

Małgorzata Wolska

**Usuwanie substancji biogenych
w technologii oczyszczania wody
przeznaczonej do spożycia przez ludzi**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej

Małgorzata Wolska

**Usuwanie substancji biogennych
w technologii oczyszczania wody
przeznaczonej do spożycia przez ludzi**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2015

Recenzenci
Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ
Krystyna KONIECZNY

Opracowanie redakcyjne i korekta
Hanna JUREK

Projekt okładki
Marcin ZAWADZKI

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2015

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
e-mail: oficwyd@pwr.edu.pl
zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-895-2

Druk i oprawa: EXPOL, P. Rybiński, J. Dąbek, sp.j., ul. Brzeska 4, 87-800 Włocławek
tel. 54 232 37 23, e-mail: sekretariat@expol.home.pl

Spis treści

Wykaz oznaczeń	5
1. Wprowadzenie	7
2. Skutki obecności substancji biogenych w wodzie i metody ich usuwania	9
3. Metodyka badań	19
3.1. Charakterystyka technologii oczyszczania wody w analizowanych zakładach oczyszczania wody	21
3.2. Sposób realizacji badań w skali laboratoryjnej	26
4. Charakterystyka pobieranych wód	29
5. Zmiany zawartości organicznych substratów pokarmowych podczas oczyszczania wody	37
5.1. Usuwanie biodegradowalnych substancji organicznych w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody	37
5.2. Skuteczność jednostkowych procesów oczyszczania wody wspomagających usuwanie organicznych substratów pokarmowych	43
5.2.1. Skuteczność procesu mikrocedzenia	43
5.2.2. Eliminacja organicznych substratów pokarmowych w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEEX®	44
5.2.3. Zmiana zawartości biodegradowalnych substancji organicznych w procesie utleniania pośredniego	48
5.2.4. Skuteczność filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA w usuwaniu substancji biodegradowalnych	50
5.2.5. Ocena wpływu promieniowania UV na zawartość substancji biodegradowalnych	52
5.3. Usuwanie organicznych substratów pokarmowych w układach technologicznych oczyszczania wody	55
6. Skuteczność usuwania nieorganicznych związków azotu z wody	59
6.1. Eliminacja azotu nieorganicznego w konwencjonalnych procesach jednostkowych oczyszczania wody	59
6.2. Skuteczność jednostkowych procesów oczyszczania wody wspomagających usuwanie nieorganicznych związków azotu	63
6.3. Zmiany zawartości azotu nieorganicznego w układach technologicznych oczyszczania wody	67
7. Usuwanie jonów fosforanowych z wody	71
8. Charakterystyka wód wprowadzanych do sieci wodociągowych	79

9. Ocena możliwości usuwania substancji biogennych z wody	81
9.1. Przydatność jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu substancji biogennych	81
9.2. Skuteczność usuwania substancji biogennych w układach oczyszczania wody	84
9.3. Ocena zmian poziomu stabilności biologicznej wody podczas jej oczyszczania	86
10. Wnioski	89
Literatura	91
Spis tabel	105
Spis rysunków	106
Streszczenie w języku angielskim	109

Wykaz oznaczeń

B – barwa
BRWO – biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny
 C^0 , C^k – stężenia (wartości) początkowe i końcowe wskaźników jakości wody
CO_{2agr} – agresywny dwutlenek węgla
D – dezynfekcja
 D_x – dawka reagenta x
FD – filtry grawitacyjne ze złożem z dolomitu prażonego
FP – filtry grawitacyjne ze złożem piaskowym
FW – filtry grawitacyjne ze złożem z granulowanego węgla aktywnego
GWA – granulowany węgiel aktywny
 I_n – punkt poboru wody infiltracyjnej nr n
KO – komora ozonowania
KSM – komora szybkiego mieszania
KWM – komora wolnego mieszania
M – mętność
Mc – mikrocystyna
Mc LR – mikrocystyna LR
 M_Z – mikrocedzenie
NBRWO – niebiodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny
NOM – naturalna materia organiczna
 $N_{nieorg.}$ – azot nieorganiczny ($NH_4^+ + NO_2^- + NO_3^-$)
O – woda oczyszczona
 O_h – obciążenie hydrauliczne powierzchni urządzenia
OWO – ogólny węgiel organiczny
OS – osadnik
PWO – przyswajalny węgiel organiczny
 P_n – punkt poboru wody powierzchniowej nr n
 Q – wydajność ZOW-u
RWO – rozpuszczony węgiel organiczny
S – woda surowa
SUVA – specyficzna absorpcja w ultrafiolecie
 T_x – czas przetrzymania wody w urządzeniu x
THM – trihalometany
 U – utlenianie pośrednie
UPD – uboczne produkty dezynfekcji
UPU – uboczne produkty utleniania
 V_{FP} – prędkość filtracji przez złożo piaskowe

V_{FW} – prędkość filtracji przez złożę z węgla aktywnego

WI – woda infiltracyjna

WP – woda powierzchniowa

WZ – woda zmieszana

Z_n – miejsce poboru wody zmieszanej nr n

Zas. – zasadowość ogólna

ZOW – zakład oczyszczania wody

ZOW1 – zakład oczyszczania wody powierzchniowej

ZOW2 – zakład oczyszczania wody infiltracyjnej

ZOW3 – zakład oczyszczania wody zmieszanej

Δ – zmiana wartości wskaźnika jakości wody przed i po procesie, $\Delta = C^0 - C^k$

η – stopień usuwania zanieczyszczeń lub zmniejszenia wartości wskaźników

$$\eta = \frac{C^0 - C^k}{C^0} 100$$

η_{sr} – średni stopień usuwania zanieczyszczeń lub zmniejszenia wartości wskaźników

$$\eta_{sr} = \frac{C_{sr}^0 - C_k^0}{C_{sr}^0} 100$$

1. Wprowadzenie

W 2013 roku do Morza Bałtyckiego trafiło 100 000 ton związków azotu, 6 300 ton związków fosforu oraz 110 000 ton BZT₅ [172]. Tak duży ładunek biogenów transportowanych wodami powierzchniowymi prowadzi do wzrostu poziomu troficznego zbiorników wodnych oraz wód płynących. Przyczynia się to do potrzeby intensyfikacji usuwania substancji biogenych ze ścieków, aby ograniczyć ich negatywne oddziaływanie na ekosystem wodny. Z drugiej strony skutkuje ujmowaniem wody o znacznie większym poziomie zanieczyszczenia, zwłaszcza w zakresie substratów pokarmowych, a więc substancji niezbędnych do rozwoju mikroorganizmów.

Substancjami pokarmowymi dla wszystkich organizmów żywych są związki azotu nieorganicznego oraz fosforany. Natomiast do rozwoju mikroorganizmów heterotroficznych konieczna jest również obecność związków organicznych. Organizmy autotroficzne, niestanowiące zagrożenia zdrowotnego dla człowieka, wykorzystują do procesów metabolicznych prostych substancji – głównie nieorganicznych, np. tlenki żelaza i manganu. W związku z tym za substancje biogenne uznaje się związki azotu, fosforu i węgla organicznego.

Problem obecności nadmiernych ilości substancji biogenych w wodach pojawił się wraz z podjęciem próby rozwiązania problemu wtórnego zanieczyszczenia wody w systemach dystrybucji, a szczególnie rozwoju biofilmów na wewnętrznych powierzchniach przewodów wodociągowych. Za główne przyczyny niekorzystnych zmian jakości wody w systemach dystrybucji uznaje się bowiem brak stabilności biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej oraz niewystarczające stężenie pozostałego dezynfektanta. Szczególnie niebezpieczna, w aspekcie zagrożeń zdrowotnych, jest obecność bakterii heterotroficznych, a zwłaszcza patogennych, oraz szkodliwych produktów przemiany materii mikroorganizmów – głównie substancji organicznych. Dlatego konieczna jest eliminacja organicznych i nieorganicznych substratów pokarmowych wprowadzanych do systemu dystrybucji wody.

Wiele uwagi poświęca się obecnie usuwaniu z wody substancji organicznych, co wynika z konieczności ograniczenia ilości prekursorów ubocznych produktów utleniania, w tym substancji chloroorganicznych. Znacznie mniej badań dotyczy skuteczności usuwania biodegradowalnej frakcji substancji organicznych, które są przyswajane przez mikroorganizmy, a więc stanowią organiczny substrat pokarmowy. Brakuje

jednoznacznych i wystarczających informacji na temat czynników decydujących o skuteczności jednostkowych procesów oczyszczania wody, jak i układów technologicznych stosowanych w eliminacji tej frakcji substancji organicznych. Nieliczne są również dane dotyczące skuteczności usuwania nieorganicznych substratów pokarmowych z wody, tj. nieorganicznych form azotu oraz jonów fosforanowych.

W związku z tym podjęto badania mające na celu zarówno określenie skuteczności usuwania substancji biogennych z wody w procesach jednostkowych jej oczyszczania oraz w całych układach technologicznych, jak również określenie czynników wpływających na ostateczną zawartość każdego z substratów pokarmowych, a w konsekwencji – możliwości ograniczenia potencjału wtórnego rozwoju mikroorganizmów w systemie dystrybucji.

2. Skutki obecności substancji biogenych w wodzie i metody ich usuwania

W wielu systemach dystrybucji wody na świecie stwierdzono pogorszenie jej jakości na drodze z zakładu oczyszczania wody do jej odbiorców [18, 46, 57, 59, 63, 153, 210, 224]. Najczęściej o wtórnym zanieczyszczeniu decydowało uwalnianie do wody produktów korozji przewodów wodociągowych [10, 95, 126, 227]. Niestety, pogorszenie jakości wody było również wielokrotnie związane ze wzrostem zawartości substancji organicznych [109, 110] oraz stężenia azotu amonowego. Ponadto stwierdzono pogorszenie wskaźników mikrobiologicznego zanieczyszczenia wody, w tym bakteriami patogennymi.

Obumarłe mikroorganizmy wypłukiwane do wody zwiększają poziom jej zanieczyszczenia związkami organicznymi, które w środowisku wodnym ulegają hydrolizie, powodując powstawanie kwasów organicznych. Natomiast amonifikacja białek prowadzi w pierwszym etapie do powstawania aminokwasów, których deaminacja jest przyczyną zarówno wzrostu stężenia azotu amonowego w wodzie [72, 181, 197], jak również zwiększenia toksyczności wody, będącej efektem reakcji substancji organicznych z chlorowymi dezynfektantami, zachodzących w wodzie i/lub osadach [152, 232, 248–250]. Jednak największe zagrożenie dla zdrowia i życia ludzkiego stanowi obecność żywych mikroorganizmów w wodzie, w tym heterotroficznych patogenów. Mikroorganizmy obecne w wodzie pobieranej z sieci wodociągowej mogą pochodzić zarówno z niewystarczająco oczyszczonej wody, jak i z biofilmów powstających na wewnętrznych powierzchniach przewodów wodociągowych. I właśnie obecność biofilmów jest wskazywana przez wielu autorów [9, 202] za główne zagrożenie zdrowotne dla człowieka związane z jakością wody. Tworzenie biofilmów rozpoczyna się bowiem od adsorpcji pojedynczych komórek na wewnętrznej powierzchni rurociągów, a w kolejnych etapach tworzy się zbiorowisko bakterii, grzybów i pierwotniaków [142].

Jak wykazali Mac Kenzie i inni [120], w pierwszym etapie kształtowania się biofilmów na powierzchni rurociągów rozwijają się tylko Gram-dodatnie bakterie, a w kolejnym etapie rozpoczyna się rozwój Gram-ujemnych. Przez pierwsze miesiące dominują bakterie z rodzajów: *Crynobacterium*, *Anthrobacter*, *Acientobacter*, *Metylobacterium*, a po około ośmiu miesiącach pojawiają się bakterie z rodzaju *Pseudomo-*

nas. Dopiero na rozwiniętym biofilmie następuje rozwój bakterii autotroficznych [99, 100, 102].

W aspekcie zagrożeń dla człowieka, najistotniejsza jest jednak obecność w biofilmach mikroorganizmów heterotroficznych, w tym patogennych. Mogą one bowiem, po uwolnieniu do przepływającej wody, stać się przyczyną chorób „wodopochodnych”. W tabeli 2.1 przedstawiono identyfikowane w wodzie do picia mikroorganizmy patogene i choroby wywołane ich obecnością.

Skuteczne zapobieganie rozwojowi biofilmów w systemie dystrybucji jest bardzo istotne, ponieważ nawet pojedyncze organizmy chorobotwórcze mogą być przyczyną zachorowań lub epidemii. Zdaniem Pawlaczyk-Szpilowej [146] zagrożenie chorobotwórcze wirusem *Polio* pojawia się przy obecności od 10 do 72 jego cząstek w 1 m³

Tabela 2.1. Mikroorganizmy chorobotwórcze i wywoływane przez nie choroby

Organizm	Choroba, objawy chorobowe
Wirusy	
<i>Coxsackie</i>	Gorączka, zapalenie gardła, zapalenie oskrzeli, biegunka, zapalenie mięśnia sercowego, zapalenie osierdzia, zapalenie mózgu, aseptyczne zapalenie opon mózgowych
<i>Echo</i>	Choroby układu oddechowego, aseptyczne zapalenie opon mózgowych, wysypka, gorączka
<i>Norwalk</i>	Nieżyt żołądka i jelit (gorączka, wymioty, biegunka)
<i>Hepatitis A</i>	Gorączka, nudności, żółtaczką, uszkodzenie wątroby
<i>Hepatitis E</i>	Gorączka, nudności, żółtaczką, zgon
<i>Rota</i>	Nieżyt żołądka i jelit (gorączka, wymioty i biegunka)
<i>Adenowirusy</i>	Choroby układu oddechowego, zapalenie mięśnia sercowego, nieżyt żołądka i jelit (biegunka)
<i>Calici</i>	Nieżyt żołądka i jelit (biegunka)
<i>Astro</i>	Nieżyt żołądka i jelit (biegunka)
Bakterie	
<i>Escherichia coli</i>	Nieżyt żołądka i jelit (biegunka)
<i>Salmonella spp.</i>	Enterocolitis (gorączka, biegunka, wymioty), zapalenie opon mózgowych, zapalenie wsierdzia, zapalenie mięśnia sercowego, zapalenie płuc
<i>Shigella spp.</i>	Nieżyt żołądka i jelit (gorączka, biegunka, wymioty)
<i>Campylobacter jejuni</i>	Nieżyt żołądka i jelit (gorączka, biegunka, wymioty)
<i>Yersinia</i>	Biegunka, artretyzm
<i>Legionella spp.</i>	Choroba legionistów, zgon
<i>Vibrio cholerae</i>	Biegunka, wymioty, zgon
Pierwotniaki	
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Biegunka, zgon
<i>Giardia lamblia</i>	Chroniczna biegunka

wody. Mac Kenzie i inni [120] stwierdzili, że obecność tylko jednej cysty w pierwotniaku *Cryptosporidium parvum* w spożytej wodzie może powodować chorobę, a obecność jednej cysty w 30 m³ wody wprowadzanej do sieci wodociągowej stanowi już zagrożenie epidemiologiczne. Nośnikami tych pierwotniaków i innych mikroorganizmów patogennych są zawiesiny i koloidy powodujące mętność. Czasami nie same mikroorganizmy, lecz ich produkty przemiany materii stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi. Wśród szkodliwych metabolitów na uwagę zasługują aflatoksyny, w tym najbardziej szkodliwą jest aflatoksyna B1, która już w niewielkim stężeniu oddziałuje toksycznie na człowieka [146]. Są to produkty przemiany materii grzybów *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus*, których obecność stwierdzono w wodzie wodociągowej [61, 94, 118, 119, 145, 227]. Łebkowska [118] natomiast potwierdziła obecność bakterii antybiotykoopornych w systemach dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia, co stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Ze względu na stwierdzoną zależność pomiędzy obecnością bakterii *coli* typu kałowego i patogenów wątrobowych, Frimmel i współautorzy [47] stworzyli model umożliwiający na określenie prawdopodobieństwa obecności patogenów w zależności od częstotliwości występowania bakterii *coli* zarówno w ujmowanej wodzie, jak i w wodzie do picia.

Do patogenów oportunistycznych, najczęściej identyfikowanych w wodzie pobieranej przez jej odbiorców, należą bakterie: *Salmonella spp.*, *Shigella spp.*, *Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Legionella*, *Mycobacterium*, *Klebsiella*, *Pseudomonas oxytoca*. W wodzie wodociągowej stwierdzono również obecność pierwotniaków jelitowych *Cryptosporidium parvum* i *Giardia lamblia* [45, 89]. Tak więc zapewnienie wystarczającego stężenia dezynfektanta pozostającego w całym systemie dystrybucji jest warunkiem zahamowania rozwoju biofilmów oraz zapewnienia właściwej jakości sanitarnej wody. Jednak jest to bardzo trudne, ponieważ – jak wykazały liczne badania – chlor wolny w przypadku obecności substancji organicznych tworzy trihalometany (THM) i inne uboczne produkty utleniania [66, 168, 220, 238]. Z kolei zastąpienie chloru wolnego chloraminami stwarza warunki sprzyjające nitryfikacji. Proces ten prowadzi do znacznego ubytku dezynfektanta oraz rozwoju dużej liczby nitryfikantów pierwszego stopnia, uważanych za główną przyczynę niepożądanego smaku i zapachu wody [238].

Wtórному rozwojowi mikroorganizmów można również zapobiec przez zapewnienie stabilności biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej. Woda stabilna biologicznie to taka, która jest pozbawiona mikroorganizmów oraz ich form przetrwalnikowych, przy czym skład chemiczny wody uniemożliwia ich rozwój. Do rozwoju wszystkich mikroorganizmów niezbędne są nieorganiczne substraty pokarmowe, a dla heterotroficznych – dodatkowo obecność biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego [19, 137], a w szczególności jego przyswajalnej frakcji [28, 56, 154, 240]. W związku z tym, woda stabilna biologicznie musi być pozbawiona organicznych i nieorganicznych substratów pokarmowych [56, 146, 154] i taki wymóg powinna spełniać woda wprowadzana do sieci wodociągowej. W przeciwnym

wypadku, w systemie dystrybucji nastąpi wtórny rozwój mikroorganizmów, w tym heterotroficznych, zagrażających właściwej jakości pod względem sanitarnym wody dostarczanej odbiorcom.

Za parametr decydujący o stabilności biologicznej wody przyjmuje się najczęściej stężenie BRWO, a głównie PWO. Wartości tych parametrów świadczą o zawartości substancji organicznych o małej masie cząsteczkowej łatwo przyswajalnych przez mikroorganizmy. Frakcję przyswajalną stanowią najprostsze substancje organiczne, które mogą być bezpośrednio przyswajalne przez mikroorganizmy. Frakcja ta stanowi zaledwie część biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego, w skład którego zaliczane są również substancje o większej masie cząsteczkowej.

Obecność BRWO w wodzie uznawana jest za miarę aktywności znajdujących się w niej mikroorganizmów [31], a stężenie PWO stanowi miarę zawartości organicznych substratów pokarmowych obecnych w tej wodzie. Jednak – jak wykazali Escobar i Randall [42] – ze względu na błąd, jakim obarczony jest pomiar stężenia tych dwóch frakcji substancji organicznych, obydwa wskaźniki świadczą zarówno o aktywności mikroorganizmów, jak i o zawartości organicznych substratów pokarmowych, a więc potencjału wtórnego rozwoju mikroorganizmów.

Oczyszczenie wody w stopniu zapewniającym stabilność biologiczną jest bardzo trudne, gdyż, jak stwierdzono, mikroorganizmy mogą się rozwijać nawet przy bardzo małym stężeniu substancji pokarmowych [138, 157, 216]. LeChevallier [99] wykazał, że rozwój bakterii heterotroficznych był możliwy przy stężeniu PWO równym $50 \mu\text{g C/dm}^3$. Zdaniem tego samego autora [101] oraz Niquette i innych [138], minimalne stężenie BRWO warunkujące rozwój mikroorganizmów heterotroficznych wynosi $250 \mu\text{g C/dm}^3$, a badania w innych systemach dystrybucji wykazały, że do rozwoju biofilmu wystarczało stężenie $150 \mu\text{g C/dm}^3$ [157]. Stężenie PWO, przy którym zahamowany jest wzrost biofilmu, zależy od rodzaju mikroorganizmów, stężenia i rodzaju dezynfektanta. Dla bakterii *Escherichia coli* stężenie graniczne wynosi $45 \mu\text{g C/dm}^3$ [99]. Stężenie PWO w wodzie wprowadzanej do sieci wynosi zwykle około 1–9% RWO i około 15–25% BRWO [65]. Jednak nie zawsze czynnikiem warunkującym rozwój heterotrofów jest stężenie PWO. W wodach zawierających znaczne stężenia substancji organicznych o rozwoju mikroorganizmów heterotroficznych decyduje obecność nieorganicznych substratów pokarmowych [147], a głównie biologicznie przyswajalnych fosforanów [41, 62, 72]. Jak dotąd nie zostały jednoznacznie określone formy azotu przyswajane przez mikroorganizmy. Generalnie są to: azotany, azotyny i azot amonowy – w zależności od warunków tlenowych, w jakich dochodzi do rozwoju mikroorganizmów [16, 20, 112]. Istnieją jednak przypuszczenia, że niektóre bakterie, np. *Klebsiella*, mają zdolność przyswajania azotu cząsteczkowego [99]. Wody wprowadzane do systemów dystrybucji praktycznie zawsze zawierają ilości azotu wystarczające do rozwoju drobnoustrojów. LeChevallier [99] wykazał, że najintensywniejszy rozwój bakterii z grupy *coli* występował przy proporcji wagowej C:N:P równej 100:10:1, tak więc do ich rozwoju wystarczają śladowe ilości fosforanów

w wodzie. Wetzel i Likens [230] wskazują na konieczność zachowania odpowiedniej proporcji między zawartością azotu i fosforu, umożliwiającą rozwój mikroorganizmów, a szczególnie eutrofizację wody. Na przebieg eutrofizacji nie miała wpływu zawartość substancji organicznych. Miettinen i inni [133] uważają, że rozwój heterotrofów w wodzie zawierającej PWO jest możliwy, gdy stężenie azotanów wynosi nie mniej niż $0,2 \text{ g N/m}^3$, a biologicznie przyswajalnego fosforu – nawet poniżej 10 mg P/m^3 . Zapewnienie stężeń substratów pokarmowych poniżej wskazanych wartości wymaga uzyskania bardzo skutecznej eliminacji wszystkich substancji biogenych w stosowanych jednostkowych procesach oczyszczania wody czy układach technologicznych. Konwencjonalne procesy oczyszczania wody, takie jak: koagulacja, sedymentacja, filtracja i dezynfekcja, nie zapewniają skutecznej eliminacji substancji biogenych, a szczególnie BRWO [25, 69, 121, 213, 221]. Jak wykazali Jei-Cheol i inni [73], konwencjonalny układ oczyszczania wody powierzchniowej umożliwia usunięcie 22% OWO, a układ rozbudowany o procesy adsorpcji i utleniania pośredniego zapewnił wzrost tej skuteczności do 74%. Związane było to z możliwością zwiększenia skuteczności usuwania substancji biodegradowalnych. Autorzy potwierdzili tym samym, że w największym stopniu, w konwencjonalnych układach oczyszczania wody, usuwane są substancje organiczne o dużej masie cząsteczkowej.

Przydatność koagulacji do usuwania substancji organicznych oceniana jest różnie, gdyż zależy ona od stężenia oraz rodzaju zanieczyszczeń organicznych w wodzie, odczynu oczyszczanej wody, rodzaju i dawki koagulantu. Właściwie przebiegająca koagulacja solami glinu i/lub żelaza, następnie sedymentacja zawieszin pokoagulacyjnych powinny przede wszystkim usunąć jony fosforanowe wytrącane z wody w formie trudno rozpuszczalnych fosforanów glinu i/lub żelaza, a także zmniejszyć stężenie substancji organicznych, lecz niestety, głównie w formie niepolarnych związków hydrofobowych absorbujących promieniowanie UV [115, 130, 188]. Zapewnia to jednak zmniejszenie wymaganej dawki dezynfektanta, a w konsekwencji – zmniejszenie wydajności transformacji wysokocząsteczkowych związków organicznych do form przyswajalnych przez mikroorganizmy [44, 97, 195, 208, 223]. Ponadto dawkowane do wody koagulanty, w zależności od ich dawki, są toksyczne w stosunku do mikroorganizmów obecnych w oczyszczanej wodzie [111].

