2]. Potwierdza to pośrednio zasadniczo odmienną strukturę i zachowanie materiału biologicznego immobilizowanego na węglu aktywnym w stosunku do osadzonego na piasku w filtrach powolnych. Dla pełniejszego wyjaśnienia tego problemu konieczne są jednak dalsze badania, w tym określenie liczby mikroorganizmów tworzących złożę biologiczne.

Zmiany BZT₅

Na rysunku 8 przedstawiono dwa typowe diagramy zmiany BZT₅ po poszczególnych procesach jednostkowych. Wynika z nich, że w procesie filtracji przez piasek następuje wyraźne zmniejszenie BZT₅, zaś po ozonowaniu pośrednim następuje wyraźny wzrost BZT₅ (nawet o ponad 100 %), natomiast po filtrze węglowym występuje ponowne wyraźne jego obniżenie. Zmiana wartości BZT₅ na filtrach piaskowych może wiązać się z czysto mechanicznym usunięciem zawiesin; trudno więc bez dodatkowych badań rozstrzygnąć o tym, czy filtry te usuwają związki organiczne bądź zmieniają ich strukturę na drodze biologicznej, czy też nie. Niewątpliwie za to taka zmiana następuje po ozonowaniu pośrednim i filtrze węglowym.

Zmiany ChZT

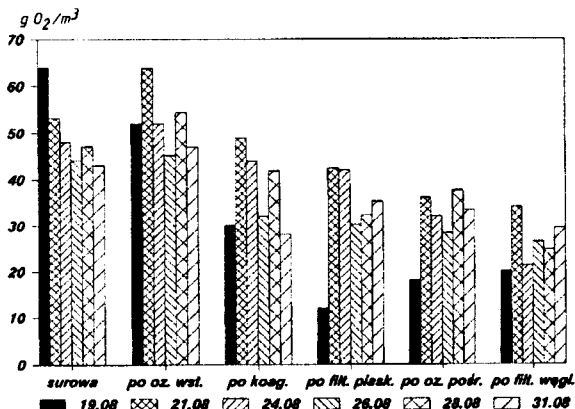
Na rysunku 9 przedstawiono zbiorczy przebieg zmian ChZT po poszczególnych stopniach uzdatniania wody. Charakterystyczne jest występowanie znacznych różnic w przebiegu diagramów dla poszczególnych dni (z wyłączeniem ozonowania wstępnego), a uzyskana końcowa wartość ChZT zawiera się w bardzo szerokim przedziale od 20 do 35 gO₂/m³, bez wyraźnego związku z wartością ChZT wody surowej. Pozwała to wysunąć przypuszczenie, że wartości ChZT nie mają prostego, bezpośredniego związku z ilością usuwanych zanieczyszczeń, a raczej charakteryzują pewien stan chemiczny substancji organicznych w wodzie niż rzeczywiste ich usunięcie.



Rys.8. Zmiany BZT₅ po poszczególnych procesach jednostkowych

Zmiany BDOC

Badania wykazały, że ozonowanie w każdym wypadku zwiększa ilość BDOC w stosunku do strumienia wejściowego, co bardzo dobrze koreluje z oznaczeniami BZT₅ (rys.8), oraz że węgiel aktywny usuwa w znacznym stopniu BDOC. Procentowe usunię-



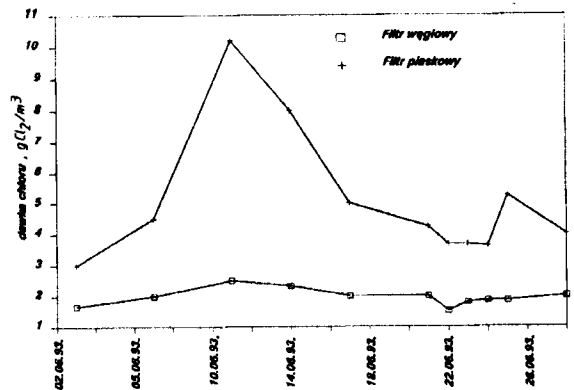
Rys.9. Zmiany ChZT po poszczególnych procesach jednostkowych

cie BDOC było zbliżone do efektów uzyskiwanych na wodociągu Choisy-le-Roi [2]. Usunięcie około 40 % węgla biodegradowalnego (w stosunku do BDOC po filtracji przez piasek) w istotny sposób powinno poprawić biostabilność wody w sieci i wyraźnie zmniejszyć jej zapotrzebowanie na chlor.