Zwiększenie skuteczności koagulacji w usuwaniu organicznych substratów pokarmowych uzyskuje się przez dawkowanie razem z koagulantem pylistego węgla aktywnego. Jak wykazali Wilmański i Trzebiatowski [231], największą efektywność tych procesów uzyskuje się w przypadku dawkowania pylistego węgla aktywnego po sedymentacji, a przed filtracją pospieszną. Szlachta i Adamski [201] wykazali bardzo dużą skuteczność usuwania RWO oraz zmniejszenie absorbancji UV podczas koagulacji wspomaganej dawkowaniem PWA, co jedynie potwierdza zmniejszenie potencjału tworzenia chloroorganicznych produktów dezynfekcji, a nie obniżenie potencjału wtórnego rozwoju mikroorganizmów. Uzyskane wyniki badań znalazły potwierdzenie również w badaniach prowadzonych w warunkach rzeczywistych [198].

Brak jest natomiast jednoznacznych informacji odnośnie do usuwania związków azotu nieorganicznego w procesie koagulacji i sedymentacji. Analiza skuteczności usuwania nieorganicznych substratów pokarmowych w procesie koagulacji wykazała, że skuteczność eliminacji azotu nieorganicznego jest bardzo mała, w odróżnieniu od skuteczności stwierdzanej dla jonów fosforanowych [2]. Ze względu na skuteczne usuwanie substancji organicznych, zwłaszcza tych o dużej masie cząsteczkowej, proces koagulacji zapewnia zmniejszenie zawartości azotu organicznego [106] przez jego adsorpcję na powierzchni zawieszin pokoagulacyjnych, co jednak nie ma wpływu na poziom stabilności biologicznej wody.

Brak jest również informacji dotyczących przydatności filtracji przez złoża piaskowe w usuwaniu nieorganicznych substratów pokarmowych, z kolei jej skuteczność w usuwaniu BRWO jest niewielka – do kilku procent usuniętego ogólnego węgla organicznego [135].

Ze względu na brak możliwości usuwania nieorganicznych substratów pokarmowych w konwencjonalnych układach technologicznych oraz niewystarczającą eliminację organicznych substratów pokarmowych, konieczne staje się włączenie do układów oczyszczania wody dodatkowych procesów jednostkowych umożliwiających intensyfikację usuwania substancji biogennych. Coraz częściej do tego celu wykorzystywana jest filtracja wody przez złoża węgla aktywnego zasiedlona mikroorganizmami, poprzedzona transformacją niebiodegradowalnych związków organicznych do ich form biodegradowalnych, zachodzącą w procesie utleniania pośredniego [60, 83, 131, 141, 214].

Filtracja przez złoża granulowanego węgla aktywnego zapewnia dużą (ok. 50%) [84, 225, 239] skuteczność usuwania rozpuszczonych związków organicznych, która wzrasta po rozwinięciu się błony biologicznej na powierzchni złóż, dzięki czemu poza procesem adsorpcji zachodzi również biodegradacja [83, 165, 239]. W procesie filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA skutecznie eliminowane były wszystkie frakcje substancji organicznych [55, 131], a dodatkowo w wyniku aktywności życiowej mikroorganizmów dochodziło do asymilacji nieorganicznych substratów pokarmowych [3, 140]. Kaleta i inni [78, 143] wykazali, że podczas filtracji przez różne materiały filtracyjne w trakcie oczyszczania wody podziemnej może przebiegać proces nitrifikacji z jednoczesną asymilacją wszystkich form azotu nieorganicznego, co wskazuje na zasiedlanie tych złóż przez mikroorganizmy. Efektywność usuwania związków organicznych w procesie adsorpcji można zwiększyć, nawet o 20–30%, przez zastosowanie ozonowania pośredniego [26, 158, 185]. Jak wykazały liczne badania [13, 68, 79, 86, 161, 179, 180], zastosowanie silnego utleniacza prowadzi do przekształcenia wielkocząsteczkowych substancji organicznych w mniejsze, stanowiące frakcję BRWO. Lehtola i inni [108], stosując ozonowanie, uzyskali zwiększenie stężenia PWO z 86–145 $\mu\text{g C/dm}^3$ do 186–400 $\mu\text{g C/dm}^3$. Bond i inni [13] stwierdzili, że wzrost BRWO może następować do osiągnięcia przez tę frakcję maksymalnie 30% RWO. Wśród produktów utleniania chemicznego, a szczególnie ozonowania, dominu-

ją kwasy karboksylowe i aldehydy [43, 136, 156, 161, 223], a rodzaj i liczba powstających związków zależy przede wszystkim od dawki ozonu oraz rodzaju substancji organicznych w wodzie poddawanej ozonowaniu.

Wspomnianą transformację substancji organicznych zapewniają również chlor wolny i monochloraminy [32, 221]. W związku z tym, jeżeli w układzie oczyszczania wody stosuje się utlenianie chemiczne (wstępne lub pośrednie), konieczna jest filtracja przez złożo zasiedlone mikroorganizmami. Yu i inni [242] wykazali, że proces filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA zapewnił również usuwanie azotu amonowego, którego ubytek był znacznie większy niż wzrost stężenia jonów azotanowych. Badania te wykazały tym samym, że bakterie zasiedlające granulowany węgiel aktywny wbudowywały w biomasę azot amonowy, który nie był utleniany w procesie nitryfikacji. Zmniejszenie jego stężenia było wprost proporcjonalne do obniżenia zawartości jonów fosforanowych. Skuteczność usuwania nieorganicznych substratów pokarmowych była jednak niewystarczająca do zapewnienia stabilności biologicznej wody.

Ozonowanie pośrednie i filtracja przez aktywne biologicznie złożo GWA nie zawsze są jednak wystarczająco skuteczne, a występuje wówczas, gdy oczyszczana woda zawiera zbyt duże stężenie substancji organicznych. Po filtracji przez węgiel aktywny konieczna jest skuteczna dezynfekcja, gdyż ze złoża filtracyjnego do wody mogą być wypłukiwane Gram-ujemne bakterie heterotroficzne z rodzaju: *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Acidovorax*, *Flavobacterium*, *Enterobacter*, *Klebsiella* oraz *Escherichia coli*, a także Gram-dodatnie *Micrococcus spp.* i *Nocardia spp.* [98, 140, 215] oraz bakterie nitryfikacyjne [21]. W oczyszczaniu wód podziemnych zawierających znaczne ilości substancji organicznych stosowana jest filtracja przez złożo z granulowanego $\text{Fe}(\text{OH})_3$, która zapewnia przebieg procesu adsorpcji. Granulowany wodorotlenek żelaza (III) umożliwia zmniejszenie do stężenia RWO w zakresie 1–2 g C/m³ [50] oraz usuwanie głównie małowcząsteczkowych i polarnych substancji organicznych. Adsorpcja na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w znacznym stopniu zmniejsza zawartość w wodzie jonów fosforanowych.

Pogarszająca się jakość ujmowanych wód, obecność wielu zanieczyszczeń związanych z rozwojem cywilizacyjnym oraz poszerzenie wiedzy dotyczącej zagrożeń związanych z obecnością zanieczyszczeń, jak również będących wynikiem stosowanych metod oczyszczania wody (np. produkty utleniania chemicznego), stały się przyczyną rozpoczęcia badań nad nowoczesnymi metodami oczyszczania wody, a szczególnie usuwania substancji organicznych, w tym również mikrozanieczyszczeń [187]. Było to bezpośrednią przyczyną zastosowania w technologii oczyszczania wody wymiany jonowej, w tym selektywnej, wykorzystywanej do usuwania uciążliwych zanieczyszczeń. Coraz powszechniej do oczyszczania wody stosowana jest magnetyczna szero-koporowata żywica anionowymienna (MIEX®), której przydatność w usuwaniu rozpuszczonego węgla organicznego i obniżaniu absorbancji UV potwierdziły liczne badania [14, 85, 114, 193]. Żywica ta zapewnia również eliminację nieorganicznych anionowych substratów pokarmowych. Kitis i inni [85] wykazali, że – poza obniżeniem zawartości RWO – zastosowanie żywicy MIEX spowodowało zmniejszenie za-

wartości azotynów o 17–42%. Porównanie skuteczności szerokoporowatej magnetycznej żywicy anionowymiennej (MIEX®) oraz żywicy IRA938 wykazało natomiast, że pierwsza z nich szybciej reaguje z rozpuszczonymi substancjami organicznymi niż IRA938. Jednak wydłużanie czasu kontaktu żywicy z wodą do 30 minut zapewniało uzyskanie podobnych skuteczności eliminacji RWO [69]. Natomiast żywice Dowex-11 i Dowex-MSA [69] charakteryzowały się znacznie mniejszą skutecznością usuwania substancji organicznych, jednak były bardziej przydatne w usuwaniu mikrozanieczyszczeń – atrazyny. Do usuwania zaś humusowych i fulwowych kwasów karboksylowych zastosowanie znalazły niejonowe makroporowate żywice XAD4 i XAD [35].

Skuteczniejszą, niż w procesach biologicznych, eliminację nieorganicznych substratów pokarmowych można uzyskać przez zastosowanie selektywnej wymiany jonowej. Skuteczność usuwania azotu amonowego na klinoptylolicie wynosiła 61% [174, 246]. Natomiast Blaney i inni wykazali [11], że jedynie zastosowanie hybrydowej wymiany jonowej (modyfikowany sorbent) umożliwia uzyskanie stężenia jonów fosforanowych mniejszego od $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Do oczyszczania wody na potrzeby przemysłowe powszechnie wykorzystywane są procesy separacji membranowej, które coraz częściej znajdują także zastosowanie w oczyszczaniu wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Najchętniej stosowane są niskociśnieniowe procesy, tj. mikrofiltracja, która jednak ułatwia osiągnięcie skuteczności zbliżonej do uzyskiwanej w procesie koagulacji [68, 229]. Wykorzystywane są również procesy ultrafiltracji i nanofiltracji, które umożliwiają bardzo skuteczne usuwanie koloidalnych substancji organicznych [75, 122, 252]. O skuteczności eliminacji organicznych substancji podczas procesów separacji membranowej obecnie decyduje przede wszystkim odpowiedni dobór membran [29, 47, 96, 104, 125] oraz modyfikacje tych procesów, zapewniające wzrost selektywności usuwanych zanieczyszczeń [241]. Jak wykazały Górna i Majewska-Nowak [52], proces ultrafiltracji micelarnej umożliwia usunięcie zarówno substancji organicznych, jak i nieorganicznych substratów pokarmowych. Podobnie elektrodializa i dializa Donnana zapewniają wzrost skuteczności usuwania nieorganicznych substratów pokarmowych, w porównaniu do skuteczności uzyskiwanej w ultrafiltracji i nanofiltracji [76, 117].

O ostatecznym stężeniu substancji organicznych w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej decyduje dezynfekcja końcowa, która może powodować wzrost stężenia biodegradowalnych substancji organicznych. W badaniach prowadzonych w sześciu zakładach oczyszczania wody w USA, stosujących chlor i chloraminę jako dezynfektant, wzrost ten wynosił 11–20% [221]. Natomiast Ramseier [162] stwierdził nawet dwukrotne zwiększenie zawartości PWO w wyniku dezynfekcji wody chlorem. W związku z tym oraz ze względu na niewystarczającą eliminację OWO w układach oczyszczania wody, jako pierwszy stopień dezynfekcji obecnie coraz częściej stosowany jest proces fotolizy [123, 170, 171, 177, 219]. Zapewnia ona nie tylko mineralizację substancji organicznych [132, 149, 150, 244], ale również transformację łańcuchów węgla w tych substancjach. Konsekwencją tego jest powstawanie substancji

o małej masie cząsteczkowej, głównie aldehydów, ketonów i prostych kwasów karboksylowych, decydujących o stężeniu BRWO [34]. Zastosowanie niskociśnieniowych lub średniociśnieniowych lamp UV umożliwia skuteczną eliminację wielu szkodliwych mikrozanieczyszczeń, w tym farmaceutyków, atrazyny i pestycydów [149, 177, 189, 247]. Dodatkowo zastosowanie promieniowania UV jako pierwszego stopnia dezynfekcji zapewnia blisko 100-procentową dezaktywację mikroorganizmów obecnych w wodzie [17, 164], co z kolei zmniejsza dawki chemicznego dezynfektanta i obniża potencjał tworzenia THM-ów w oczyszczanej wodzie.

Możliwość zmniejszenia zapotrzebowania na chemiczny dezynfektant umożliwia jego lepsze wykorzystanie do ograniczenia potencjału tworzenia biofilmów. Niejednokrotnie bowiem zapotrzebowanie na dezynfektant jest większe w systemie dystrybucji niż w miejscu wprowadzania wody do sieci wodociągowej, co wynika z jego dużego zapotrzebowania na dezaktywację mikroorganizmów obecnych w sieci [64].

Tak więc ograniczenie lub całkowita eliminacja zagrożeń związanych z obecnością mikroorganizmów obecnych w systemach dystrybucji wymaga zarówno obecności pozostałego dezynfektanta w przewodach wodociągowych, jak i zapewnienia stabilności biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej, a więc optymalizacji stosowanych jednostkowych procesów oczyszczania wody.

3. Metodyka badań

Przedmiotem badań mających na celu określenie skuteczności usuwania substancji biogennych z wody podczas jej oczyszczania były wody przeznaczone do spożycia przez ludzi, a ujmowane przez różne zakłady oczyszczania wody. Oceny skuteczności procesów w usuwaniu substancji biogennych dokonywano w warunkach technicznych (procesy realizowane w analizowanych zakładach) oraz w skali laboratoryjnej (procesy niewykorzystywane w analizowanych zakładach, a znajdujące coraz powszechniejsze zastosowanie w technologii oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia). Istotą badań było określenie rzeczywistych skuteczności usuwania substancji biogennych oraz czynników determinujących efektywność ich eliminacji z wody w jednostkowych procesach jej oczyszczania oraz w całych układach technologicznych.

We wszystkich próbkach wody oznaczono wartości pH, zasadowość ogólną, absorbancję UV_{254} , barwę i mętność oraz stężenia tlenu rozpuszczonego, ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego, biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego, a także zawartość nieorganicznych substratów pokarmowych, tj. jonów: amonowych, azotynowych, azotanowych i fosforanowych. Parametry jakości wody oznaczane były zgodnie z obowiązującymi w Polsce normami (tab. 3.1). Stężenie BRWO określono zmodyfikowaną metodą Van Der Kooij [217], również rekomendowaną przez Standard Methods.

Za wartości graniczne w aspekcie stabilności biologicznej wody, zgodnie z doniesieniami literaturowymi [102, 138, 147], przyjęto: $BRWO = 0,25 \text{ g C/m}^3$, $N_{nieorg} = 0,2 \text{ g N/m}^3$ i $PO_4^{-3} = 0,03 \text{ g PO}_4^{-3}/\text{m}^3$. Ze względu na bardzo małe stężenia jonów azotynowych we wszystkich próbkach wody, analiza zmienności ich stężenia została pominięta, gdyż zmiany zawartości były mniejsze od błędu analizy ($0,005 \text{ g N/m}^3$).

Za konwencjonalne procesy oczyszczania wody uznano procesy wchodzące w skład nierozbudowanych układów technologicznych, tj.:

- dla wód powierzchniowej i zmieszanej: koagulację, sedymentację, filtrację przez złożo piaskowe, alkalizację i dezynfekcję;
- dla wody infiltracyjnej: napowietrzanie, filtrację przez złożo piaskowe, alkalizację i dezynfekcję.

Tabela 3.1. Wykaz Polskich Norm wykorzystywanych do oznaczania parametrów jakości wody

Wskaźnik	Jednostki	Metoda oznaczania	Norma
pH		potencjometryczna	ISO 5969
Zas.	val/m ³	miareczkowa	PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1:2004
B	g Pt/m ³	spektrofotometryczna	PN-EN ISO 7887:2011
M	NTU	nefelometryczna	PN-EN ISO 7027:2003
UV ₂₅₄	l/m	spektrofotometryczna	PN-C-04572:1984
OWO	g C/m ³	termiczna	PN- ISO 7827:2001
RWO	g C/m ³	termiczna	PN-ISO 7827:2001
BRWO	mg C/m ³	zmodyfikowana van der Kooija	Standard methods
NH ₄ ⁺	g NH ₄ ⁺ /m ³	spektrofotometryczna	PN-ISO 7150/1
NO ₂ ⁻	g NO ₂ ⁻ /m ³	spektrofotometryczna	PN- EN 26777
NO ₃ ⁻	g NO ₃ ⁻ /m ³	chromatografii jonowej	PN-EN-ISO 10304-1:2009
PO ₄ ⁻³	g PO ₄ ⁻³ /m ³	spektrofotometryczna	PN-EN 1189:2000
O ₂	g O ₂ /m ³	potencjometryczna	PN-EN 25814:1999
Cl ₂ wolny	g Cl ₂ /m ³	DPD	PN-EN 937:2009
ClO ₂	g ClO ₂ /m ³	DPD	PN-EN 12671:2009

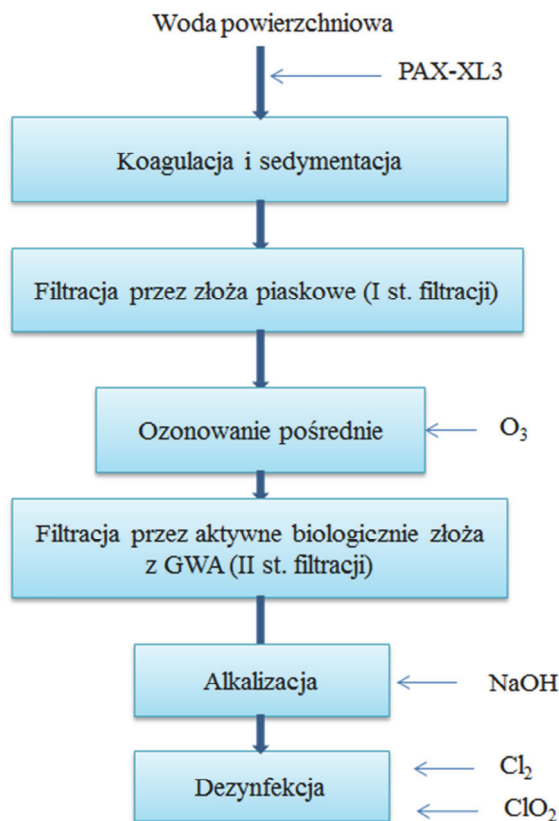
Pozostałe procesy (utlenianie pośrednie ozonem lub mieszaniną chloru z dwutlenkiem chloru, filtracja przez aktywne biologicznie złoża GWA, mikrocedzenie) stosowane w analizowanych układach technologicznych uznano za dodatkowe, a więc wspomagające oczyszczanie wody.

Podczas omawiania zmian zawartości poszczególnych substratów pokarmowych pominięto procesy, w których skuteczność ich eliminacji była bardzo mała i nie przekraczała błędu analizy lub nie stwierdzono eliminacji tych substratów pokarmowych. Poza procesami analizowanymi w skali technicznej, badania obejmowały wymianę jonową na magnetycznej anionowymiennej żywicy (MIEX®) oraz naświetlania promieniowaniem UV z użyciem niskociśnieniowej lampy UV (typ UVL0121SP). Analizy przydatności tych procesów w eliminacji substratów pokarmowych dokonano w warunkach laboratoryjnych. Wybór tych procesów podyktowany był wzrastającym zainteresowaniem ich wykorzystania do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

3.1. Charakterystyka technologii oczyszczania wody w analizowanych zakładach oczyszczania wody

Badania w skali technicznej prowadzone były w zakładach oczyszczania wody: powierzchniowej, infiltracyjnej oraz zmieszanej, których układy technologiczne wraz z miejscem dawkowania reagentów przedstawiono na rysunkach 3.1–3.3.

Wszystkie zakłady w okresie badań pracowały ze zmienną wydajnością, a tym samym – zmiennymi parametrami technicznymi i technologicznymi prowadzenia poszczególnych procesów, których zakresy przedstawiono w tabelach 3.2–3.4.



Rys. 3.1. Układ technologiczny oczyszczania wody powierzchniowej (ZOW1)

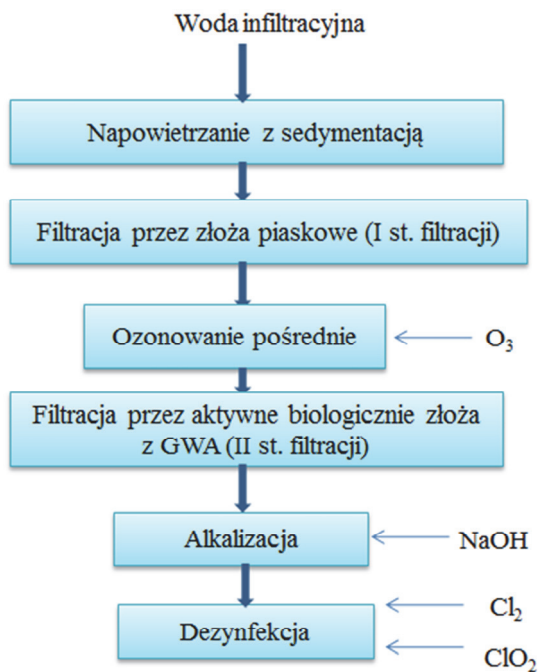
Tabela 3.2. Zakres wartości parametrów technologicznych (A) oraz technicznych (B) realizacji procesów w ZOW1

A

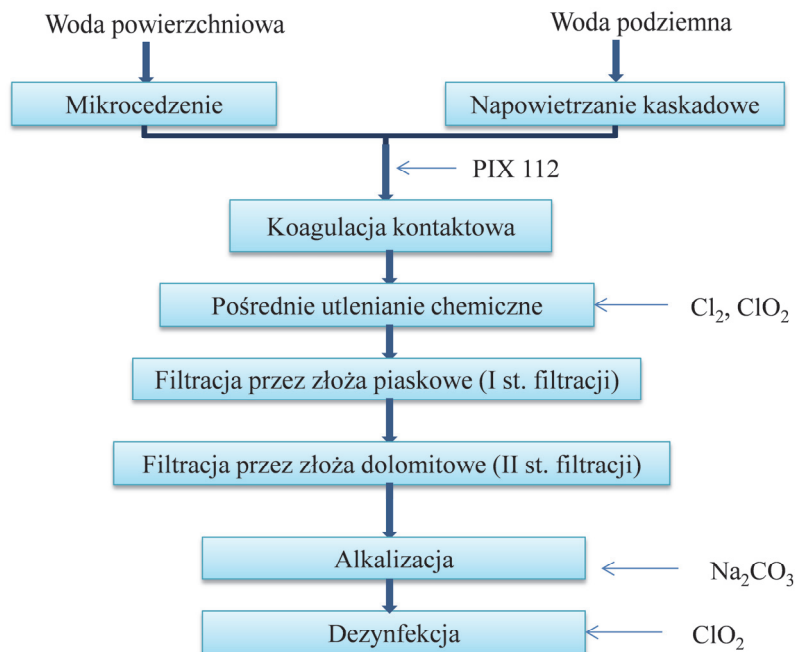
Zakres	Q m ³ /h	D g Al/m ³	D_{Cl_2} g Cl ₂ /m ³	D_{ClO_2} g ClO ₂ /m ³	D_{O_3} g O ₃ /m ³	D_{NaOH} g NaOH/m ³
Min.	1750	1,16	0,82	0,00	0,51	0,0
Max.	3000	4,12	2,77	0,53	4,60	56,8

B

Zakres	Czas kontaktu				Prędkość filtracji	
	KSM	KWM	OS	KO	V_{FP}	V_{FW}
	s	min	h	min	m/h	m/h
Min.	124	60	9,0	48	1,9	2,1
Max.	213	103	15,4	82	3,32	3,6



Rys. 3.2. Układ technologiczny oczyszczania wody infiltracyjnej (ZOW2)



Rys. 3.3. Układ technologiczny oczyszczania wody zmieszanej (ZOW3)

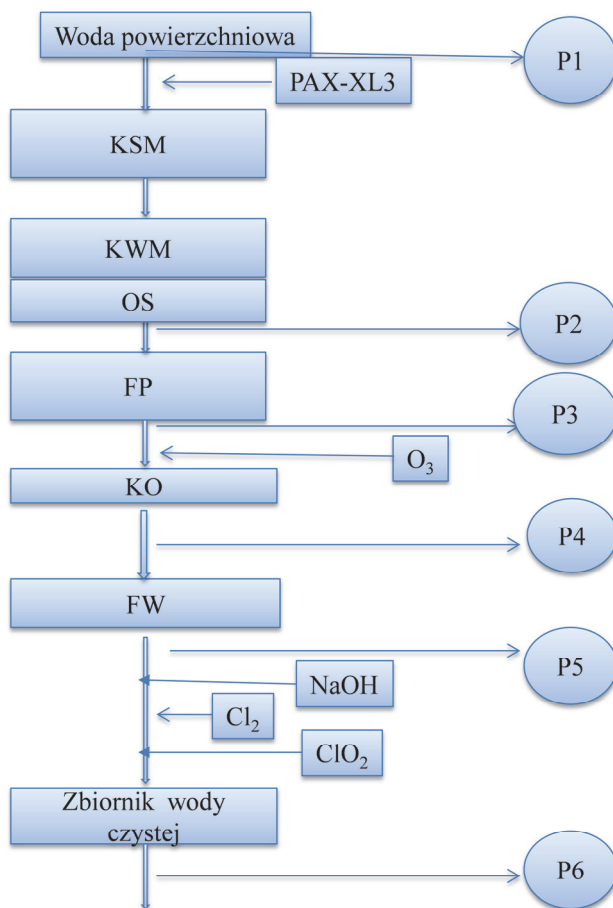
Tabela 3.3. Zakres wartości parametrów technicznych i technologicznych realizacji procesów w ZOW2