Zapotrzebowanie na chlor

Stwierdzono, że mniejsze zapotrzebowanie na chlor w przypadku wody po filtrze piaskowym w dużej stacji w stosunku do stacji pilotowej wynika z innego obciążenia stacji. W stacji pilotowej filtracja przebiega zgodnie z wielkościami projektowymi, tj. przy prędkości około 7,5 m/h dla filtrów piaskowych, zaś w dużej stacji, ze względu na zdecydowany spadek zużycia wody (wynikający z instalowania wodomierzy u odbiorców) prędkość filtracji wynosi obecnie około 3 m/h. W znacznie korzystniejszych warunkach pracowała też koagulacja w dużej stacji. Biorąc pod uwagę powyższe uwarunkowania można stwierdzić, że filtracja przez węgiel aktywny w znaczący sposób zmniejsza zapotrzebowanie na chlor, oraz że ozonowanie pośrednie (dla dużych dawek) może powodować wzrost tego zapotrzebowania.

Na rysunku 10 naniesiono dawkę chloru konieczną dla uzyskania stężenia chloru użytecznego równego 0,5 gCl₂/m³ po 2 h kontaktu dla wody w stacji pilotowej po procesach filtracji przez filtry piaskowe i węglowe, w różnych dniach. Z analizy rezultatów badań wynika, że zapotrzebowanie na chlor dla uzyskania stężenia 0,5 gCl₂/m³ po 2 h nie przekraczało 2,5 gCl₂/m³, a dla



Rys.10. Zmiany zapotrzebowania na chlor w czasie (przy założonym stężeniu pozostałego chloru użytecznego po 2 h równym 0,5 gCl₂/m³)

24 h – 5 gCl₂/m³. Stwierdzono ponadto, że filtracja na węgiel aktywnym zmniejsza średnio dwukrotnie zapotrzebowanie na chlor w stosunku do zapotrzebowania po filtracji przez złożo piaskowe. Wyniki te są bardzo zbliżone do podanych w pracy [3]. Zmniejszenie zapotrzebowania na chlor koreluje z ilością usuniętego BDOC. Istotne jest, że osiągnięto też wydłużenie czasu w jakim chlor zanika w wodzie. Obydwa te czynniki, tj. znaczące usunięcie BDOC (w tym najprawdopodobniej AOC, najbardziej jego reaktywnej części) oraz stabilność wolnego chloru w wodzie, w zdecydowany sposób powinny poprawić biostabilność wody w sieci, a tym samym jej jakość.

Tworzenie THM-ów

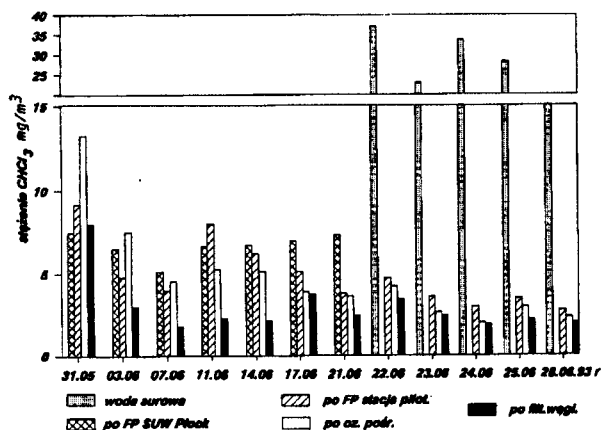
W tabeli 1 zilustrowano tworzenie THM-ów w poszczególnych procesach jednostkowych w stacji pilotowej. Stwierdzono, że sto-

sowane procesy jednostkowe w stacji (przed chlorowaniem dezynfekcyjnym) praktycznie nie powodują powstawania THM-ów.

Na rysunku 11 przedstawiono zmiany zawartości chloroformu w wodzie dla stężenia chloru użytecznego równego $0,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ po czasie 2 h. Uzyskane wartości stężeń CHCl_3 są znacznie poniżej stężenia limitowanego, tj. $30 \text{ mg}/\text{m}^3$. Ponadto stwierdzono, że w każdym wypadku stężenie chloroformu było mniejsze po filtrze węglowym od jego stężenia po filtrze piaskowym, w niektórych przypadkach nawet o 50 %, oraz że stosowanie chlorowania wstępnego w sposób znaczący zwiększa stężenie chloroformu.