Zakres	Q	D_{Cl_2}	D_{ClO_2}	D_{O_3}	D_{NaOH}	Czas kontaktu	Prędkość filtracji	
						KO	V_{FP}	V_{FW}
	m ³ /h	g Cl ₂ /m ³	g ClO ₂ /m ³	g O ₃ /m ³	g NaOH/m ³	min	m/h	m/h
Min.	2487	0,61	0,00	0,51	10,6	7,1	2,2	2,9
Max.	3725	1,44	0,41	1,00	31,6	10,7	3,3	4,3

Tabela 3.4. Zakres wartości parametrów technicznych i technologicznych realizacji procesów w ZOW3

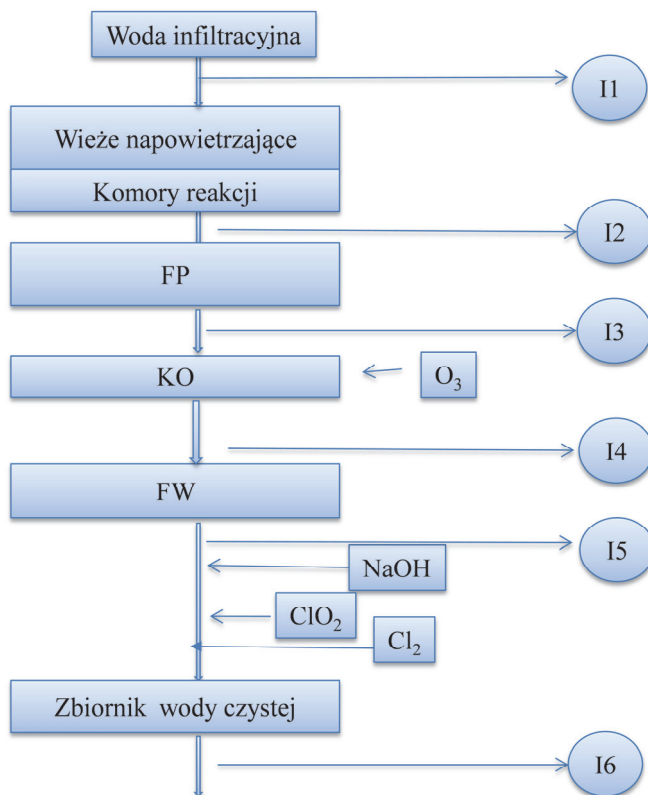
Zakres	Q	$D_{PIX\ 112}$	Utlenianie pośrednie		$D_{Na_2CO_3}$	Dezynfekcja	V_{FP}	V_{FD}
			D_{Cl_2}	D_{ClO_2}		D_{ClO_2}		
	m ³ /h	g Fe/m ³	g Cl ₂ /m ³	g ClO ₂ /m ³	g Na ₂ CO ₃ /m ³	g ClO ₂ /m ³	m/h	m/h
Min.	782	13,5	0,83	0,24	9,7	0,32	2,2	3,3
Max.	1215	20,3	2,90	0,60	25,7	0,60	3,4	5,1

Próbki wody pobierane były regularnie co dwa tygodnie przez 12 miesięcy, dzięki czemu możliwe było określenie wpływu zmienności składu wód na skuteczność eliminacji substancji biogennych. W badaniach określono wpływ jednostkowych procesów oczyszczania wody oraz całych układów technologicznych na usuwanie substancji biogennych. W tym celu pobierano próbki wody, których lokalizację przedstawiono na rysunkach 3.4, 3.5 i 3.6.



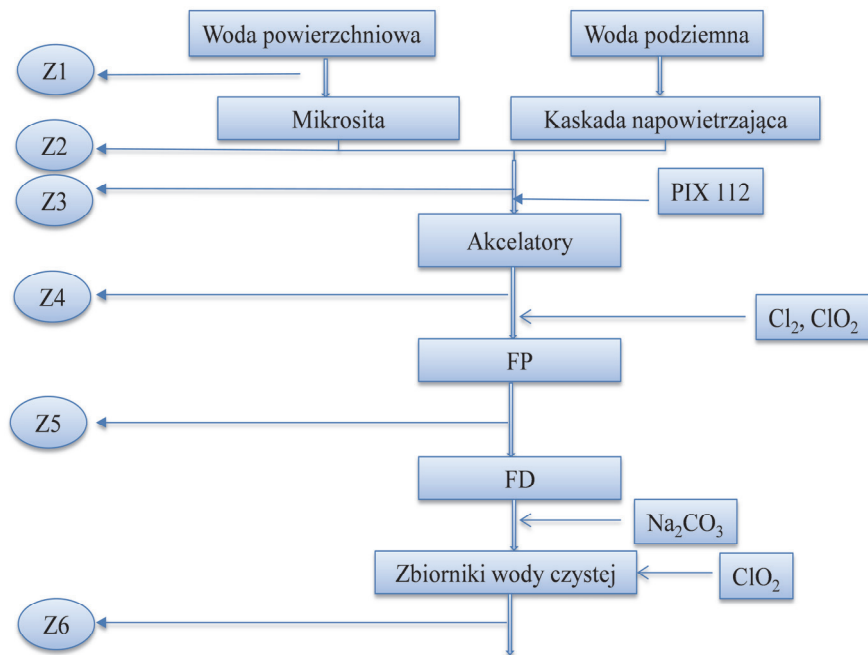
Rys. 3.4. Lokalizacja punktów poboru próbek wody powierzchniowej (ZOW1)

Próbki wody z kolejnych punktów pobierane były po uwzględnieniu czasu przepływu wody. Dla ZOW1 skuteczność procesów koagulacji i sedymentacji została określona łącznie (jako skuteczność koagulacji), podobnie jak procesy alkalizacji i de-



Rys. 3.5. Lokalizacja punktów poboru wody infiltracyjnej (ZOW2)

zynfekcji. Również dla ZOW2, ze względu na brak możliwości poboru wody pomiędzy dawkowaniem do niej dezynfektantu i wodorotlenku sodu, łącznie określono stopień eliminacji substancji biogennych podczas alkalizacji i dezynfekcji. Natomiast dla ZOW3 skuteczność mikrocedzenia określana była w odniesieniu do wody powierzchniowej (która po zmieszaniu z wodą podziemną stanowi surowiec dla tego zakładu). W przypadku tego zakładu łącznie, podobnie jak dla ZOW1, określono stopień eliminacji substratów pokarmowych podczas koagulacji i sedymentacji. Ze względu na krótki czas kontaktu utleniaczy z wodą (utlenianie pośrednie mieszaniną chloru i dwutlenku chloru) w ZOW3, za skuteczność procesu utleniania pośredniego przyjęto zmiany zawartości substancji biogennych w czasie przepływu z akcelatora do filtrów, a następnie przez złoża piaskowe, dzięki czemu zapewniony był wystarczająco długi czas kontaktu wody z utleniaczami.



Rys. 3.6. Lokalizacja punktów poboru wody w zakładzie oczyszczania wody zmieszanej (ZOW3)

Ze względu na łączną ocenę procesów alkalizacji i dezynfekcji w ZOW1 i ZOW2, również w odniesieniu do zakładu oczyszczania wody zmieszanej (ZOW3) zostały one połączone, a filtrację przez złożę dolomitowe potraktowano jako zasadniczy etap alkalizacji.

3.2. Sposób realizacji badań w skali laboratoryjnej

Badania w skali laboratoryjnej dotyczyły określenia skuteczności procesów wymiany jonowej na żywicy MIEX® oraz fotolizy prowadzonej z użyciem niskociśnieniowej lampy UV. Przedmiotem badań na żywicy anionowymiennej były wody surowe: powierzchniowa, infiltracyjna i zmieszana, ujmowane przez zakłady oczyszczania wody i stanowiące przedmiot badań w skali technicznej. Wymianie jonowej na żywicy MIEX® poddano dodatkowo dwie grupy roztworów modelowych:

- zawierające jedynie substancje biodegradowalne o stężeniach $0,5 \text{ g C/m}^3$, $2,5 \text{ g C/m}^3$, $5,0 \text{ g C/m}^3$ i $10,0 \text{ g C/m}^3$,
- zawierające poza substancjami biodegradowalnymi substancje organiczne o dużej masie cząsteczkowej (mieszaninę kwasów humusowych).

Badania skuteczności procesu wymiany jonowej na żywicy MIEX® prowadzone były w reaktorach z pełnym wymieszaniem przy zmiennych dawkach żywicy (5, 10,

15, 20, 25 i 30 cm^3/dm^3) i czasach kontaktu wody z żywicą (10, 20, 30, 40, 50 i 60 min). Proces wymiany jonowej stosowany był jako wstępny etap oczyszczania wody. Do każdego z testów do badań używano świeżej żywicy anionowymiennej. Wpływ dawki żywicy na przebieg wymiany jonowej określono przy czasie kontaktu 30 minut, natomiast wpływ czasu kontaktu – przy dawce 20 cm^3/dm^3 .

Procesowi fotolizy poddano wodę powierzchniową i infiltracyjną – surowe oraz po ich oczyszczeniu (pobrane przed procesem dezynfekcji). Procesowi temu poddano również dwa rodzaje roztworów modelowych:

- zawierających 0,5 g C/ m^3 , 2,5 g C/ m^3 , 5,0 g C/ m^3 i 7,5 g C/ m^3 substancji biodegradowalnych,
- zawierających mieszaninę substancji organicznych o różnej masie cząsteczkowej (mieszaninę kwasów humusowych i substancji biodegradowalnych).

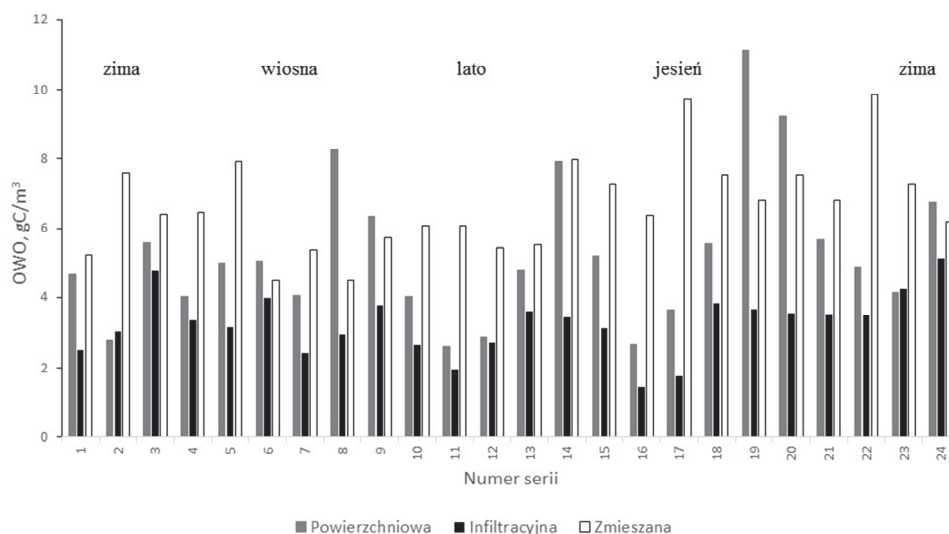
Proces naświetlania realizowano z użyciem niskociśnieniowej lampy UV o mocy 24 W, prowadzono go w czasie naświetlania: 10, 20, 30, 40, 50 i 60 min, co odpowiadało dawkom dezynfekcyjnym promieniowania UV [116].

Roztwory modelowe przygotowywane były na bazie wody destylowanej, a do ich przygotowania wykorzystywana była mieszanina (jako substancji biodegradowalnych) kwasów karboksylowych, aldehydów i ketonów. Natomiast w roztworach zawierających mieszaninę substancji organicznych o różnej masie cząsteczkowej, poza substancjami biodegradowalnymi, wykorzystano kwasy humusowe firmy Aldrich.

4. Charakterystyka pobieranych wód

Zakres wartości analizowanych wskaźników jakości próbek wody ujmowanych z zakładów oczyszczania wody powierzchniowej, infiltracyjnej oraz zmieszanej przedstawiono odpowiednio w tabelach 4.1–4.3, natomiast zakresy wartości wskaźników jakości wód poddawanych wymianie jonowej oraz fotolizie zestawiono w tabelach 4.4–4.7.

Ujmowane wody – powierzchniowa oraz zmieszana – charakteryzowały się bardzo dużą zmiennością zawartości substancji organicznych w ciągu roku (rys. 4.1). Zmienność składu wody infiltracyjnej natomiast była znacznie mniejsza. Konsekwencją tego jest duża zmienność organicznych substratów pokarmowych w wodach powierzchniowej i zmieszanej.



Rys. 4.1. Zmienność zawartości substancji organicznych w ujmowanych wodach

Tabela 4.1. Zakres wartości wskaźników jakości wody powierzchniowej w kolejnych punktach poboru prób (ZOW1)

Parametr	Jednostka	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Temp.	°C	0,5–21,6	0,7–21,6	0,6–21,6	0,6–21,6	0,5–21,7	0,2–22,0
pH		7,1–8,0	6,9–7,8	6,8–7,8	6,8–7,9	6,7–7,6	7,2–8,1
O ₂	g O ₂ /m ³	3,89–12,06	4,59–12,93	6,10–14,50	8,02–18,03	6,06–15,20	5,55–14,06
Zas.	val/m ³	2,09–3,83	1,98–3,73	1,98–3,70	1,98–3,67	1,98–3,65	2,26–3,69
CO _{2agr}	g CO ₂ /m ³	0,00–4,40	0,00–7,72	0,00–7,52	0,00–7,42	2,00–11,44	0,00–1,32
OWO	g C/m ³	2,61–11,11	1,80–8,45	1,62–6,91	1,25–6,80	0,80–4,32	0,70–3,94
RWO	g C/m ³	2,12–9,55	1,50–7,12	1,45–5,88	1,15–5,77	0,75–3,82	0,65–3,45
BRWO	mg C/m ³	0,20–0,88	0,12–0,51	0,11–0,44	0,28–0,75	0,10–0,39	0,10–0,34
NH ₄ ⁺	g N/m ³	0,02–0,40	0,02–0,35	0,02–0,24	0,01–0,21	0,01–0,17	0,01–0,16
NO ₃ ⁻	g N/m ³	0,95–4,70	0,68–4,49	0,62–4,00	0,58–3,97	0,48–3,69	0,45–3,68
NO ₂ ⁻	g N/m ³	0,00–0,02	0,00–0,02	0,00–0,02	0,00–0,00	0,00–0,00	0,00–0,00
N _{nieorg}	g N/m ³	1,10–4,78	0,79–4,51	0,67–4,23	0,62–4,18	0,51–3,84	0,51–3,83
PO ₄ ⁻³	g PO ₄ /m ³	0,04–0,23	0,02–0,09	0,00–0,05	0,00–0,05	0,00–0,03	0,00–0,03
B	g Pt/m ³	8,2–35,4	5,4–22,6	4,9–17,2	3,6–11,8	1,4–8,0	1,2–7,4
M	NTU	1,43–15,20	0,01–3,69	0,01–3,37	0,01–1,30	0,01–3,67	0,01–0,20
UV ₂₅₄	l/m	6,42–32,14	4,46–20,50	4,06–15,62	2,82–9,70	1,16–6,68	0,88–6,18

Tabela 4.2. Zakres wartości wskaźników jakości wody infiltracyjnej w kolejnych punktach poboru prób (ZOW2)

Parametr	Jednostka	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Temp.	°C	7,9–15,8	8,0–15,5	8,0–15,5	8,0–15,7	8,1–15,7	8,1–16,3
pH		6,6–7,2	7,0–7,8	7,0–7,7	7,0–7,8	6,9–7,6	7,2–7,9
O ₂	g O ₂ /m ³	2,52–7,13	4,26–14,84	4,20–15,49	4,81–18,75	4,03–16,88	4,20–17,79
Zas.	val/m ³	2,55–3,24	2,59–3,25	0,70–3,25	2,56–3,13	2,53–3,06	2,73–3,36
CO _{2agr}	g CO ₂ /m ³	0,66–12,80	0,00–2,12	0,00–2,12	0,00–2,74	0,00–5,94	0,00–0,80
OWO	g C/m ³	1,44–5,16	1,41–5,04	1,09–4,66	1,02–4,16	0,75–3,67	0,75–3,30
RWO	g C/m ³	1,21–4,83	1,19–4,76	0,88–4,55	0,82–3,70	0,41–3,42	0,38–3,30
BRWO	mg C/m ³	0,11–0,39	0,10–0,38	0,10–0,38	0,23–0,51	0,04–0,31	0,05–0,24
NH ₄ ⁺	g N/m ³	0,11–0,31	0,07–0,28	0,02–0,16	0,02–0,14	0,01–0,11	0,01–0,11
NO ₃ ⁻	g N/m ³	0,26–0,95	0,26–0,94	0,24–0,91	0,24–0,88	0,16–0,68	0,16–0,68
NO ₂ ⁻	g N/m ³	0,00–0,01	0,00–0,00	0,00–0,00	0,00–0,00	0,00–0,00	0,00–0,00
N _{nieorg}	g N/m ³	0,45–1,24	0,44–1,10	0,29–0,93	0,26–0,90	0,21–0,70	0,21–0,70
PO ₄ ⁻³	g PO ₄ /m ³	0,05–0,37	0,03–0,29	0,01–0,10	0,01–0,09	0,01–0,06	0,01–0,06
B	g Pt/m ³	9,4–19,5	8,9–18,1	3,6–11,0	3,1–8,1	1,2–5,7	1,0–4,7
M	NTU	3,28–33,40	2,39–23,30	0,01–2,14	0,01–0,79	0,01–0,18	0,01–0,05
UV ₂₅₄	l/m	7,52–9,90	7,24–9,68	3,30–7,98	1,62–5,84	1,02–5,06	0,62–4,40

Tabela 4.3. Zakres wartości wskaźników jakości wody w kolejnych punktach poboru prób (ZOW3)

Parametr	Jednostka	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temp.	°C	3,9–22,0	3,6–21,4	7,3–16,4	7,2–19,1	6,4–16,0	7,7–17,0
pH		7,1–8,1	7,1–8,1	7,0–7,9	6,1–7,1	6,4–7,0	7,3–7,9
O ₂	g O ₂ /m ³	1,80–12,40	6,59–14,80	3,96–10,08	3,38–7,73	7,98–12,60	9,00–12,21
Zas.	val/m ³	2,70–3,52	2,75–3,75	2,94–3,50	1,97–2,63	2,45–3,35	2,93–3,35
CO _{2agr}	g CO ₂ /m ³	0,00–2,64	0,00–0,44	0,00–5,28	1,50–33,22	0,00–27,45	0,00–1,80
OWO	g C/m ³	6,22–17,56	5,93–14,75	4,50–9,85	2,02–6,31	1,99–5,08	1,29–5,03
RWO	g C/m ³	5,30–13,56	5,00–13,25	3,27–9,54	1,34–5,98	1,15–4,94	0,80–4,93
BRWO	mg C/m ³	0,16–1,84	0,15–1,79	0,18–1,23	0,11–0,86	0,11–1,00	0,11–0,88
NH ₄ ⁺	g N/m ³	0,04–1,80	0,04–0,98	0,08–1,18	0,01–1,05	0,01–0,56	0,00–0,45
NO ₃ ⁻	g N/m ³	0,78–10,52	0,55–9,73	0,40–7,90	0,38–7,60	0,35–7,60	0,35–7,60
NO ₂ ⁻	g N/m ³	0,00–0,03	0,00–0,03	0,00–0,01	0,00–0,01	0,00–0,01	0,00–0,00
N _{nieorg}	g N/m ³	1,07–10,79	0,75–9,87	0,66–8,17	0,48–7,72	0,41–7,63	0,40–7,63
PO ₄ ⁻³	g PO ₄ /m ³	0,05–1,03	0,02–0,84	0,05–0,55	0,00–0,17	0,00–0,06	0,00–0,06
B	g Pt/m ³	22,0–53,2	19,0–52,0	20,2–50,0	7,8–21,0	3,0–14,2	3,0–13,0
M	NTU	2,0–51,1	1,2–29,1	1,8–25,8	0,8–12,6	0,0–2,1	0,0–0,8
UV ₂₅₄	l/m	17,66–37,74	11,3–35,1	11,83–27,56	5,06–12,3	1,92–7,70	1,58–7,58

Tabela 4.4. Zakres wartości wskaźników jakości wód naturalnych przed i po wymianie jonowej (dawki 5–30 cm³/dm³)

Parametr	Jednostka	Przed wymianą jonową			Po wymianie jonowej		
		WZ	WP	WI	WZ	WP	WI
RWO	g C/m ³	3,75–9,55	3,27–9,54	2,49–3,45	0,60–3,48	0,66–2,99	0,58–2,37
BRWO	g C/m ³	0,33–0,85	0,35–0,53	0,11–0,30	0,21–0,80	0,21–0,48	0,09–0,28
UV ₂₅₄	l/m	17,9–27,6	6,4–32,1	7,9–9,8			
N–NO ₃ ⁻	g N/m ³	1,26–4,70	0,26–1,83	0,26–0,78	0,10–2,65	0,04–0,57	0,04–0,35
PO ₄ ⁻³	g PO ₄ ⁻³ /m ³	0,06–0,22	0,05–0,28	0,15–0,24	0,01–0,14	0,00–0,14	0,01–0,18
N–NO ₂ ⁻	g N/m ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N–NH ₄ ⁺	g N/m ³	0,02–0,33	0,09–0,45	0,13–0,38	0,02–0,33	0,09–0,45	0,13–0,38

Tabela 4.5. Zakres zawartości organicznych substancji w roztworach modelowych przed i po wymianie jonowej (dawki 5–30 cm³/dm³)

Parametr	Jednostka	Roztwory zawierające tylko BRWO		Roztwory zawierające substancje organiczne o różnej masie	
		przed	po	przed	po
RWO	g C/m ³	0,50–10,0	0,45–8,22	5,00–15,00	3,11–11,27
BRWO	g C/m ³	0,50–10,0	0,45–8,22	0,20–0,75	0,08–0,41
UV ₂₅₄	l/m	0,02–0,40	0,00–0,0,2	11,20–38,10	0,78–7,80

Tabela 4.6. Zakres zawartości substancji organicznych w roztworach modelowych przed i po procesie fotolizy (czas naświetlania 10–60 min)

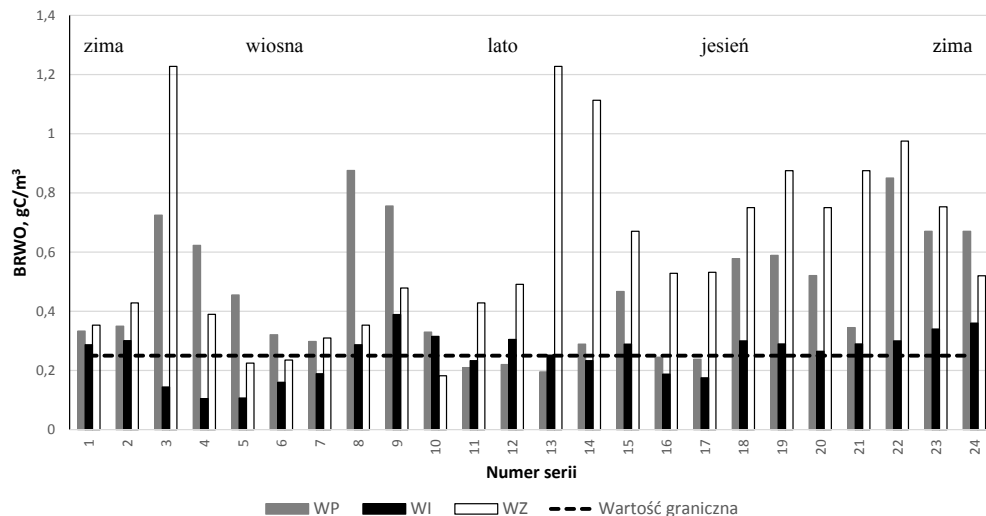
Parametr	Jednostka	Roztwory zawierające tylko BRWO		Roztwory zawierające substancje organiczne o różnej masie	
		przed	po	przed	po
RWO	g C/m ³	0,50–7,50	0,35–5,98	1,50–15,00	0,80–9,38
BRWO	g C/m ³	0,50–7,50	0,35–5,98	0,25–1,40	0,15–0,83
UV ₂₅₄	l/m	0,02–0,32	0,00–0,14	7,70–25,35	3,20–12,34

Tabela 4.7. Zakres wartości wskaźników jakości wody powierzchniowej przed i po procesie fotolizy

Wskaźnik	Jednostka	Woda surowa			
		Powierzchniowa		Infiltracyjna	
		przed	po	przed	po
B	g Pt/m ³	7,80–11,10	3,70–9,50	5,80–7,90	3,30–5,30
UV ₂₅₄	l/m	9,00–20,50	2,20–15,36	7,50–9,85	5,40–7,10
RWO	g C/m ³	6,68–14,30	2,74–11,78	5,20–6,80	3,15–4,85
BRWO	g C/m ³	0,39–0,89	0,07–0,64	0,12–0,35	0,08–0,20
NBRWO	g C/m ³	6,29–13,51	2,53–11,24	5,11–6,54	3,05–4,62
Wskaźnik	Jednostka	Woda oczyszczona			
		Powierzchniowa		Infiltracyjna	
		przed	po	przed	po
B	g Pt/m ³	2,30–4,40	1,50–3,80	2,20–3,30	1,50–2,10
UV ₂₅₄	l/m	2,92–3,52	1,72–3,30	1,85–2,50	1,10–1,55
RWO	g C/m ³	2,77–4,10	1,54–3,64	1,68–2,55	0,98–1,67
BRWO	g C/m ³	0,12–0,42	0,02–0,35	0,09–0,28	0,05–0,15
NBRWO	g C/m ³	2,48–3,68	1,52–3,29	1,57–2,30	0,90–1,49

Poza dużą zmiennością stężenia OWO, wody te charakteryzowały się również dużą zawartością tych substancji. Generalnie największy poziom organicznego zanieczyszczenia stwierdzono w wodzie zmieszanej, wyjątek stanowiła próbka wody powierzchniowej pobrana w listopadzie.

Istotne jest to, że – niezależnie od rodzaju ujmowanej wody oraz zmienności jej składu w ciągu roku – dominująca wśród substancji organicznych była frakcja rozpuszczona, która stanowiła: 54,2–96,0%, 62,8–99,2% i 64,3–98,5%, odpowiednio dla wody: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej. Dominujący udział substancji rozpuszczonych wśród związków organicznych powoduje, że do ich skutecznego usuwania z oczyszczanych wód wymagane jest zastosowanie procesów wspomagających ich eliminację. Dominująca zaś wśród rozpuszczonych substancji organicznych była frakcja niebiodegradowalna, stanowiąca średnio 89,4%, 87,5% i 89,4% RWO, odpowiednio dla WP, WI i WZ.



Rys. 4.2. Zmienność zawartości BRWO w ujmowanych wodach

Niezależnie od rodzaju wody o zawartości tej frakcji decydowała zawartość substancji absorbujących promieniowanie UV, o czym świadczą stwierdzone na poziomie ufności $\alpha = 0,05$ korelacje liniowe:

$$\text{NBRWO} = 0,2565 \cdot \text{UV}_{254} + 0,96 \text{ (WP)},$$

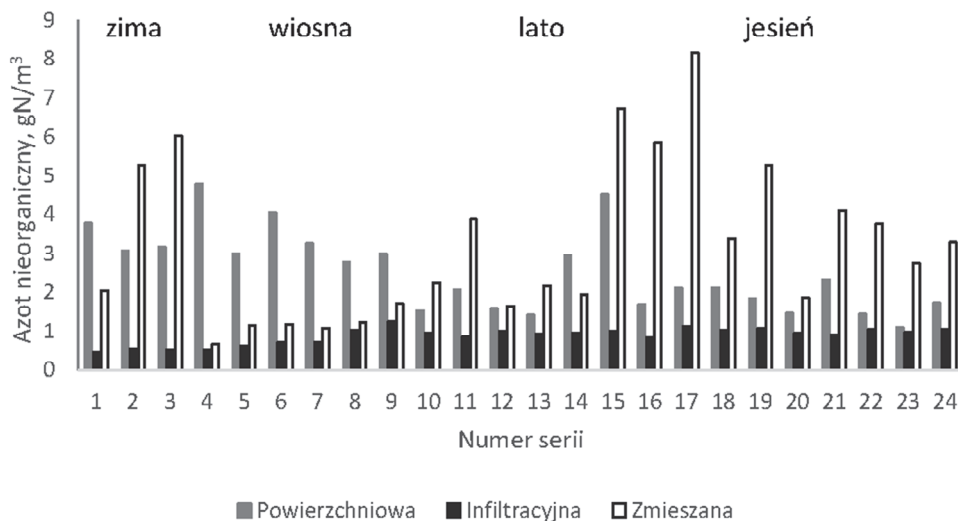
$$\text{NBRWO} = 0,2845 \cdot \text{UV}_{254} + 4,98 \text{ (WI)},$$

$$\text{NBRWO} = 0,2109 \cdot \text{UV}_{254} + 1,84 \text{ (WZ)}.$$

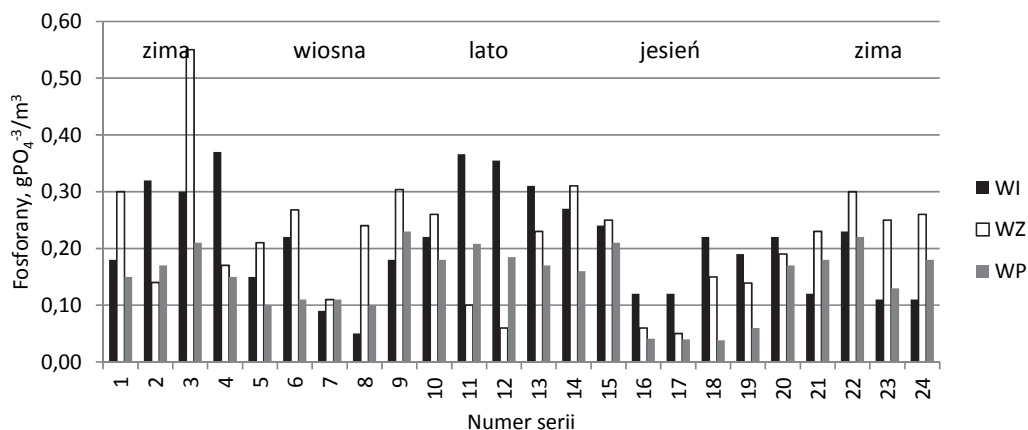
Obecność tak dużej ilości substancji refrakcyjnych świadczy o dużym potencjale tworzenia UPD. Organiczne substraty pokarmowe stanowiły zaledwie niewielki ułamek rozpuszczonych związków organicznych, a mimo to 79,2%, 87,5% i 62,5% próbek, odpowiednio WP, WZ i WI, charakteryzowało się stężeniem BRWO większym niż graniczny ($0,25 \text{ g C/m}^3$) w aspekcie wtórnego rozwoju mikroorganizmów (rys. 4.2).

Wszystkie trzy badane wody charakteryzowały się dużą zawartością związków azotu nieorganicznego (rys. 4.3), wśród których dominowały jony azotanowe. Udział NO_3^- w azocie nieorganicznym mieścił się w granicach 73,9–99,2%, 51,7–89,6% i 48,2–98,3%, odpowiednio dla WP, WI i WZ. Najmniejsze stężenie tych jonów, jak można było się spodziewać, stwierdzono w wodzie infiltracyjnej. W odniesieniu do jonów amonowych stwierdzono odwrotną zależność, a więc największe ich stężenie w wodzie infiltracyjnej i znacznie mniejsze – w wodach powierzchniowej i zmieszanej. Udział tych jonów w azocie nieorganicznym we wszystkich trzech wodach mieścił się w szerokich zakresach wynoszących 0,8–26,1%, 10,4–48,3% i 2,1–51,8%, odpowiednio dla wód: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej.

Niezależnie od ilości i rodzaju nieorganicznych związków azotu, próbki wszystkich wód charakteryzowały się stężeniem N_{nieorg} wielokrotnie większym niż graniczny



Rys. 4.3. Zmienność zawartości azotu nieorganicznego w wodach: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej



Rys. 4.4. Zmienność zawartości jonów fosforanowych w wodach: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej

(0,2 g N/m³) w aspekcie ograniczenia rozwoju mikroorganizmów. Wszystkie pobierane wody surowe zawierały również jony fosforanowe, których stężenia mieściły się w bardzo szerokich zakresach. W odniesieniu do tego substratu pokarmowego największą zmienność stwierdzono dla wody zmieszanej, a najmniejszą – dla wody powierzchniowej (rys. 4.4). We wszystkich próbkach każdej z wód stężenie fosforanów było większe od granicznego w aspekcie stabilności biologicznej, dlatego w odniesie-

niu do tego substratu pokarmowego również nie można uznać go za czynnik ograniczający rozwój mikroorganizmów.

Wszystkie wody surowe charakteryzowały się dużą zawartością substancji biogenych, a ich poziom zanieczyszczenia generalnie jest zgodny z szeregiem WZ>WP>>WI. Każda z tych wód charakteryzowała się odmiennym składem i udziałem poszczególnych form azotu nieorganicznego i frakcji substancji organicznych w całkowitej ich zawartości. Konsekwencją tego było stosowanie różnych układów technologicznych do ich oczyszczania oraz różna podatność na ich eliminację w jednostkowych procesach oczyszczania.

5. Zmiany zawartości organicznych substratów pokarmowych podczas oczyszczania wody

Liczne badania [30, 106, 128, 155] dotyczące usuwania naturalnej materii organicznej z wody wykazały, że skuteczność ich eliminacji zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od właściwości oczyszczanej wody, np. wartości pH, ilości i rodzaju substancji organicznych w niej zawartych. O zawartości substancji organicznych w oczyszczonej wodzie decyduje również rodzaj oraz sekwencja jednostkowych procesów jej oczyszczania.

Bardzo często konwencjonalne układy technologiczne nie zapewniają wystarczającej eliminacji materii organicznej [128, 251]. Dlatego rozbudowuje się je o procesy wspomagające usuwanie substancji organicznych, zwłaszcza tych trudnych do usunięcia w konwencjonalnych procesach. Istotne jest bowiem usunięcie substancji organicznych nie tylko do stężeń dopuszczalnych w wodzie do picia [175, 176], ale do poziomu zapobiegającego zagrożeniom związanym z ich obecnością i obecnością produktów ich przemian.

5.1. Usuwanie biodegradowalnych substancji organicznych w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody

Eliminacja BRWO w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody, jak wskazują badania [23, 221], jest ograniczona i zmienna w czasie – zwłaszcza w sytuacji oczyszczania wód powierzchniowych. Konsekwencją tego jest konieczność ustalenia przydatności tych procesów dla wód o określonych właściwościach i składzie. W tabeli 5.1 zestawiono zakresy zmniejszenia frakcji substancji organicznych w analizowanych jednostkowych procesach oczyszczania wody. W konwencjonalnych procesach największe zmniejszenie zawartości organicznych substratów pokarmowych stwierdzono w procesie koagulacji. W procesie tym usuwane są głównie hydrofobowe substancje o dużej masie cząsteczkowej [12, 22, 88]. Jak wykazali Szlachta i Adamski [200], wraz ze wzrostem wartości specyficznej absorpcji w ultrafiolecie (SUVA)

Tabela 5.1. Zakres zmian stężenia frakcji substancji organicznych

Proces	ΔOWO , g C/m ³	ΔRWO , g C/m ³	ΔBRWO , g C/m ³
Mikrocedzenie	0,11–3,41	0,02–1,23	0,00–0,19
Koagulacja kontaktowa	0,99–5,48	0,90–5,48	0,01–0,42
Koagulacja objętościowa	0,51–4,20	0,30–3,67	0,02–0,55
Filtracja przez złoża piaskowe (WP)	0,05–1,56	0,01–1,14	0,00–0,04
Filtracja przez złoża piaskowe (WI)	0,02–0,48	0,01–0,25	0,00–0,02
Pośrednie utlenianie chemiczne	0,03–2,37	0,00–1,89	0,00–0,37*
Ozonowanie WP	0,00–1,79	0,00–1,35	0,05*–0,35*
Ozonowanie WI	0,02–0,47	0,02–0,40	0,07*–0,24*
Filtracja przez złoża GWA WP	0,39–2,58	0,32–2,49	0,07–0,53
Filtracja przez złoża GWA WI	0,21–0,80	0,15–0,78	0,09–0,28
Dezynfekcja WP	0,00–0,64	0,00–0,64	0,00–0,07
Dezynfekcja WI	0,01–0,52	0,00–0,52	0,01*–0,04
Dezynfekcja WZ	0,05–1,80	0,01–1,78	0,05*–0,30
Wymiana jonowa MIEX®**	1,25–8,05	1,25–8,05	0,03–0,35
Fotoliza**	0,90–2,22	0,90–2,22	0,32–0,65

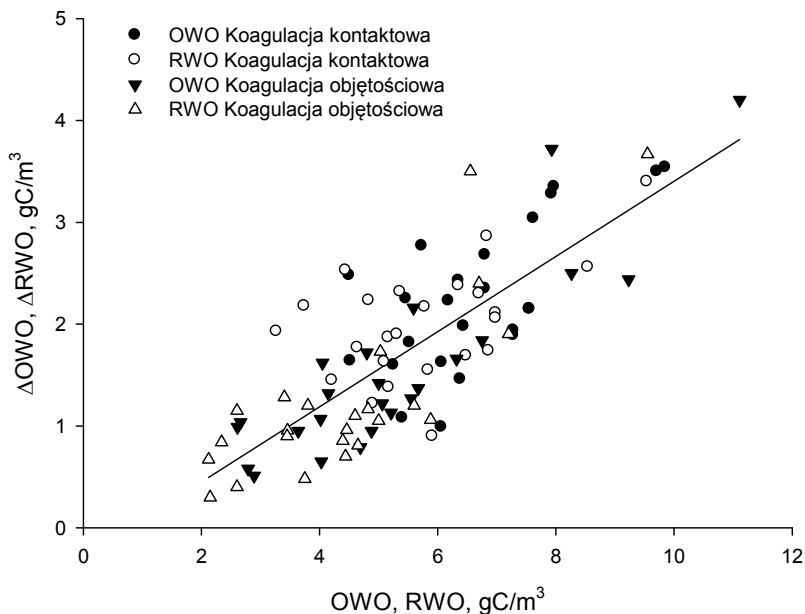
* Stwierdzono wzrost wartości tego wskaźnika.

** Wyniki badań laboratoryjnych na roztworach rzeczywistych.

substancji organicznych zawartych w wodzie wzrasta skuteczność ich usuwania w procesie koagulacji. Dlatego podczas koagulacji zachodzi znacznie skuteczniejsze obniżenie wartości absorbancji UV niż zmniejszenie stężenia BRWO [27, 40].

Wyniki badań własnych autorki wykazały, że zarówno dla koagulacji kontaktowej, jak i objętościowej zmniejszenie zawartości substancji organicznych, a szczególnie ich frakcji rozpuszczonej, zależało głównie od poziomu zanieczyszczenia wody poddawanej temu procesowi (rys. 5.1) [236].

Konsekwencją tego była większa eliminacja wszystkich frakcji substancji organicznych podczas koagulacji kontaktowej po zastosowaniu siarczynu żelaza, której poddawana była bardziej zanieczyszczona woda zmieszana. Uzyskaną mniejszą skuteczność wstępnie zhydrolizowanego koagulantu stosowanego do oczyszczania wody powierzchniowej należy tłumaczyć, poza mniejszą zawartością substancji organicznych, stosowaniem podczas oczyszczania wody zmieszanej blisko 4-krotnie większych dawek FeSO_4 niż chlorku poliglinu. Badania Świdorskiej-Bróz i innych [204] wskazują na znacznie większą skuteczność koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w porównaniu do hydrolizujących. Badania te prowadzone były jednak przy zbliżonych dawkach poszczególnych koagulantów (g Al/g C). Analiza wyników badań

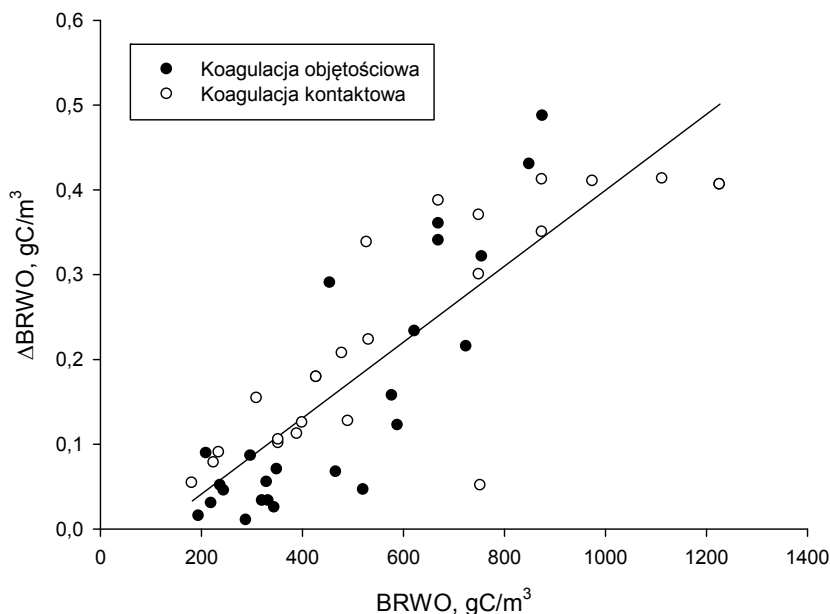


Rys. 5.1. Zależność między zawartością ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego a zmniejszeniem ich stężeń

uzyskanych dla wody powierzchniowej i zmieszanej nie wykazała jednak istotnej korelacji pomiędzy dawką koagulantów a zmniejszeniem zawartości substancji organicznych i ich frakcji. Prawdopodobnie spowodowane jest to zużyciem koagulantów na strącanie nieorganicznych trudno rozpuszczalnych substancji (np. fosforanów) [2, 184] lub zbyt długimi czasami realizacji poszczególnych etapów koagulacji i sedymentacji (tab. 4.1 i 4.3).

Dla żadnej z analizowanych wód nie stwierdzono istotnego wpływu wartości pH oczyszczanej wody na skuteczność eliminacji substancji organicznych. Jednakże zakres zmienności tego parametru dla wszystkich wód był ograniczony do przedziału pH 6,6–8,1. Początkowe stężenie BRWO determinowało stopień jego eliminacji jedynie dla wody powierzchniowej, a więc koagulacji objętościowej chlorkiem poliglinu, co mogło być spowodowane mniejszą zawartością tych substancji w wodzie powierzchniowej oraz stosowaniem mniejszych (lepiej dobranych) dawek koagulantu. Zbyt duże dawki siarczanu żelaza, użyte do uzdatniania wody zmieszanej, mogą bowiem prowadzić do powtórnej stabilizacji koloidów.

Niezależnie od sposobu realizacji koagulacji, zmniejszenie zawartości organicznych substratów pokarmowych było wprost proporcjonalne do udziału frakcji BRWO w rozpuszczonym węglu organicznym (rys. 5.2), ponieważ większy udział BRWO w RWO ułatwia adsorpcję tych zanieczyszczeń na powierzchni powstających aglome-

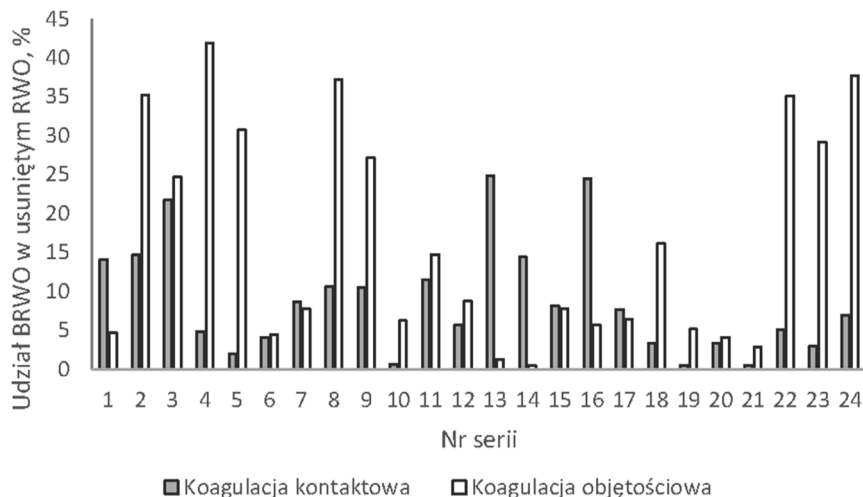


Rys. 5.2. Wpływ udziału frakcji biodegradowalnej w RWO na zmniejszenie zawartości BRWO w procesie koagulacji

ratów. Uzyskane skuteczności usuwania BRWO w zakresie 1,5–79,5% i 6,6–64,8% (odpowiednio: koagulacja kontaktowa i objętościowa) mieściły się w znacznie szerszym zakresie niż stwierdzone przez Volka i innych [222], co może wynikać z różnej struktury substancji organicznych wchodzących w skład frakcji biodegradowalnej [130]. Nie bez znaczenia pozostaje również fakt, że badania prowadzone były w skali technicznej przy zmiennej jakości wód poddawanych procesowi. W tej sytuacji brak jest również możliwości płynnej regulacji parametrów prowadzenia procesu.

Pomimo mniejszej skuteczności usuwania organicznych substratów pokarmowych, podczas koagulacji objętościowej udział frakcji biodegradowalnej w usuniętym RWO był większy (66,7% próbek wody) niż w koagulacji kontaktowej (rys. 5.3). Mniejszy udział BRWO w usuniętym RWO z wody zmieszanej prawdopodobnie wynikał z większego udziału NBRWO w RWO w wodzie przed procesem. Większy udział substancji o większej masie cząsteczkowej (bardziej podatnych na usuwanie w procesie koagulacji) [12, 22] obniżał efektywność usuwania BRWO. Hipotezę tę potwierdzają większe wartości SUVA w wodzie zmieszanej niż w wodzie powierzchniowej, a więc większa podatność na usuwanie substancji organicznych w tym procesie.

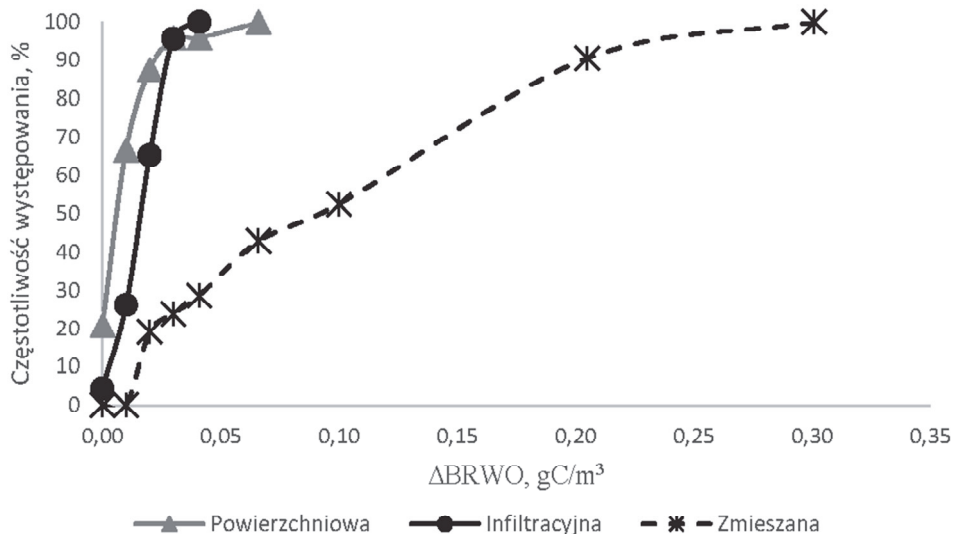
Proces filtracji pospiesznej przez złoża piaskowe, niezależnie od rodzaju wody i poziomu jej zanieczyszczenia, nie miał istotnego wpływu na zmianę zawartości substancji organicznych, a szczególnie ich frakcji biodegradowalnej (tab. 5.1). Również



Rys. 5.3. Zmienność udziału frakcji biodegradowalnej w usuniętym RWO w procesie koagulacji

Ribas i inni [167] stwierdzili bardzo małe zmniejszenie zawartości BRWO w procesie filtracji. I właśnie ze względu na małą skuteczność usuwania organicznych substratów pokarmowych, która w ponad 90% próbek wody powierzchniowej i infiltracyjnej nie przekroczyła granicy błędu analizy, proces ten należy uznać za nieprzydatny w usuwaniu BRWO. Dla żadnej z analizowanych wód nie stwierdzono istotnego wpływu prędkości filtracji (mieszczącej się w przedziale 1,9–3,4 m/h) na obniżenie zawartości organicznych substratów pokarmowych.