Tabela 1. Powstawanie THM-ów w procesach jednostkowych oczyszczania wody

Próba	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	Suma THM
Woda surowa	nw.	0,1	nw.	nw.	0,1
Po filtrach piaskowych	n.w.	śl.	nw.	nw.	śl.
Po filtrze węglowym	0,1	0,6	0,4	nw.	1,1



Rys. 11. Zawartość chloroformu w wodzie po 2-godzinny czas kontaktu dla stężenia pozostałego chloru użytecznego równego $0,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$

Wnioski

1. Opierając się na wynikach półtorarocznych badań procesu PICABIOL[®] w SUW w Płocku stwierdzono, że w całym okresie badawczym jakość wody uzdatnionej spełniała wymagania Rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 4 maja 1990 r.

2. Wykazano, że amoniak usuwany był głównie podczas filtracji na granulowanym węglu aktywnym w całym okresie eksploatacyjnym, w tym również w skrajnie niskich temperaturach

sięgających 2°C , utrzymujących się przez dłuższy czas. W oparciu o wyniki usuwania amoniaku zidentyfikowano zjawisko "histerezy aktywności biologicznej", którego istota najprawdopodobniej wynika z dynamiki materiału biologicznego zasiedlającego węgiel aktywny.

3. Efektywność usuwania DOC na filtrze węglowym dla analogicznych warunków w odstępie roku była zbliżona. Sugeruje to na inny niż sorpcyjny mechanizm usuwania DOC.

4. Bezpośrednie pomiary stopnia wyczerpania zdolności sorpcyjnej węgla aktywnego, mierzone jako indeks CCl_4 , wskazują na praktyczną stabilizację tej wielkości w ciągu 1,5 roku eksploatacji na poziomie około 82 %. Stwarza to w pełni uzasadnione nadzieje, że węgiel aktywny eksploatowany zgodnie z procesem PICABIOL[®] będzie mógł pracować przez kilka lat do czasu pierwszej regeneracji.

5. Pomiar stężenia BDOC, najbardziej adekwatnego parametru przy ocenie procesów uzdatniania wody opartych o technologie biologiczne wykazał, że następuje jego około 60 % usuwanie w stosunku do stężenia na wejściu do biologicznie czynnego filtru węglowego.

6. Stwierdzono około dwukrotne obniżenie zapotrzebowania na chlor po procesie filtracji przez węgiel aktywny, w stosunku do wody po filtrach piaskowych. Niezbędne dawki chloru dla uzyskania stężenia chloru użytecznego po 2 h na poziomie $0,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ wynosiły nie więcej niż $2,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$.

7. Znaczące usunięcie BDOC oraz obniżenie zapotrzebowania na chlor w istotny sposób zwiększy biostabilność wody uzdatnionej, zabezpieczając ją przed pogorszeniem w sieci takich parametrów jak smak i zapach, co powinno być wyraźnie odczuwalne przez konsumentów.

8. Stwierdzono, że procesy uzdatniania wody w stacji (przed chlorowaniem) praktycznie nie prowadzą do powstawania THM-ów. Na podstawie zebranych wyników stwierdzono, że stężenie chloroformu było po chlorowaniu zawsze znacznie mniejsze niż $30 \text{ mg}/\text{m}^3$. Filtracja na węglu aktywnym zawsze obniżała ilość powstającego chloroformu po chlorowaniu, w niektórych przypadkach nawet o 50 %.

Praca została wykonana przy pomocy finansowej Komitetu Badań Naukowych.

LITERATURA

1. G. BITLLEN et al.: Functioning of biological filters used in drinking water treatment. The Chabrol model. J. Water SRT-Aqua, 1992, Vol. 41, No. 4.
2. Process Book. Materiały firmy PICA (praca nie publikowana).
3. N. MERLET et al.: Removal of organic matter in BAC filters: The link between BDOC and chlorine demand. Proc. "Water Quality Technology Conference", AWWA, Orlando 1991.

PILOT-SCALE INVESTIGATIONS OF THE PICABIOL PROCESS[®] AT THE WATER TREATMENT PLANT OF PŁOCK

Discussed are the results from 18-month pilot-scale tests which aimed at adapting the PICABIOL PROCESS[®] to the treatment of the Vistula water at the Water Treatment Plant of Plock. It was found that ammonia removal occurred predominantly via filtration on GAC, even if water

temperature remained low for an extended period. Filtration on GAC yielded an approximately 60-percent removal of BDOC, reducing simultaneously the chlorine demand by 50 %, and abating the potentiality for THM formation.