Dezynfekcja, jako ostatni etap oczyszczania wody, ma decydujący wpływ na zawartość organicznych substratów pokarmowych. Niezależnie od rodzaju wody, proces dezynfekcji nie powodował dużych zmian zawartości substancji organicznych (tab. 5.1), co spowodowane było małym zanieczyszczeniem wód poddawanych temu procesowi. We wszystkich próbkach wody powierzchniowej, w 91,7% próbek wody infiltracyjnej i 87,5% próbek wody zmieszanej stwierdzono zmniejszenie stężenia organicznych substratów pokarmowych. Z kolei w pozostałych próbkach wzrost stężenia BRWO był nieznaczny i wynosił $0,01 \text{ g C/m}^3$ dla wody infiltracyjnej, dla wody zmieszanej zaś mieścił się w zakresie $0,005\text{--}0,049 \text{ g C/m}^3$. Natomiast inne badania [6, 83, 221] wykazały znaczne zwiększenie zawartości BRWO podczas chlorowania wody, wynikające z transformacji wielkocząsteczkowych substancji organicznych do mniejszych ich frakcji. Zaobserwowany dominujący udział mineralizacji nad transformacją, dla wszystkich trzech rodzajów wód, wynika z warunków prowadzenia dezynfekcji, a mianowicie – stosowania jej jako drugiego stopnia utleniania chemicznego (po utlenianiu pośrednim), a więc po transformacji substancji organicznych podatnych na przekształcanie w wyniku utleniania. Dodatkowo na przebieg przemian substancji or-



Rys. 5.4. Częstotliwość zmniejszenia zawartości BRWO w procesie dezynfekcji (krzywe sumowe)

ganicznych podczas dezynfekcji duży wpływ miało małe stężenie wszystkich frakcji substancji organicznych w wodzie poddawanej temu procesowi.

Dla wody powierzchniowej i infiltracyjnej zmniejszenie stężenia BRWO po dezynfekcji generalnie było małe i w większości próbek wody nie przekroczyło granicy błędu analizy. Natomiast dla wody zmieszanej, charakteryzującej się największym poziomem zanieczyszczenia, zmniejszenie to było największe (rys. 5.4). Tak istotne różnice w przemianie substancji organicznych i skuteczności usuwania frakcji biodegradowalnej wynikają z różnej struktury materii organicznej obecnej w wodach poddawanych dezynfekcji [148]. Różne właściwości substancji organicznych w poszczególnych wodach wpływa na skuteczność przebiegu transformacji wielkocząsteczkowych substancji organicznych do mniejszych – biodegradowalnych. Na reaktywność substancji organicznych w wodach poddawanych dezynfekcji według Sorliniego i innych [196] ma wpływ również rodzaj stosowanego utleniacza. Pomimo stosowania chloru i dwutlenku chloru do dezynfekcji wód powierzchniowej i infiltracyjnej oraz samego dwutlenku chloru dla wody zmieszanej, przebieg procesu był bardzo zbliżony. W żadnej z wód poddawanych dezynfekcji nie stwierdzono istotnych korelacji pomiędzy dawką dezynfektanta/dezynfektantów a zmianą zawartości BRWO. Brak takiej korelacji należy tłumaczyć krótkim czasem kontaktu wody z dezynfektantami, co w odniesieniu do chloru jest niewystarczające dla całkowitego przebiegu reakcji utleniania [245]. Na ostateczną zawartość BRWO po dezynfekcji nie miała wpływu zarówno wartość pH, jak i temperatura oczyszczanej wody.

Średnie skuteczności eliminacji BRWO w konwencjonalnych procesach jednostkowych wskazują na ograniczoną możliwość eliminacji zagrożeń związanych z obec-

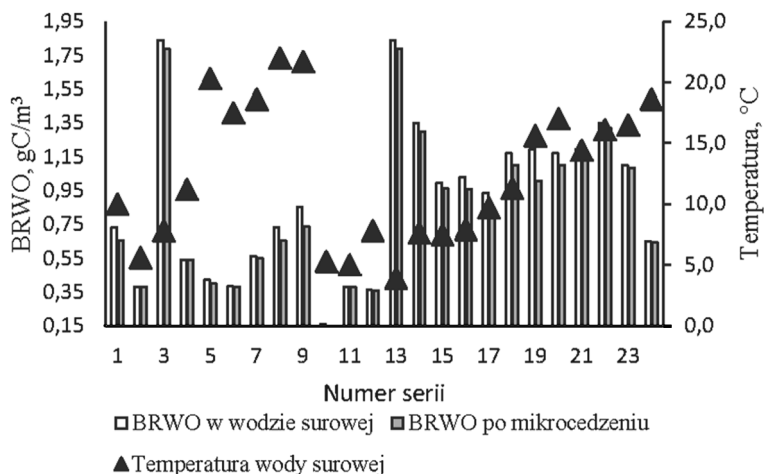
nością tej frakcji substancji organicznych. Jedynie proces koagulacji umożliwia zwiększenie liczby próbek wody o stężeniu BRWO $\leq 0,25 \text{ g C/m}^3$. Dlatego zasadne jest włączanie do konwencjonalnych układów technologicznych oczyszczania wody również innych procesów jednostkowych, które ukierunkowane są na usuwanie substancji organicznych, a zwłaszcza ich frakcji biodegradowalnej.

5.2. Skuteczność jednostkowych procesów oczyszczania wody wspomagających usuwanie organicznych substratów pokarmowych

Wzrost skuteczności usuwania substancji organicznych, w tym frakcji biodegradowalnej, zapewnia rozbudowa konwencjonalnych układów technologicznych o dodatkowe, niestandardowe procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne lub ich kombinacje dedykowane usuwaniu materii organicznej. Poszczególne rozwiązania technologiczne takich procesów stosowane są na różnych etapach oczyszczania wody. Najczęściej są stosowane do wstępnego lub pośredniego oczyszczania wody, a najrzadziej do końcowego (jako wspomaganie dezynfekcji).

5.2.1. Skuteczność procesu mikrocedzenia

Fizyczną metodą wstępnego oczyszczania wody jest proces mikrocedzenia, bardzo rzadko stosowany w skali technicznej. Ma on zastosowanie głównie do podczyszczania silnie zanieczyszczonych wód powierzchniowych [127]. Skuteczność tego procesu zależy przede wszystkim od rodzaju zastosowanego materiału filtracyjnego, a więc wielkości porów. Przeprowadzone badania na mikrositach bębnowych z włóknem filtracyjnym o porach równych $10 \mu\text{m}$ wykazały przydatność tego procesu w usuwaniu substancji organicznych o dużej masie cząsteczkowej, szczególnie w formie nierozpuszczonej (tab. 5.1). Analogiczne rezultaty uzyskali również Markowski i inni [127]. Niestety, w odniesieniu do organicznych substratów pokarmowych (BRWO) stwierdzono znacznie mniejszą skuteczność usuwania niż w stosunku do pozostałych frakcji substancji organicznych. Średnia skuteczność usuwania biodegradowalnych substancji organicznych w tym procesie wyniosła 5,2% i była blisko dwukrotnie mniejsza od stwierdzonej dla OWO. Wielkość zmniejszenia stężenia organicznych substratów pokarmowych była tym większa, im większym stężeniem RWO charakteryzowała się ujmowana woda, co potwierdza korelacja liniowa stwierdzona na poziomie ufności $\alpha = 0,05$: $\Delta\text{BRWO} = 0,008 \cdot \text{RWO} - 0,024 \text{ (g C/m}^3\text{)}$. Nie stwierdzono natomiast wpływu temperatury ujmowanej wody ani zawartości BRWO w wodzie poddawanej mikrocedzeniu na skuteczność eliminacji organicznych substratów pokarmowych (rys. 5.5).



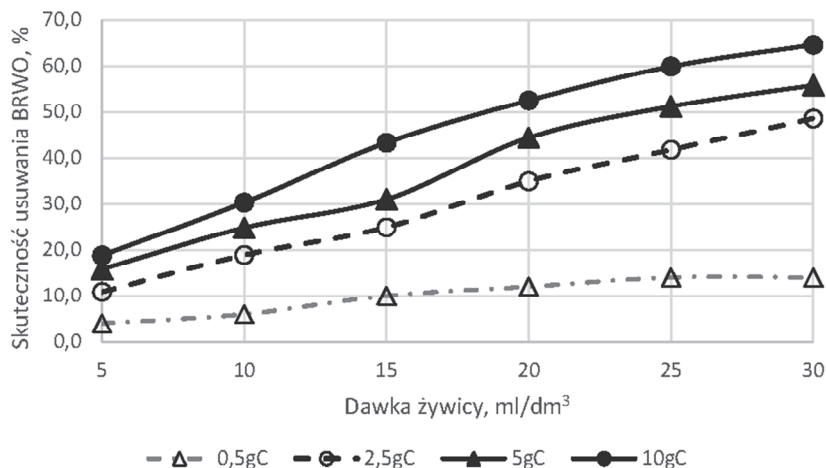
Rys. 5.5. Zmienność zawartości BRWO przed i po mikrocedzeniu w funkcji temperatury wody

Wynika to z usuwania organicznych substratów pokarmowych w wyniku ich adsorpcji na powierzchni innych cząstek stałych, co umożliwia ich zatrzymanie na powierzchni materiału filtracyjnego. Jak wykazała Grochowiecka i inni [54], mikrocedzenie umożliwia zmniejszenie liczebności fitoplanktonu, natomiast jest znacznie mniej skuteczne w usuwaniu BRWO.

5.2.2. Eliminacja organicznych substratów pokarmowych w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEX®

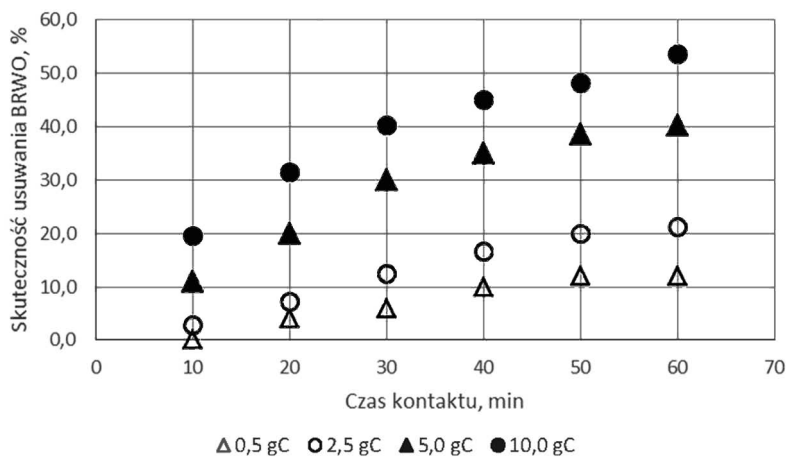
Do wstępnego oczyszczania wody, a szczególnie substancji organicznych, coraz częściej wykorzystywana jest szerokoporowata żywica anionowymienna MIEX®. Żywica ta została wyprodukowana przez firmę Orica w celu selektywnej eliminacji substancji organicznych. Dotychczasowe badania [51, 53, 77, 196] wskazują na dużą przydatność tej żywicy w usuwaniu rozpuszczonego węgla organicznego oraz zmniejszenia wartości absorbancji UV_{254} , a więc wskaźników, których wartości są obniżane podczas koagulacji. Jednak podczas wymiany jonowej, jak wykazał Nkambule [139], wraz ze zmniejszaniem się masy cząsteczkowej substancji organicznych zwiększała się skuteczność ich eliminacji. Natomiast według Kaewsuk i Seo [77] najskuteczniej usuwane były związki o masie $<0,5$ kDa.

Badania laboratoryjne przeprowadzone dla roztworów modelowych zawierających jedynie mieszaninę substancji biodegradowalnych wykazały duże zmniejszenie zawartości BRWO, które rosło wraz ze zwiększeniem dawki żywicy jonowymiennej i poziomu zanieczyszczenia wody tymi substancjami (rys. 5.6). W obecności tylko substancji biodegradowalnych w roztworze, przy małym stężeniu początkowym, skutecz-

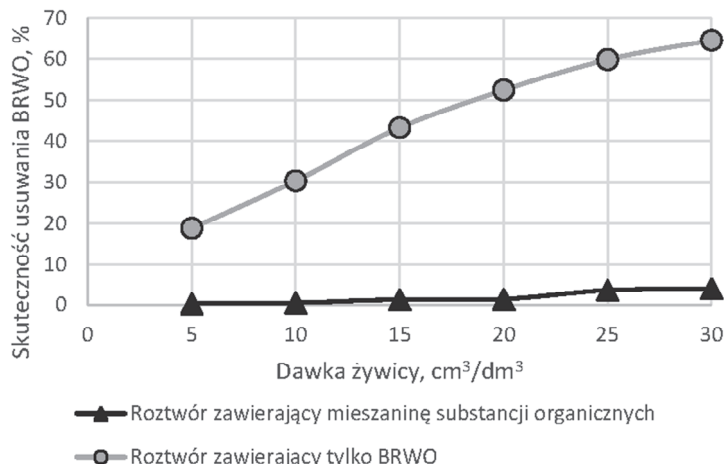


Rys. 5.6. Wpływ dawki żywicy MIEX® i stężenia początkowego BRWO na skuteczność eliminacji organicznych substancji pokarmowych (czas kontaktu 30 min)

ność ich usuwania była bardzo mała, a zwiększenie dawki żywicy nie zapewniało znacznego wzrostu skuteczności ich eliminacji (rys. 5.6). Wynika to z małej podatności na wymianę jonową na żywicy MIEX®, np. kwasów karboksylowych, którą wykazali w swoich badaniach Kaewsuk i Seo [77]. Podobną zależność stwierdzono w badaniach dotyczących wpływu czasu kontaktu wody z żywicą na skuteczność eliminacji organicznych substratów pokarmowych (rys. 5.7). W tym przypadku również najmniejsze zwiększenie skuteczności procesu stwierdzono przy najmniejszym stężeniu początkowym.



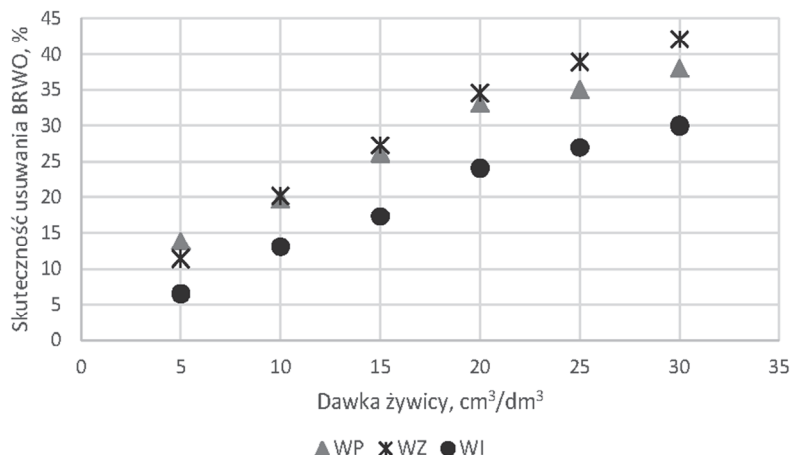
Rys. 5.7. Wpływ czasu kontaktu wody z żywicą jonowymienną MIEX® na skuteczność eliminacji BRWO (roztwór zawierający tylko substancje biodegradowalne, dawka żywicy 20 cm³/dm³)



Rys. 5.8. Porównanie skuteczności usuwania organicznych substratów pokarmowych z roztworów modelowych w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEX® (czas kontaktu 30 min)

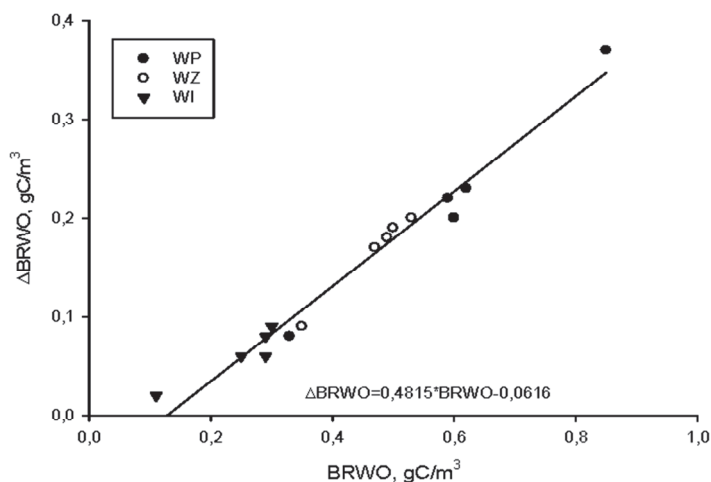
Obecność w roztworze kwasów humusowych, nawet przy bardzo dużym stężeniu początkowym substancji biodegradowalnych, w znacznym stopniu zmniejsza skuteczność usuwania tych substratów pokarmowych (rys. 5.8). Oznacza to, że substancje biodegradowalne wykazują znacznie mniejszą podatność do żywicy MIEX® niż kwasy humusowe. Tak więc wymiana jonowa na żywicy MIEX® nie zapewnia wystarczająco skutecznej eliminacji substancji biodegradowalnych. Jednak uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość wspomagania eliminacji organicznych substratów pokarmowych przez zastosowanie właśnie tego procesu. Ostateczną przydatność żywicy MIEX® w usuwaniu BRWO należy jednak zweryfikować w skali pilotowej i/lub technicznej. Hipotezę tę potwierdzają badania skuteczności usuwania substancji organicznych z wód naturalnych [234]. Wykazały one, że udział frakcji biodegradowalnej w usuniętym RWO był bardzo mały i generalnie zależał od początkowej zawartości RWO w oczyszczanych wodach. Konsekwencją tego była najmniejsza średnia skuteczność usuwania BRWO z wody infiltracyjnej (24,1%), a największa – z wody zmieszanej (34,5%) przy czasie kontaktu 30 min i dawce żywicy $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$.

Przebieg eliminacji substancji biodegradowalnych z roztworów rzeczywistych miał inny charakter niż dla roztworów modelowych. Zwiększenie skuteczności było istotne przy wzroście dawek żywicy $5\text{--}20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, natomiast dalsze zwiększanie dawki nie powodowało istotnego wzrostu skuteczności usuwania BRWO (rys. 5.9). Również wydłużanie czasu kontaktu wody z żywicą nie zapewniło znacznego zwiększenia skuteczności eliminacji BRWO. Największy przyrost skuteczności stwierdzono bowiem w pierwszych 30 minutach procesu [191].



Rys. 5.9. Wpływ dawki żywicy MIEX® na skuteczność eliminacji BRWO z wód naturalnych (czas kontaktu 30 min)

Zależność tę należy tłumaczyć przebiegiem procesu usuwania substancji organicznych głównie na drodze adsorpcji, a w znacznie mniejszym stopniu – przez wymianę jonową, co wykazali Drikas i inni [40]. Badania kinetyki usuwania z wody mikrozanieczyszczeń w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEX® [115] potwierdziły, że przebiega ono zgodnie z izotermą Frondricha.

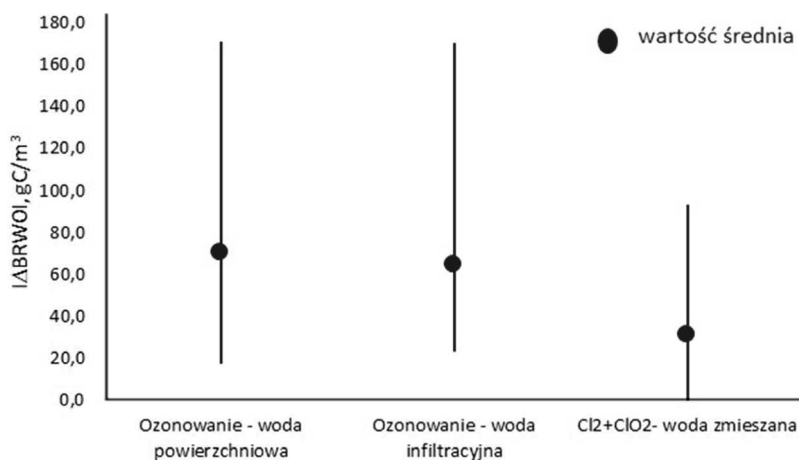


Rys. 5.10. Zależność pomiędzy zmniejszeniem zawartości organicznych substratów pokarmowych w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEX® a ich stężeniem w wodach surowych (czas kontaktu 30 min, dawka 20 cm³/dm³)

Udział substratów pokarmowych w usuniętym RWO z wód naturalnych był mały i mieścił się w zakresach 1,3–4,6%, 1,2–5,8% i 0,8–5,2%, odpowiednio dla wód: powierzchniowej, zmieszanej i infiltracyjnej. Niezależnie od rodzaju wody, stopień zmniejszenia zawartości organicznych substratów pokarmowych był tym większy, im większym stężeniem BRWO charakteryzowała się woda surowa (rys. 5.10). Pomimo małej skuteczności eliminacji organicznych substratów pokarmowych z wód naturalnych, jest ona większa od stwierdzonej w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody.

5.2.3. Zmiana zawartości biodegradowalnych substancji organicznych w procesie utleniania pośredniego

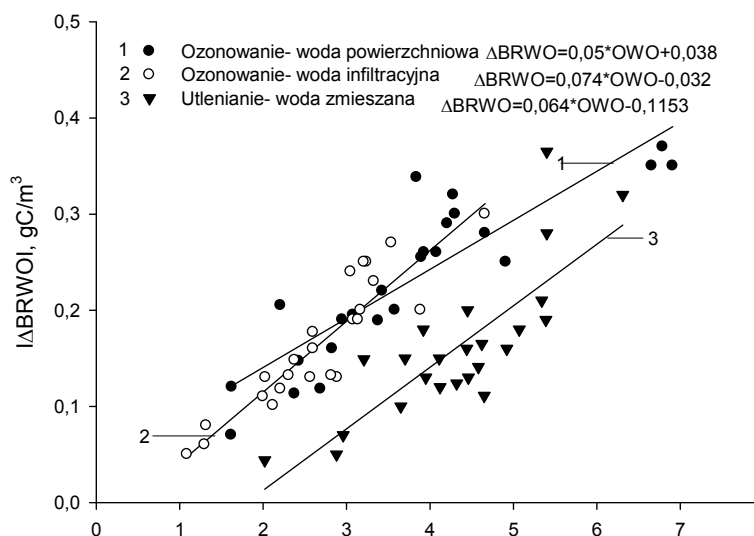
Znacznie częściej niż wymianę jonową, w celu zmniejszenia zawartości organicznych substancji, do układów oczyszczania wody włącza się utlenianie pośrednie [8, 129, 191]. Ma ono zapewnić skuteczną mineralizację substancji organicznych, spowodowaną silnymi właściwościami utleniającymi stosowanego utleniacza. W tym celu powszechnie wykorzystuje się ozon, ze względu na zmniejszenie potencjału tworzenia chlorowanych substancji organicznych po jego stosowaniu [1, 218, 223]. Właśnie powstawanie tych szkodliwych substancji przyczynia się do ograniczenia stosowania chloru do utleniania pośredniego. Niestety, w wyniku utleniania pośredniego, poza obniżeniem stężenia RWO i wartości absorbancji UV_{254} [107, 182], stwierdza się wzrost zawartości organicznych substratów pokarmowych [178, 207]. Niezależnie od rodzaju stosowanego utleniacza, wśród ubocznych produktów utleniania dominują: aldehydy, ketony i proste kwasy karboksylowe [58, 67].



Rys. 5.11. Zakres i średnie zwiększenie stężenia biodegradowalnych substancji organicznych

Analiza wyników badań własnych autorki przeprowadzonych dla wszystkich trzech układów oczyszczania wód wykazała, że ozonowanie stosowane podczas oczyszczania wody powierzchniowej i infiltracyjnej prowadzi do powstawania znacznie większych ilości substancji biodegradowalnych niż podczas utleniania chemicznego mieszaniną chloru i dwutlenku chloru użytego dla wody zmieszanej (rys. 5.11). Wynika to z powstawania w tym procesie jedynie substancji organicznych o mniejszych łańcuchach węglowych, nie tworzą się natomiast niebiodegradowalne chlorowane substancje organiczne, jak np. w przypadku stosowania chloru. Mniejsza ilość powstających substancji biodegradowalnych po zastosowaniu mieszaniny chloru i dwutlenku chloru może wynikać również z reakcji między stosowanymi utleniaczami, a więc zmniejszeniem rzeczywistej dawki utleniaczy i ich potencjału utleniającego.

O jednoczesnym przebiegu mineralizacji oraz transformacji substancji organicznych, we wszystkich trzech rodzajach wód, świadczy znacznie większe zmniejszenie zawartości RWO niż zwiększenie stężenia BRWO. Dominujący udział mineralizacji stwierdzono w 66,7%, 58,3% i 83,3% próbek wody, odpowiednio: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej. W pozostałych próbkach zachodziła natomiast jedynie transformacja materii organicznej do BRWO. Uzyskany stopień mineralizacji substancji organicznych potwierdza przydatność utleniania pośredniego w ich eliminacji. Jednocześnie umożliwia przebieg transformacji materii organicznej do form bardziej podatnych na adsorpcję [4], często stosowaną po ozonowaniu pośrednim. Dla żadnej z wód nie stwierdzono zależności między dawką utleniacza a stopniem mineralizacji substancji organicznych ani ilością powstających substancji biodegradowalnych. Brak



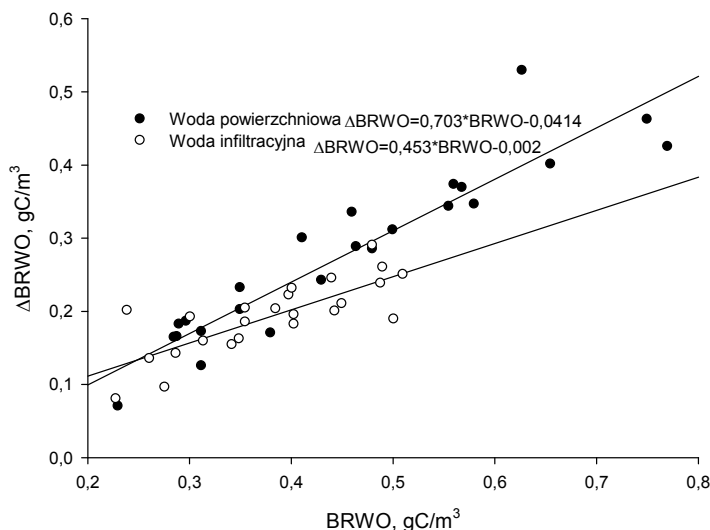
Rys. 5.12. Zależność między zwiększeniem zawartości substancji biodegradowalnych a stężeniem OWO w wodach poddawanych procesowi utleniania pośredniego

takiej zależności należy tłumaczyć zużyciem utleniaczy na reakcje z innymi zredukowanymi substancjami obecnymi w wodzie [226]; w przypadku ozonu – również zbyt długimi czasami kontaktu (tab. 2.1 i 3.2), a w odniesieniu do mieszaniny chloru i dwutlenku chloru – reakcją pomiędzy tymi utleniaczami. Stwierdzono natomiast, że o ilości powstających substancji biodegradowalnych w procesie utleniania pośredniego decyduje zawartość OWO w wodzie poddawanej temu procesowi (rys. 5.12).

Jednostkowy średni wzrost BRWO powstającego z ogólnego węgla organicznego był znacznie większy w wyniku stosowania ozonu niż mieszaniny chloru i dwutlenku chloru. Intensywniejszy przebieg transformacji podczas ozonowania niż podczas chlorowania stwierdził również Lamsal i inni [97]. Prawdopodobnie wynika to z wymaganego dłuższego czasu kontaktu chlorowych utleniaczy z wodą niż ozonu oraz większego potencjału utleniającego ozonu. Zastosowanie utleniania chemicznego umożliwia więc zmniejszenie potencjału tworzenia chlorowanych substancji organicznych, co potwierdziły liczne badania [48, 49, 97, 194], z jednoczesnym wzrostem potencjału wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej [97], co jest pożądanym i stosowanym w praktyce w sytuacji stosowania na dalszym etapie oczyszczania wody procesów zapewniających skuteczną eliminację organicznych substratów pokarmowych, a więc głównie procesów biologicznych. Wśród nich powszechnie wykorzystywana jest filtracja przez aktywne biologicznie złoża GWA [31, 42, 103, 166].

5.2.4. Skuteczność filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA w usuwaniu substancji biodegradowalnych

Występowanie procesu adsorpcji oraz biodegradacji prowadzonej przez mikroorganizmy zasiedlające złoża GWA [90] umożliwia skuteczne usunięcie wszystkich frakcji substancji organicznych. Kozyatnik i inni [90] wykazali, że adsorpcji podlegają głównie substancje o średniej i dużej masie cząsteczkowej, natomiast te o małej masie cząsteczkowej najczęściej wykazują małe powinowactwo z sorbentami. Zwiększenie eliminacji BRWO stwierdza się wraz z wydłużającym się czasem eksploatacji złóż [185], a więc po zasiedleniu ich przez mikroorganizmy. Filtracja przez aktywne biologicznie złoża GWA zapewniła skuteczną eliminację BRWO, mieszczącą się w zakresie 30,4–84,4% i 34,6–67,7%, odpowiednio dla wody powierzchniowej i infiltracyjnej. Skuteczności te były nieznacznie większe od uzyskanych przez Perssona i innych [151] w badaniach laboratoryjnych. Badania Klimenko i innych [87] wykazały, że skuteczność usuwania frakcji biodegradowalnej w procesie filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA zależy przede wszystkim od składu i aktywności błony biologicznej zasiedlającej złoża GWA oraz rodzaju zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie poddawanej oczyszczaniu. Różnicą w aktywności biologicznej mikroorganizmów na powierzchni złóż zasilanych wodą powierzchniową i infiltracyjną należy

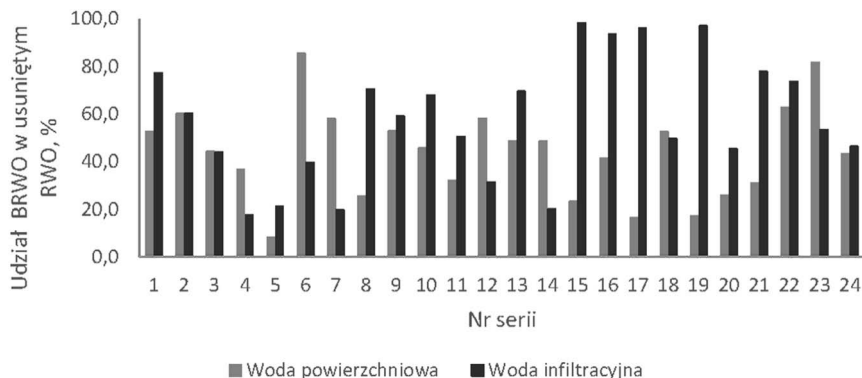


Rys. 5.13. Zależność pomiędzy zmniejszeniem stężenia BRWO a jego zawartością w wodach zasilających aktywne biologicznie złoża adsorpcyjne

Tabela 5.2. Korelacje pomiędzy zawartością substancji organicznych a zmniejszeniem zawartości BRWO w procesie filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA

Woda powierzchniowa	Woda infiltracyjna
$\Delta BRWO = 0,05 \cdot OWO + 0,112$	$\Delta BRWO = 0,03 \cdot OWO + 0,115$
$\Delta BRWO = 0,06 \cdot RWO + 0,115$	$\Delta BRWO = 0,03 \cdot RWO + 0,132$

tłumaczyć więc różnice w uzyskanych skutecznościach. Na efektywność zmniejszenia zawartości organicznych substratów pokarmowych największy wpływ miała ich zawartość w wodach dopływających do złóż adsorpcyjnych (rys. 5.13), między innymi właściwości substancji organicznych obecnych w wodach. Mniejszy ubytek organicznych substratów pokarmowych w wodzie infiltracyjnej wynika z mniejszej zawartości w niej ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego, co potwierdzają stwierdzone na poziomie ufności $\alpha = 0,05$ korelacje liniowe (tab. 5.2). Nie stwierdzono natomiast istotnej korelacji pomiędzy zmniejszeniem zawartości substancji organicznych a czasem kontaktu wody ze złożem GWA. Wynika to z małej prędkości przepływu wody przez złoża GWA, a w konsekwencji – bardzo długich czasów kontaktu. Hipotezę tę potwierdzają badania Tranga i innych [212], którzy wykazali zwiększenie skuteczności usuwania substancji organicznych w pierwszych 20 minutach kontaktu wody z GWA i brak większej skuteczności przy dalszym wydłużaniu czasu kontaktu. Rhim [166] stwierdził, że proces filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA znacznie skuteczniej eliminuje RWO oraz zmniejsza wartość absorbancji UV_{254} niż BRWO. W analizowanych w monografii układach stwierdzono w większości próbek wody in-



Rys. 5.14. Zmienność udziału BRWO w usuniętym RWO w procesie filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA

filtracyjnej, jak i powierzchniowej dominujący udział frakcji biodegradowalnej w RWO usuniętym podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA (rys. 5.14).

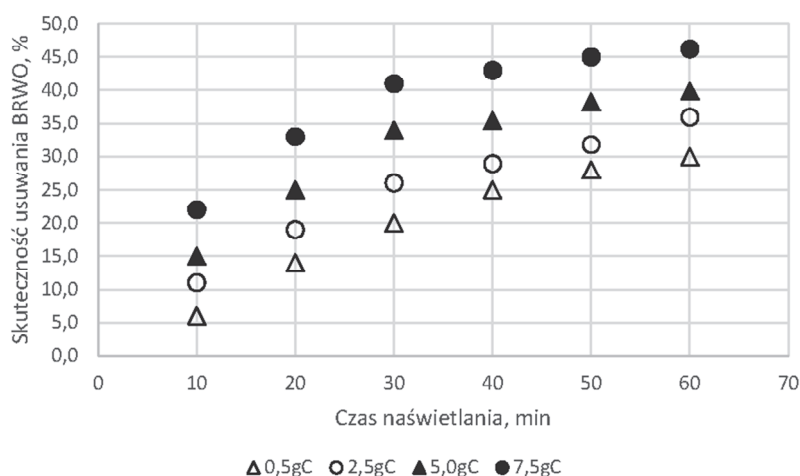
Dominujący udział biodegradacji substancji organicznych (usuwanie BRWO) nad ich adsorpcją (usuwanie cząstek o dużej masie cząsteczkowej) świadczy o częściowym wyczerpaniu pojemności sorpcyjnych złóż adsorpcyjnych i skutecznej eliminacji substancji organicznych przez biodegradację. Hipotezę tę potwierdzają badania [90], które wykazały, że w początkowej fazie eksploatacji złóż GWA zachodzi jedynie adsorpcja, podczas gdy wraz z wydłużającym się czasem eksploatacji tych złóż (a więc wyczerpywaniem pojemności sorpcyjnej) zwiększa się udział biodegradacji jako mechanizmu usuwania substancji organicznych. Porównanie udziału biodegradacji w eliminacji RWO dla wody powierzchniowej i infiltracyjnej wskazuje zatem na znacznie większy stopień wyczerpania pojemności sorpcyjnej złóż, na które dopływa woda infiltracyjna. Uzyskane, dla obydwu rodzajów wód, wyniki potwierdzają przydatność filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA w usuwaniu organicznych substratów pokarmowych, zwłaszcza w sytuacji poprzedzenia tego procesu ozonowaniem [24]. Niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody, a więc składu i ilości materii organicznej dopływającej do złóż GWA zasiedlonych mikroorganizmami, proces ten ułatwia bardzo skutecznie eliminację organicznych substratów pokarmowych.

5.2.5. Ocena wpływu promieniowania UV na zawartość substancji biodegradowalnych

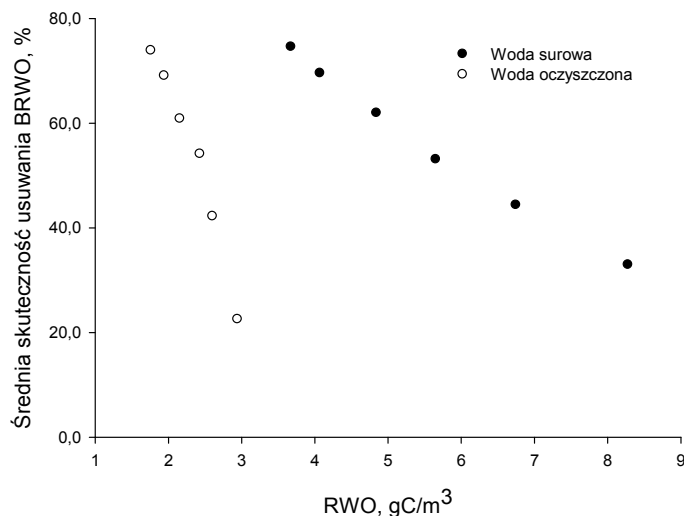
W ostatniej dekadzie, ze względu na konieczność zmniejszenia liczby powstających ubocznych produktów dezynfekcji, a więc obniżenia dawek dezynfektantów, coraz częściej w zakładach oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

wykorzystuje się promieniowanie UV jako pierwszy stopień dezynfekcji [206]. Nisko- i średniociśnieniowe lampy UV poza dezaktywacją mikroorganizmów powodują również przemiany substancji organicznych obecnych w wodzie poddawanej naświetlaniu [39, 71, 144, 163, 173]. Lyon i inni [116] wykazali, że za dawki dezynfekcyjne należy uznać 40–186 mJ/cm², natomiast zwiększenie dawek promieniowania powoduje znacznie intensywniejsze przemiany substancji organicznych w oczyszczanej wodzie. Przeprowadzone badania w skali laboratoryjnej na roztworach modelowych zawierających tylko substancje biodegradowalne wykazały, że największy przyrost skuteczności mineralizacji substancji organicznych uzyskano w pierwszych 30. minutach naświetlania (rys. 5.15).

Skuteczność tego procesu była tym większa, im większą zawartością BRWO charakteryzował się badany roztwór. Pomimo obecności w roztworach tylko substancji o małej masie cząsteczkowej, ich naświetlanie powodowało wzrost absorpcji UV₂₅₄ (tab. 4.5), co świadczy o powstawaniu substancji refrakcyjnych, a więc wzroście potencjału tworzenia THM-ów [186]. Zjawiska takiego nie stwierdzono dla roztworów zawierających nie tylko BRWO, ale również kwasy humusowe. Naświetlanie takiego roztworu prowadziło do zwiększenia biodegradowalności substancji organicznych, podobnie jak wykazano w badaniach Kima i Tanaki [81]. W roztworach tych stwierdzono również mniejszą, niż dla roztworów zawierających tylko BRWO, skuteczność mineralizacji. Naświetlanie wód naturalnych wykazało natomiast, że skuteczność eliminacji substancji organicznych nie zależała od ich zawartości w wodzie poddawanej naświetlaniu, lecz jedynie od rodzaju oczyszczanej wody. Dla wody powierzchniowej, zarówno podczas naświetlania wody surowej, jak i oczyszczonej, uzyskano maksymalnie 75% skuteczność usuwania BRWO (rys. 5.16).

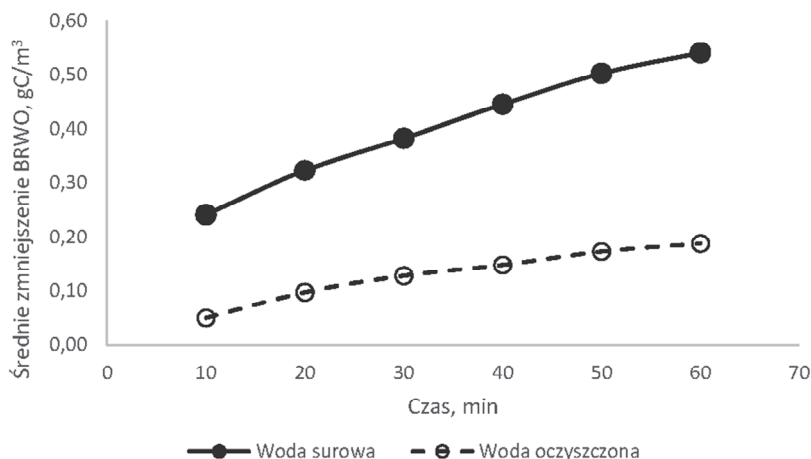


Rys. 5.15. Wpływ czasu naświetlania promieniami UV oraz początkowego stężenia BRWO na skuteczność eliminacji BRWO



Rys. 5.16. Zależność pomiędzy zawartością RWO w wodzie powierzchniowej a skutecznością usuwania BRWO w procesie naświetlania promieniami UV (czas naświetlania 30 min)

W żadnej z próbek wód nie stwierdzono natomiast wzrostu biodegradowalności, co prawdopodobnie spowodowane jest dłuższym czasem naświetlania niż w innych badaniach [81], w których odnotowano wzrost zawartości BRWO. Również niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody, jak i poziomu zanieczyszczenia wód (surowej i oczyszczonej), wzrost skuteczności eliminacji substancji organicznych, podobnie jak dla roztworów modelowych, był największy w pierwszych 30 minutach naświetlania (rys. 5.17).



Rys. 5.17. Wpływ czasu naświetlania na skuteczność usuwania BRWO (woda infiltracyjna)

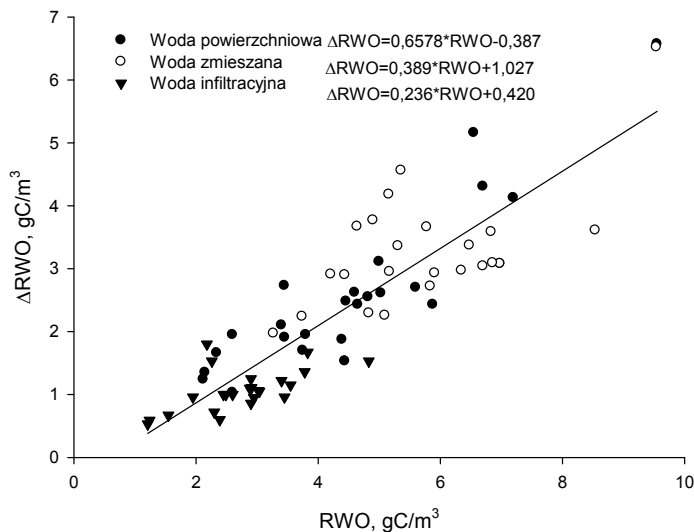
Ilość usuwanych substancji organicznych natomiast była tym większa, im większą zawartością charakteryzowały się wody poddawane temu procesowi. Proces fotolizy, podobnie jak utleniania chemicznego, może prowadzić zarówno do eliminacji substancji organicznych, jak i przemian powodujących wzrost biodegradowalności substancji organicznych [39, 71].

Skuteczność usuwania organicznych substratów pokarmowych w procesach wspomagających eliminację substancji organicznych najczęściej jest większa od stwierdzanej w konwencjonalnych jednostkowych procesach oczyszczania wody. Niestety, wśród usuwanych substancji organicznych dominują jednak te absorbujące promieniowanie UV, a więc prekursorzy UPD, a nie frakcja biodegradowalna. Świadczą o tym znacznie większe skuteczności usuwania RWO i NBRWO oraz zmniejszenie wartości absorbancji UV niż zmniejszenie stężenia BRWO.

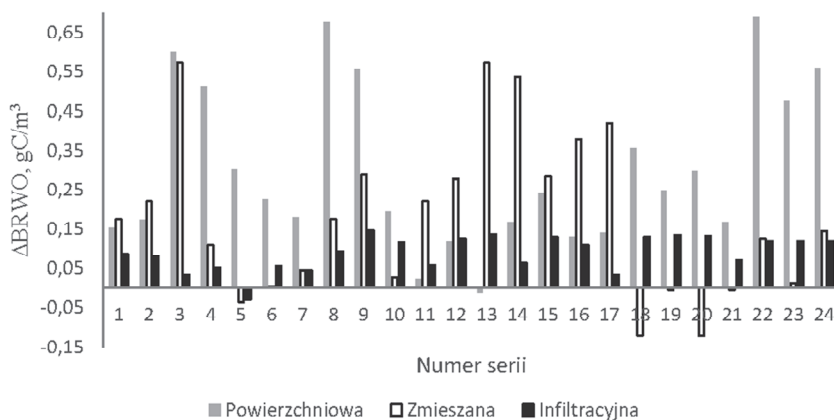
5.3. Usuwanie organicznych substratów pokarmowych w układach technologicznych oczyszczania wody

Skuteczna eliminacja organicznych substratów pokarmowych w konwencjonalnych układach technologicznych jest niewystarczająca do inhibicji wtórnego rozwoju mikroorganizmów [88]. Brak możliwości całkowitego zahamowania rozwoju mikroorganizmów wynika ze stosowania jednostkowych procesów oczyszczania ukierunkowanych na usuwanie kwasów humusowych i prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji chlorem [134]. Również dodatkowe jednostkowe procesy oczyszczania wody włączane do układów technologicznych niejednokrotnie jedynie zmniejszają potencjał wtórnego rozwoju mikroorganizmów, a nie inhibują go. Dlatego istotne jest, aby sekwencja procesów w układzie technologicznym zapewniła skuteczną eliminację BRWO. Ocena skuteczności układów oczyszczania wody: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej wykazała, że stężenie organicznych substratów pokarmowych w oczyszczanej wodzie zależy przede wszystkim od zawartości substancji organicznych w ujmowanej wodzie oraz rodzaju stosowanych jednostkowych procesów oczyszczania [233].

Zgodnie z oczekiwaniami, niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody oraz poziomu jej zanieczyszczenia związkami organicznymi, wśród usuniętego OWO dominowała frakcja rozpuszczona. Stanowiła ona średnio 84,3%, 86,3% i 84,0%, odpowiednio dla: WP, WZ i WI. Natomiast eliminacja RWO była wprost proporcjonalna do jego zawartości w wodach surowych (rys. 5.18). Pomimo skutecznej eliminacji rozpuszczonej frakcji substancji organicznych, w każdym z analizowanych układów stwierdzono dużą zmienność w eliminacji organicznych substratów pokarmowych (rys. 5.19). W jednej próbie wody powierzchniowej i infiltracyjnej oraz w pięciu próbkach



Rys. 5.18. Zależność między początkową zawartością rozpuszczonego węgla organicznego a zmniejszeniem jego stężenia w układach technologicznych oczyszczania wody



Rys. 5.19. Zmiany zawartości organicznych substratów pokarmowych w układach oczyszczania wody powierzchniowej, zmieszanej i infiltracyjnej

wody zmieszanej zawartość BRWO w wodzie oczyszczonej była większa niż stwierdzona w wodzie surowej (rys. 5.19). Wynika to z powstawania bardzo dużych ilości substancji biodegradowalnych w procesie utleniania chemicznego, a szczególnie ozonowania. Natomiast brak procesu zapewniającego eliminację substancji organicznych przez biodegradację powoduje, że skuteczność usuwania BRWO z wody zmieszanej była znacznie mniejsza, niż z wód powierzchniowej (57,0%) i infiltracyjnej (33,8%), i średnio wyniosła 29,6%. Organiczne substraty pokarmowe stanowiły średnio 12,3%,

5,8% i 9,3% usuniętego RWO, odpowiednio z wody powierzchniowej, zmieszanej i infiltracyjnej. Większy udział usuniętego BRWO z wód powierzchniowej i infiltracyjnej związany jest z włączeniem procesu filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA do tych układów technologicznych [235].

Brak zależności pomiędzy zawartością BRWO w wodach surowych a stopniem ich eliminacji wynika z przebiegu transformacji substancji organicznych w procesie utleniania pośredniego, a tym samym – wzrostu stężenia substratów pokarmowych. Niestety, żaden z układów technologicznych nie zapewnił całkowitej inhibicji wtórnego rozwoju mikroorganizmów w systemie dystrybucji ze względu na zawartość BRWO (tab. 4.1, 4.2 i 4.3).

6. Skuteczność usuwania nieorganicznych związków azotu z wody

Za substraty pokarmowe uznawane są wszystkie formy azotu nieorganicznego (NO_3 , NO_2^- i NH_4^+). Jonowa forma, w jakiej występują w środowisku wodnym, powoduje, że ich usuwanie w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody jest ograniczone [113, 199]. Brak jest jednoznacznych i wystarczających informacji odnośnie do przebiegu eliminacji tych związków w jednostkowych procesach oczyszczania wody, co wynika z faktu, że światowe badania koncentrują się wokół usuwania związków azotu ze ścieków [105, 183, 209, 211]. Małe zainteresowanie zwiększeniem skuteczności usuwania nieorganicznych form azotu z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi związane jest z brakiem bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z ich obecności w wodzie. Ocena stabilności biologicznej wody oczyszczonej wprowadzanej do systemu dystrybucji [5] wykazała, że azot nieorganiczny nigdy nie jest czynnikiem ograniczającym wtórny rozwój mikroorganizmów, ponieważ powszechnie stosowane jednostkowe procesy oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi nie są przeznaczone do jego eliminacji. Dlatego efektywna eliminacja azotu nieorganicznego wymaga włączenia do układów technologicznych procesów selektywnie usuwających związki azotu. W analizowanych układach oczyszczania wód również nie zostały zastosowane selektywne procesy, a eliminację azotu nieorganicznego uzyskano głównie przez biologiczną asymilację.

6.1. Eliminacja azotu nieorganicznego w konwencjonalnych procesach jednostkowych oczyszczania wody

Wśród konwencjonalnych procesów jednostkowych oczyszczania wody brak jest takich, które umożliwiają usuwanie związków azotu za pomocą biologicznej asymilacji bądź utleniania. Konsekwencją tego jest mała skuteczność usuwania nieorganicznych związków azotu z wody w analizowanych konwencjonalnych procesach jej oczyszczania.

Tabela 6.1. Zakres zmniejszenia stężeń i uzyskanych skuteczności eliminacji związków azotu nieorganicznego

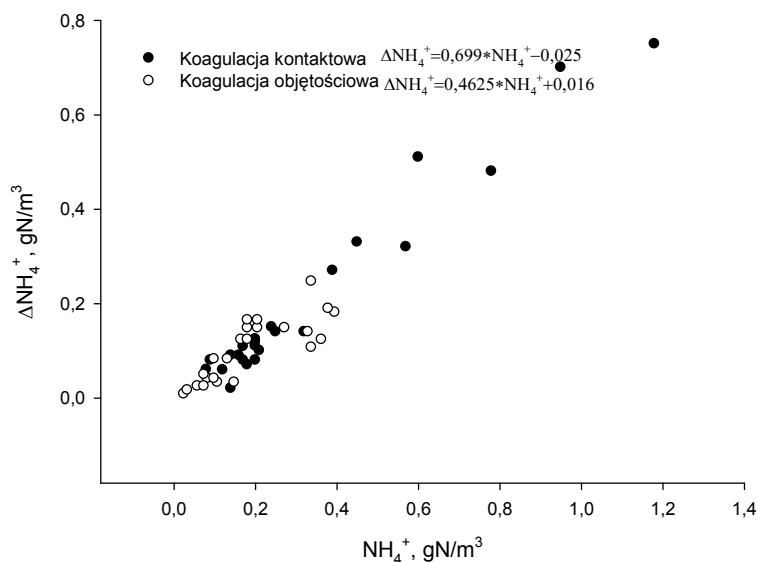
Proces	Zmniejszenie, g/m ³			Skuteczność, %		
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	N _{nieorg}	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	N _{nieorg}
Mikrocedzenie	0,00–0,82	0,00–1,40	0,01–1,42	0,0–80,0	0,0–58,3	0,1–55,1
Koagulacja kont.	0,02–0,51	0,00–0,90	0,07–0,99	7,4–88,9	0,0–24,1	2,1–27,6
Koagulacja obj.	0,01–0,25	0,00–1,38	0,00–1,44	22,2–90,9	0,0–46,5	0,1–49,2
Filtracja WP	0,03–0,20	0,00–0,33	0,06–0,42	17,4–85,7	0,0–45,3	8,3–50,0
Filtracja WI	0,01–0,14	0,00–0,20	0,02–0,31	14,4–72,7	0,0–38,3	6,7–46,0
Filtracja GWA WP	0,00–0,07	0,07–1,46	0,08–1,46	0,0–60,0	3,6–54,4	3,6–53,8
Filtracja GWA WI	0,01–0,08	0,00–0,23	0,01–0,27	23,5–76,9	0,0–46,2	2,9–43,9
Wymiana jonowa na żywicy MIEX®	nb*	0,19–3,72	0,19–3,72	nb*	73,1–92,9	73,1–92,9

*nb – nie badano.

We wszystkich tych procesach zmniejszenie zawartości jonów azotanowych było większe od stwierdzonego dla jonów amonowych (tab. 6.1), podczas gdy analizując skuteczność – uzyskano odwrotną zależność. Spowodowane jest to znacznie mniejszymi stężeniami azotu amonowego niż azotanów w ujmowanych wodach surowych (tab. 4.1, 4.2 i 4.3) oraz w każdym z konwencjonalnych jednostkowych procesów oczyszczania wody. Podobnie jak w odniesieniu do organicznych substratów pokarmowych, wśród konwencjonalnych procesów jednostkowych procesem najskuteczniej eliminującym azot nieorganiczny okazała się koagulacja. Niezależnie od sposobu realizacji tego procesu (koagulacja kontaktowa lub objętościowa), stopień zmniejszenia zawartości NH₄⁺ zależał od ich stężenia w wodzie przed procesem (rys. 6.1). W konsekwencji koagulacja kontaktowa (stosowana dla WZ) zapewniła blisko 2 razy większą eliminację tych jonów w porównaniu do stwierdzonej w koagulacji objętościowej (WP).

Większą skuteczność usuwania jonów amonowych w koagulacji kontaktowej należy tłumaczyć przede wszystkim stosowaniem koagulantu żelazowego, który zapewnia lepsze właściwości sedymentacyjne zawiesin pokoagulacyjnych [92]. Jest to istotne, ponieważ usuwanie jonów amonowych odbywa się przez ich adsorpcję na powierzchni kłaczków koagulacyjnych. Pomimo obecności dużych stężeń tlenu, w obydwu rodzajach wód poddawanych koagulacji, i bardzo długich czasów przetrzymania wody w osadnikach oraz akceleratorach nie stwierdzono przebiegu procesu nityfikacji. Nie zaobserwowano ubytku tlenu rozpuszczonego w tym procesie oraz zwiększenia zawartości azotanów.

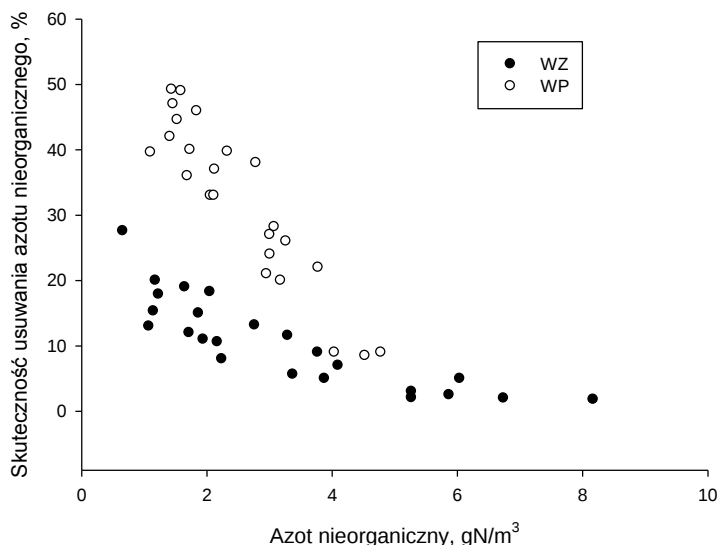
Jak wykazali Kumar i Goel [93], proces koagulacji nie ma wpływu na zmianę zawartości azotanów. Uzyskane średnie skuteczności eliminacji tych jonów, równe



Rys. 6.1. Wpływ stężenia azotu amonowego w wodach surowych na zmniejszenie jego zawartości w procesie koagulacji

22,6% i 7,3%, odpowiednio dla WP i WZ, należy więc tłumaczyć błędem analizy i zbyt długim czasem przepływu wody przez kolejne urządzenia do realizacji tego procesu (koagulacja kontaktowa – akcelatory; koagulacja objętościowa – KSM, KWM i OS), a w konsekwencji – w warunkach odpowiednich do rozwoju mikroorganizmów w osadach. Dzięki temu możliwa jest częściowa eliminacja tych jonów. Możliwość biologicznej asymilacji nieorganicznych form azotu i adsorpcja na powierzchni cząstek stałych (jonów NH_4^+) zapewniły średnią skuteczność usuwania N_{nieorg} równą 25,3% i 13,0%, odpowiednio dla WP i WZ, co odpowiadało zmniejszeniu ich stężeń w bardzo szerokich zakresach (tab. 6.1). Pomimo to pozostałe stężenia N_{nieorg} były bardzo duże i mieściły się w zakresach 0,48–7,72 g N/m³ i 0,67–4,23 g N/m³, odpowiednio dla WP i WZ. Skuteczność eliminacji związków azotu nieorganicznego była odwrotnie proporcjonalna do zawartości nieorganicznych form azotu w wodzie przed koagulacją (rys. 6.2). Może to być związane z ponownym uwalnianiem do wody nieorganicznych form azotu z obumarłej materii organicznej bądź desorpcją jonów amonowych, bądź też ograniczoną pojemnością sorpcyjną na te związki na powierzchni zawieszin pokoagulacyjnych i ograniczonym stężeniem asymilowanych przez mikroorganizmy związków azotu nieorganicznego.

Niestety, proces filtracji przez złoża piaskowe nie powoduje istotnego zmniejszenia zawartości azotu nieorganicznego (tab. 6.1). Mała skuteczność eliminacji azotu amonowego wynika bowiem z jego małej zawartości w wodach poddawanych filtracji – a stopień zmniejszenia był wprost proporcjonalny do zawartości przed procesem. Na-



Rys. 6.2. Wpływ zawartości związków azotu nieorganicznego w wodach surowych na skuteczność ich eliminacji w procesie koagulacji

tomiast zmniejszenie zawartości azotanów w większości próbek wody (91,7% i 95,8%, odpowiednio dla WP i WI) mieściło się w granicy błędu analizy. Mechanizm przebiegu procesu filtracji uniemożliwia bowiem usuwanie form jonowych, jakimi są azotany. Brak możliwości usuwania azotanów podczas filtracji pospiesznej potwierdzają również badania Della Rocca i innych [37].

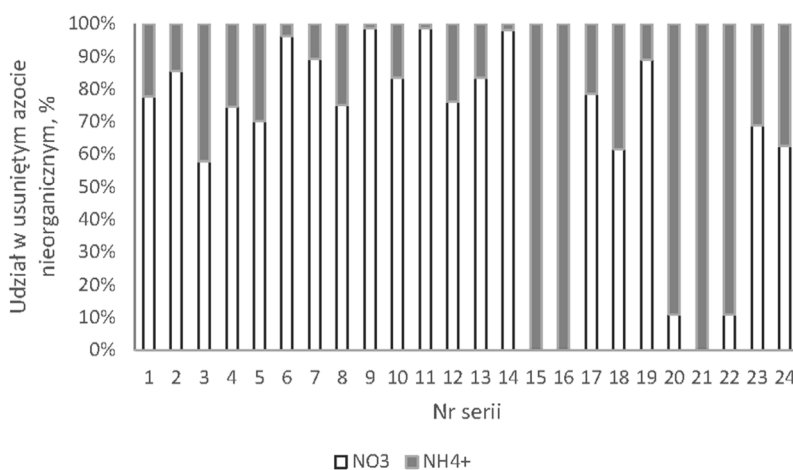
Proces napowietrzania otwartego, stosowany powszechnie w układach oczyszczania wody podziemnej i infiltracyjnej, nie ma wpływu na zawartość azotu nieorganicznego. Zapewnia bowiem zbyt krótki do przebiegu procesu nityfikacji czas przetrzymania. Jednak łączna ocena wpływu procesu napowietrzania i sedymentacji w zbiornikach reakcji wykazała zmniejszenie stężenia jonów amonowych, które wyniosło średnio 20,0%. Jony amonowe usuwane były za pomocą adsorpcji na powierzchni cząstek ulegających sedymentacji. Należy wykluczyć możliwość zmniejszenia stężenia azotu amonowego przez desorpcję amoniaku z oczyszczanych wód, ponieważ jego maksymalne stężenie (woda zmieszana pH = 8,1) wyniosło około 0,005 g N/m³, a ilość desorbowanego amoniaku jest znacznie mniejsza niż granica błędu analizy. Natomiast zmniejszenie stężenia azotanów w 95,8% próbek wody nie przekroczyło błędu analizy. Konsekwencją tego było bardzo małe zmniejszenie zawartości azotu nieorganicznego, wynoszące średnio 8,8%.

Na skuteczność usuwania nieorganicznych związków azotu w żadnym z konwencjonalnych procesów jednostkowych nie miała wpływu ani wartość pH, ani temperatura wody poddawanej poszczególnym procesom (w analizowanym zakresie zmienności tych parametrów).

6.2. Skuteczność jednostkowych procesów oczyszczania wody wspomagających usuwanie nieorganicznych związków azotu

Mała skuteczność usuwania nieorganicznych związków azotu w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody powoduje konieczność włączenia do układów technologicznych procesów intensyfikujących usuwanie tych nieorganicznych substratów pokarmowych. Wstępne podczyszczanie wody w procesie mikrocedzenia nie ma istotnego wpływu na zmianę zawartości azotu nieorganicznego. Wśród form N_{nieorg} skutecznie usuwane były jedynie jony amonowe, których eliminacja odbywała się przez adsorpcję na powierzchni cząstek stałych większych od wielkości porów materiału filtracyjnego. Zapewniło to eliminację azotu amonowego do $0,82 \text{ g N/m}^3$. Zmniejszenie zawartości tych form azotu nieorganicznego było tym większe, im większym udziałem jonów amonowych w azocie nieorganicznym charakteryzowała się woda surowa, co obrazuje korelacja liniowa stwierdzona na poziomie ufności $\alpha = 0,05$: $\Delta \text{NH}_4^+ = 0,0137 \cdot \text{NH}_4^+ / N_{\text{nieorg}} - 0,0412$. Jednak pomimo większej skuteczności usuwania azotu amonowego niż jonów azotanowych, ich udział w usuniętym N_{nieorg} w większości próbek wody był mniejszy niż stwierdzony dla NO_3^- (rys. 6.3).

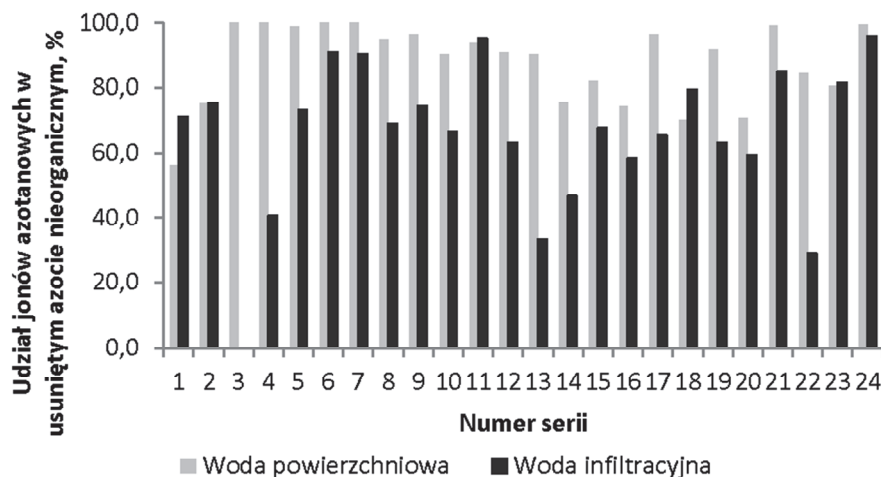
Uzyskana skuteczność usuwania azotu azotanowego w procesie mikrocedzenia wyniosła do 58,1% i można ją tłumaczyć jedynie asymilacją przez mikroorganizmy rozwijające się na powierzchni materiału filtracyjnego. Pomimo uzyskania znacznie większych skuteczności usuwania N_{nieorg} , zmniejszenie zawartości jego form było ma-



Rys. 6.3. Zmienność udziału jonów amonowych i azotanowych w usuniętym azocie nieorganicznym w procesie mikrocedzenia

łe (tab. 6.1), co powoduje, że mikrocedzenia nie można uznać za proces skuteczny w usuwaniu azotowych substratów pokarmowych.

Znacznie większą skuteczność eliminacji nieorganicznych azotowych substratów pokarmowych zapewnia proces filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA, co potwierdzają liczne badania [61,160]. Spowodowane jest to asymilacją związków azotu przez mikroorganizmy zasiedlające złoża adsorpcyjne [60]. Wyniki badań oceny skuteczności procesu filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA, zarówno w odniesieniu do wody powierzchniowej, jak i infiltracyjnej, potwierdzają dużą przydatność tego procesu w skutecznym usuwaniu azotu nieorganicznego, która średnio wyniosła 20,8% i 19,5%, odpowiednio dla WP i WI. Uzyskana większa skuteczność usuwania azotu nieorganicznego z wody powierzchniowej niż infiltracyjnej jest spowodowana większą ich zawartością w tej wodzie zasilającej złoża. Skuteczność usuwania azotu amonowego, niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody, była mniejsza od uzyskanej w konwencjonalnych procesach. Wynika to z mniejszego poziomu zanieczyszczenia wody poddawanej procesowi filtracji przez biologicznie aktywne złoża GWA [121, 213] lub ograniczonej aktywności biologicznej mikroorganizmów bytujących na powierzchni złoża adsorpcyjnych. Pierwszą hipotezę potwierdza stwierdzona wprost proporcjonalna zależność między zawartością jonów amonowych w wodzie poddawanej filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA a ich zmniejszeniem w tym procesie $\Delta\text{NH}_4^+ = 0,298 \cdot \text{NH}_4^+ - 0,005$ (WP) oraz $\Delta\text{NH}_4^+ = 0,485 \cdot \text{NH}_4^+ - 0,002$ (WI). Natomiast o słuszności drugiej hipotezy świadczą badania Chaudhary i innych [24], które wykazały negatywny wpływ małego stężenia jonów fosforanowych w wodzie poddawanej filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA na skuteczność tego



Rys. 6.4. Zmienność udziału jonów azotanowych w usuniętym azocie nieorganicznym z wód powierzchniowej i infiltracyjnej podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA

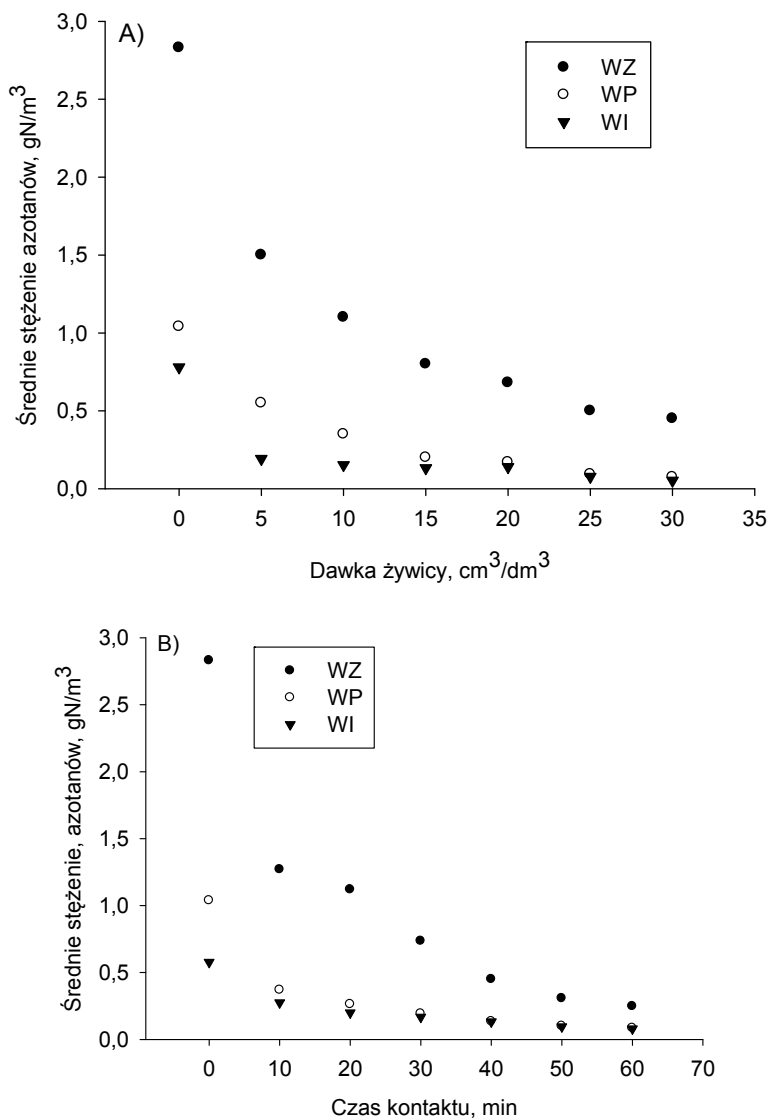
procesu przez zmniejszoną aktywność biologiczną mikroorganizmów zasiedlających złoża. Konsekwencją tego była zmniejszona skuteczność asymilacji nieorganicznych form azotu.

Jednak o końcowej zawartości azotu nieorganicznego w wodach po filtracji przez aktywne biologicznie złoża adsorpcyjne świadczy stopień eliminacji jonów azotanowych, których udział w usuniętym azocie nieorganicznym był bardzo duży i w większości próbek wody większy niż 75% (rys. 6.4). Większy udział NO_3^- w usuniętym azocie nieorganicznym w wodzie powierzchniowej niż infiltracyjnej wynika z większego udziału tych jonów w wodzie dopływającej na te złoża. Stwierdzona intensywniejsza asymilacja jonów azotanowych niż amonowych przez mikroorganizmy bytujące w złożach zaprzecza wynikom uzyskanym przez Yu i innych [242]. Należy tłumaczyć to znacznie mniejszymi stężeniami jonów amonowych w wodach powierzchniowej i infiltracyjnej niż w wodach analizowanych przez przytoczonych badaczy.

Według Papciak i innych [143] na stopień zmniejszenia zawartości nieorganicznych związków azotu istotny wpływ ma zawartość tlenu rozpuszczonego w oczyszczanej wodzie, co jednak nie znalazło potwierdzenia w uzyskanych wynikach badań. Analiza zmian zawartości tlenu rozpuszczonego oraz brak wzrostu stężenia jonów azotynowych, z jednoczesnym zmniejszeniem zawartości NO_3^- , świadczy o braku przebiegu procesu nityfikacji. Przebieg nityfikacji w złożach filtracyjnych stwierdzili natomiast Bray i inni [15]. Wykazali oni jednak, że azot nieorganiczny nie ulegał eliminacji, a jedynie następowała zmiana formy jego występowania. Dla żadnej z wód nie stwierdzono wpływu czasu kontaktu wody ze złożem filtracyjnym na zmianę zawartości azotu nieorganicznego. Uzyskane wyniki badań umożliwiają uznanie procesu filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA za skuteczny w usuwaniu nieorganicznych związków azotu, a pomimo to w żadnej z próbek wody jego stężenie końcowe nie było mniejsze niż $0,2 \text{ g N/m}^3$.

Bardzo skuteczną eliminację jonów azotanowych zapewniła natomiast wymiana jonowa na żywicy MIEX®. Jej przydatność w usuwaniu nieorganicznych anionów wykazał w swoich badaniach Zhang [243], który stwierdził, że skuteczność ich eliminacji maleje zgodnie z szeregiem $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-}$. Również podczas wymiany jonowej na żywicy MIEX®, której poddane zostały woda powierzchniowa, zmieszana i infiltracyjna, stwierdzono skuteczną eliminację jonów azotanowych, która zależała od czasu kontaktu wody z żywicą oraz od dawki żywicy (rys. 6.5). Największy wzrost skuteczności usuwania azotanów nastąpił w pierwszych 40 minutach kontaktu wody z żywicą, a dalsze wydłużanie czasu nie powodowało istotnego wzrostu skuteczności procesu, podobną zależność uzyskano w innych badaniach [234].

Analogiczną zależność stwierdzono w odniesieniu do dawki żywicy, której wzrost w zakresie $5\text{--}20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ przyczyniał się do bardzo dużego zwiększenia skuteczności procesu, a dalsze jej zwiększanie nie przynosiło dużej skuteczności. Duża skuteczność



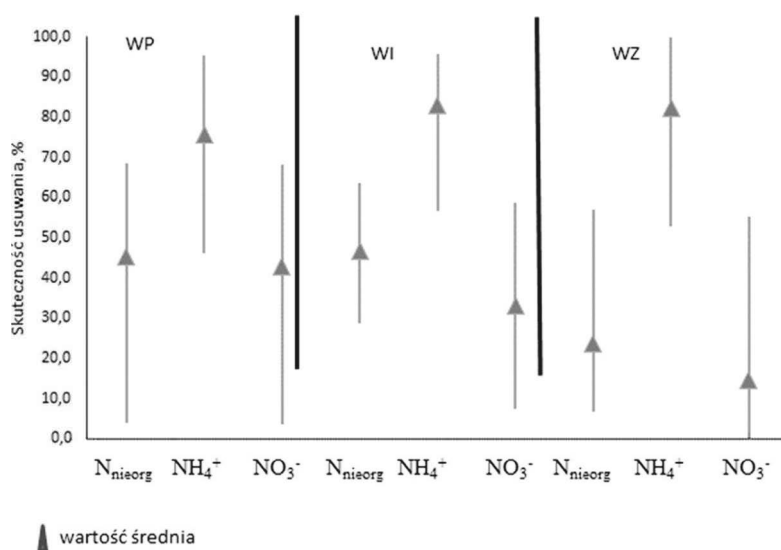
Rys. 6.5. Wpływ dawki żywicy (A – dla czasu kontaktu 30 min) oraz czasu kontaktu (B – dla dawki $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) wody z żywicą MIEX® na skuteczność usuwania jonów azotanowych

usuwania organicznych i nieorganicznych substancji biogennych, jak wykazały inne badania [114, 190], wynika z ich eliminacji nie tylko przez wymianę jonową, ale również adsorpcję na powierzchni żywicy. Uzyskane, niezależnie od poziomu zanieczyszczenia wód, zbliżone skuteczności eliminacji azotanów mogą świadczyć o określonej i ograniczonej pojemności żywicy na jony azotanowe. Niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody, wymiana jonowa na żywicy MIEX® umożliwiła zmniejszenie stężenia

azotanów do poziomu inhibitującego wtórny rozwój mikroorganizmów ($0,2 \text{ g N/m}^3$). Dlatego proces ten można uznać za wskazany do usuwania nieorganicznych substratów pokarmowych. Jest to tym istotniejsze, że azotany są dominującą formą azotu nieorganicznego w wodach powierzchniowych i niejednokrotnie infiltracyjnych. Trudność w usuwaniu azotanów z wód w konwencjonalnych układach oczyszczania wody powoduje, że konieczne jest stosowanie procesów wspomagających ich eliminację, zwłaszcza selektywnie usuwających związki azotu. Procesy te ułatwiają znaczne ograniczenie ilości nieorganicznych form azotu, jednak nie zawsze są wystarczające do inhibicji wtórnego rozwoju mikroorganizmów.

6.3. Zmiany zawartości azotu nieorganicznego w układach technologicznych oczyszczania wody

Związki azotu nieorganicznego usuwane są najczęściej na drodze biologicznej asymilacji przez mikroorganizmy oraz wymiany jonowej i separacji membranowej, jednak nie są to procesy powszechnie wykorzystywane w układach technologicznych oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dlatego skuteczność usuwania N_{nieorg} jest mała, a zawartość tego nieorganicznego substratu pokarmowego nigdy nie stanowi czynnika inhibitującego rozwój mikroorganizmów w sieci wodociągowej [7].

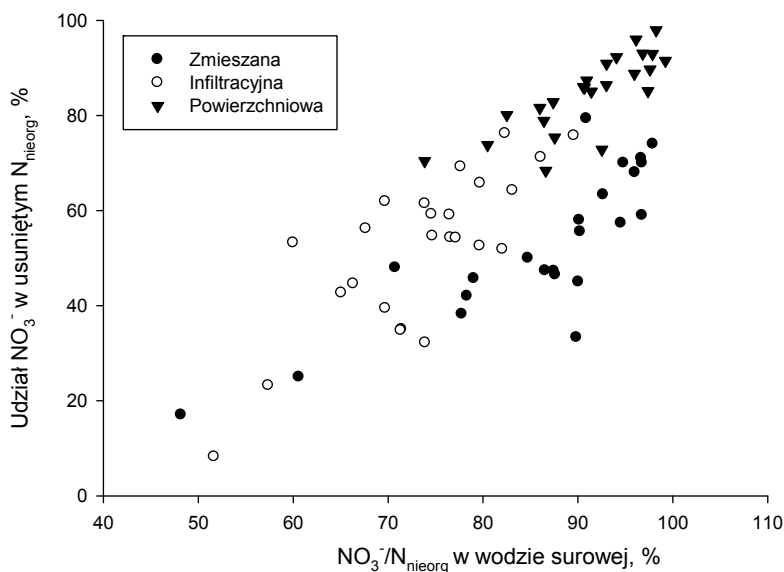


Rys. 6.6. Zakres i średnia skuteczność usuwania nieorganicznych związków azotu w układach oczyszczania wody

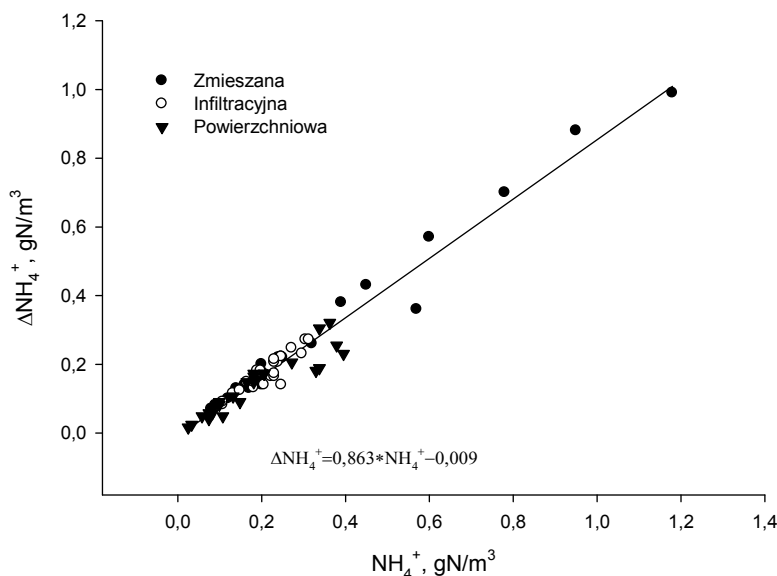
Również w żadnym z analizowanych układów technologicznych nie stwierdzono wystarczająco skutecznej eliminacji azotu nieorganicznego. Niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody, skuteczność usuwania N_{nieorg} i jego form mieściła się w bardzo szerokim zakresie (rys. 6.6). Uzyskanie znacznie większej średniej skuteczności usuwania azotu nieorganicznego z wód powierzchniowej i infiltracyjnej wynika z zastosowania w tych układach procesu filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA [235]. Brak możliwości eliminacji tych substratów pokarmowych przez biologiczną asymilację w układzie oczyszczania wody zmieszanej skutkuje największym ich stężeniem w wodzie oczyszczonej.

Ze wzrostem udziału jonów azotanowych w azocie nieorganicznym w wodach surowych zwiększał się ich udział w usuniętym N_{nieorg} (rys. 6.7). Nie jest to jednak zależność istotna statystycznie. Zależność ta wyjaśnia znacznie skuteczniejsze usuwanie azotanów z wody powierzchniowej niż z wód infiltracyjnej i zmieszanej, dla których udział azotu amonowego w usuniętym azocie nieorganicznym był bliski 50%. Dla jonów amonowych nie stwierdzono zależności pomiędzy ich udziałem w wodach surowych a udziałem w usuniętym N_{nieorg} , ponieważ inny był mechanizm usuwania tych jonów z wód podczas ich oczyszczania. Natomiast stwierdzono, że stopień zmniejszenia tych nieorganicznych form azotu był tym większy, im większą ich zawartością charakteryzowały się ujmowane wody (rys. 6.8).

O ostatecznej zawartości azotu nieorganicznego w oczyszczonych wodach decydowała skuteczność eliminacji jonów azotanowych w układach oczyszczania wody.



Rys. 6.7. Zależność pomiędzy udziałem jonów azotanowych w azocie nieorganicznym w wodach surowych a ich udziałem w usuniętym azocie nieorganicznym



Rys. 6.8. Wpływ zawartości jonów amonowych w ujmowanych wodach na stopień zmniejszenia ich stężenia w układach technologicznych

Jest to związane z dominującym ich udziałem w N_{nieorg} w ujmowanych wodach. Natomiast o skuteczności eliminacji decydował rodzaj stosowanych procesów jednostkowych, ponieważ poszczególne formy azotu nieorganicznego usuwane były w różny sposób. Azotany mogą być wyeliminowane jedynie za pomocą biologicznej asymilacji lub wymiany jonowej. Natomiast o skuteczności usuwania jonów amonowych współdecyduje, poza biologiczną asymilacją, również adsorpcja na powierzchni cząstek stałych usuwanych metodami fizycznymi (cedzenie, filtracja, sedimentacja), co w rzeczywistych układach technologicznych oczyszczania wody zapewnia dużą skuteczność ich eliminacji. Udział desorpcji amoniaku z wód przy tak małym ich poziomie zanieczyszczenia jest pomijalnie mały.

7. Usuwanie jonów fosforanowych z wody

Skuteczna eliminacja jonów fosforanowych z wody jest możliwa poprzez strącanie w formie trudno rozpuszczalnych związków [74, 124], co jest powszechnie wykorzystywane w technologii oczyszczania ścieków oraz w odnowie wody. Współstrącanie fosforanów w procesie koagulacji jest powszechnie stosowane w oczyszczaniu wód (zwłaszcza powierzchniowych) i zapewnia ich znaczną eliminację w tym procesie, co powoduje, że inne metody usuwania tych nieorganicznych substratów pokarmowych są znacznie rzadziej stosowane. Niejednokrotnie zwiększenie skuteczności oczyszczania wody uzyskuje się w procesach przeznaczonych do usuwania substancji organicznych, np. podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA, wymiany jonowej czy separacji membranowej.

Dużą skuteczność usuwania fosforanów w procesach oczyszczania wody potwierdziły badania Yu i innych [242], którzy wykazali, że właśnie stężenie fosforanów bardzo często jest czynnikiem inhibitującym wtórny rozwój mikroorganizmów w sieci wodociągowej.

W analizowanych układach technologicznych oraz procesach jednostkowych również uzyskano bardzo duże skuteczności usuwania tych nieorganicznych substratów pokarmowych oraz stopień zmniejszenia ich stężeń (tab. 7.1). Bardzo szerokie zakresy

Tabela 7.1. Zakres zmniejszenia stężeń i uzyskanych skuteczności usuwania fosforanów

Proces	Δ , g/m ³	η , %
Napowietrzanie	0,01–0,21	3,3–63,6
Mikrocedzenie	0,01–0,31	9,7–66,8
Koagulacja kontaktowa (WZ)	0,01–0,41	20,0–100,0
Koagulacja objętościowa (WP)	0,01–0,16	33,3–88,2
Filtracja pospieszna (WP)	0,01–0,11	12,6–35,0
Filtracja pospieszna (WI)	0,02–0,21	28,6–85,0
Filtracja przez GWA WP	0,00–0,03	0,0–75,0
Filtracja przez GWA WI	0,00–0,07	0,0–87,5
Wymiana jonowa MIEX®	0,47–7,60	73,9–92,9

Tabela 7.2. Korelacja pomiędzy zawartością fosforanów w oczyszczanych wodach a ich ubytkiem w jednostkowych procesach oczyszczania

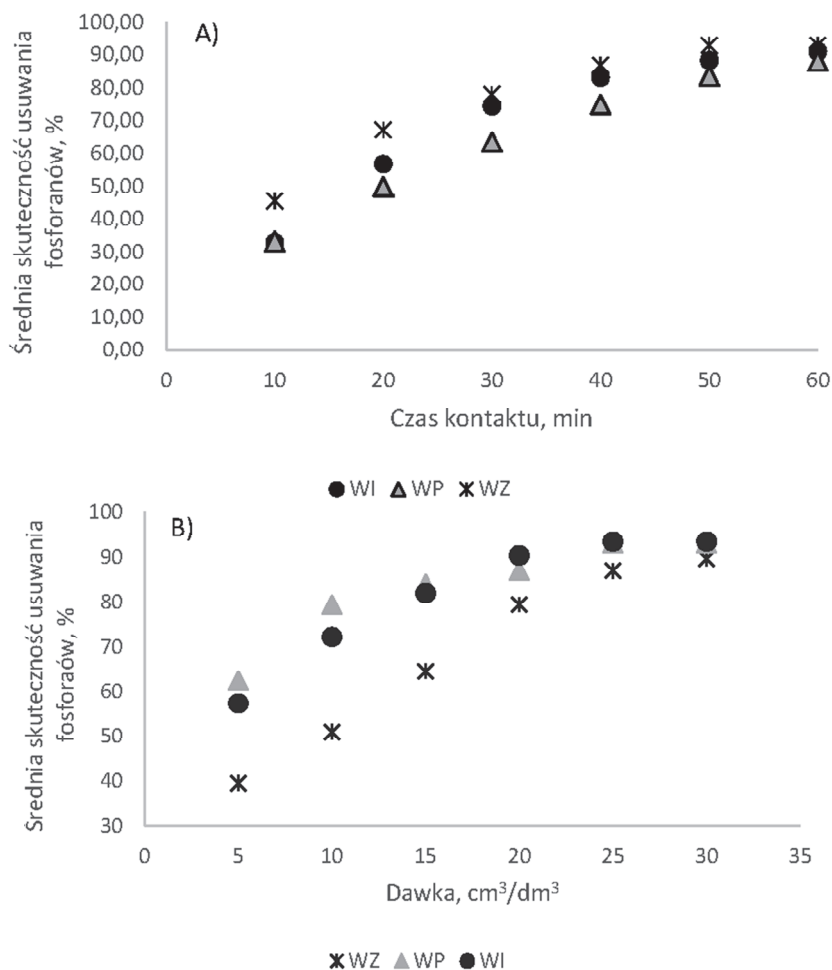
Proces	Równanie
Napowietrzanie	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,4162 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,011$
Mikrocedzenie	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,2339 \cdot \text{PO}_4^{-3} + 0,034$
Koagulacja kontaktowa (WZ)	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,7644 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,004$
Koagulacja objętościowa (WP)	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,733 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,018$
Filtracja pospieszna (WI)	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,570 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,018$
Filtracja pospieszna (WP)	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,696 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,021$
Filtracja przez GWA WP	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,5322 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,005$
Filtracja przez GWA WI	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,6764 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,009$
Wymiana jonowa MIEX®	$\Delta\text{PO}_4^{-3} = 0,149 \cdot \text{PO}_4^{-3} - 0,014$

tych skuteczności wynikają ze zmiennego składu oczyszczanych wód (z zawartości PO_4^{-3}) oraz wpływu parametrów realizacji poszczególnych procesów jednostkowych na uzyskiwaną eliminację.

We wszystkich procesach jednostkowych realizowanych w warunkach technicznych stwierdzono, że istotny wpływ na stopień zmniejszenia zawartości jonów fosforanowych miała ich zawartość w wodach przed procesem, co potwierdzają stwierdzone korelacje liniowe między zmniejszeniem stężenia jonów fosforanowych w poszczególnych procesach a ich zawartością w wodzie poddawanej tym procesom (tab. 7.2). Natomiast w odniesieniu do wymiany jonowej znaczący był ponadto wpływ dawki żywicy i czasu jej kontaktu z wodą (rys. 7.1).

Wstępne oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEX® umożliwiło uzyskanie stężenia końcowego $0,03 \text{ g PO}_4^{-3}/\text{m}^3$ we wszystkich próbkach wody powierzchniowej, zmieszanej i infiltracyjnej, co wymagało zastosowania $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ żywicy anionowymiennej. Uzyskana skuteczność tego procesu była większa od stwierdzonej przez Ding i innych [38]. Nie można tego tłumaczyć różnicą w stężeniach jonów fosforanowych w poszczególnych wodach, gdyż nie stwierdzono jednoznacznej i istotnej zależności między poziomem zanieczyszczenia wody a skutecznością eliminacji tych nieorganicznych substratów pokarmowych.

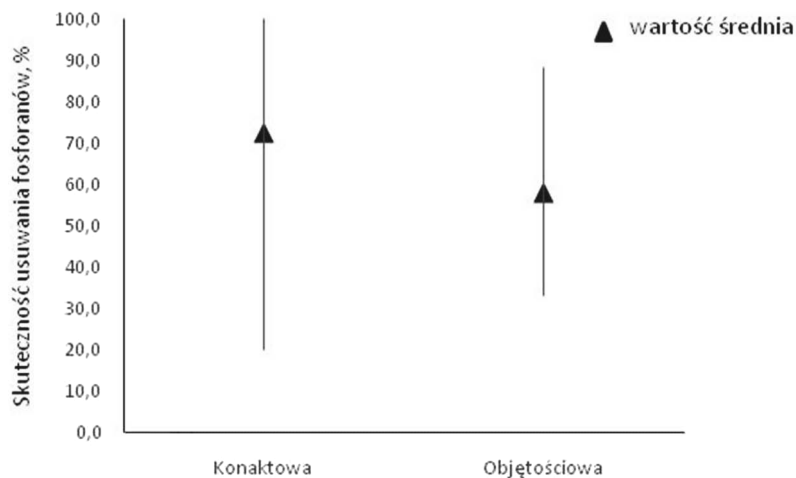
Wśród konwencjonalnych procesów oczyszczania wody, jak można było się spodziewać, największą skuteczność eliminacji tych nieorganicznych substratów pokarmowych w warunkach technicznych zapewnił proces koagulacji. Prowadzi on bowiem do wytrącania trudno rozpuszczalnych fosforanów żelaza lub glinu. Wyższą skuteczność koagulacji kontaktowej niż objętościowej (rys. 7.2) należy tłumaczyć stosowaniem koagulantu żelazowego, który w wielu pracach jest uznawany za skuteczniejszy w strącaniu fosforanów [159] niż sole glinu. Niezależnie od sposobu realizacji procesu



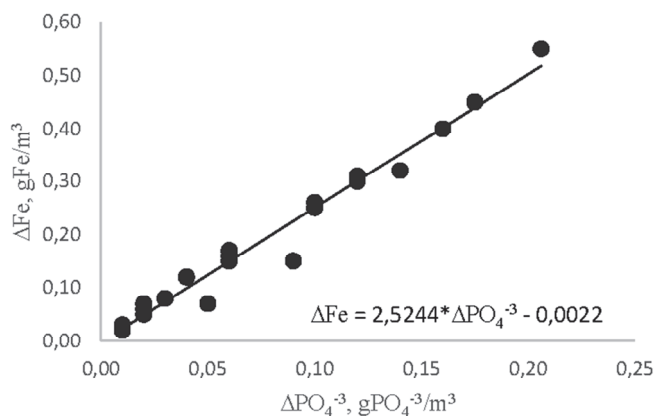
Rys. 7.1. Wpływ dawki żywicy MIEEX® i czasu jej kontaktu z oczyszczaną wodą na skuteczność usuwania jonów fosforanowych (A – w zależności od czasu kontaktu z żywicą – przy dawce 20 cm³/dm³, B – w zależności od dawki żywicy – czas kontaktu 30 min)

koagulacji, według analizy wyników nie można stwierdzić jednoznacznego i istotnego wpływu dawek koagulantów oraz czasów realizacji poszczególnych etapów procesu na skuteczność usuwania fosforanów.

Również napowietrzanie, jako proces wstępnego oczyszczania wody, umożliwiło duże obniżenie zawartości jonów fosforanowych. Wiązało się to z wytrącaniem fosforanów żelaza z utlenionym w tym procesie żelazem (III). Potwierdzeniem tej hipotezy jest uzyskana korelacja liniowa stwierdzona na poziomie ufności $\alpha = 0,05$ (rys. 7.3).



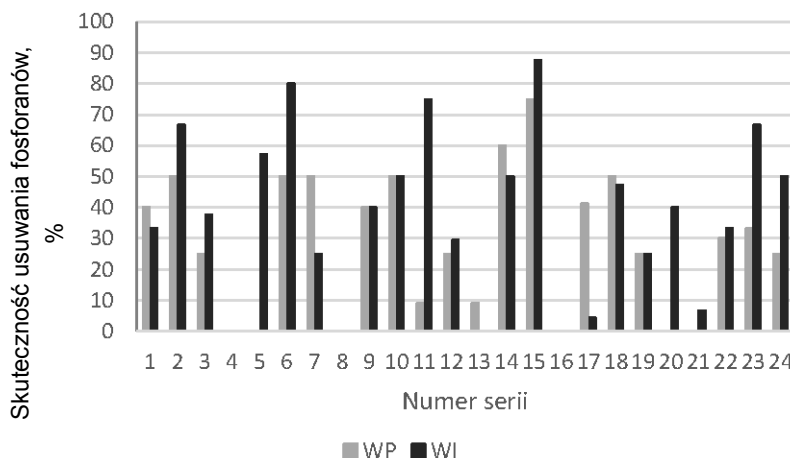
Rys. 7.2. Zakres i średnia skuteczność usuwania fosforanów w procesie koagulacji



Rys. 7.3. Zależność między zmniejszeniem zawartości fosforanów i usuniętym żelazem w procesie napowietrzania otwartego

Natomiast trudno rozpuszczalne fosforany żelaza zostały usunięte podczas sedymentacji, przebiegającej w zbiorniku reakcji zlokalizowanym pod wieżami napowietrzającymi.

Podobnie jak napowietrzanie, również mikrocedzenie zapewniło duże zmniejszenie zawartości fosforanów (tab. 7.1), które wynikało z możliwości zatrzymania na powierzchni materiału filtracyjnego wytrąconych fosforanów żelaza. Strącanie fosforanów było związane z przebiegiem utleniania żelaza (II) do żelaza (III) zawartego w ujmowanej wodzie i jego reakcji z jonami fosforanowymi. Zmniejszenie tych nieorganicznych substratów pokarmowych w żadnej z próbek wody nie było jednak



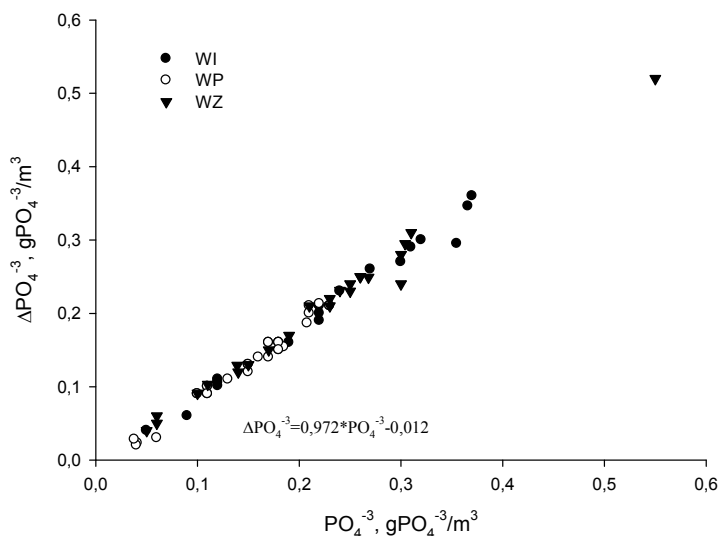
Rys. 7.4. Skuteczność usuwania fosforanów z wody powierzchniowej i infiltracyjnej podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA

wystarczające do inhibicji rozwoju mikroorganizmów. Filtracja przez złoża piaskowe umożliwia usunięcie pozostałych po procesie sedymentacji trudno rozpuszczalnych fosforanów, dlatego skuteczność tego procesu była bardzo duża. Nie stwierdzono jednak istotnej zależności między prędkością filtracji a skutecznością usuwania fosforanów.

Porównanie skuteczności usuwania fosforanów z wody powierzchniowej i infiltracyjnej podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA (rys. 7.4) wykazało, że jedynie w 20,8% próbek wody była ona większa w przypadku wody powierzchniowej. Związane jest to z większymi stężeniami tych nieorganicznych substratów pokarmowych w infiltracyjnej wodzie dopływającej do filtrów, od stwierdzonych w wodzie powierzchniowej.

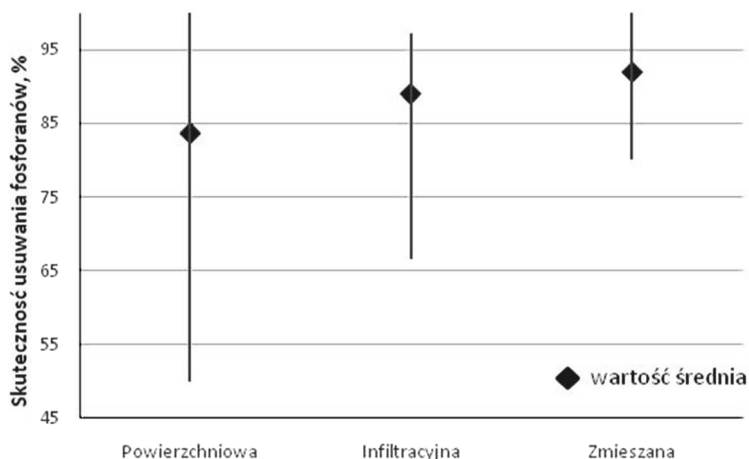
Pomimo skutecznej eliminacji fosforanów, uzyskane zmniejszenie stężeń w procesie filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA było bardzo małe i znacznie mniejsze od stwierdzonego przez Cohena [33]. Przyczyną tego jest znacznie większe stężenie PO_4^{3-} w wodzie poddawanej filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA, niż analizowane w przytoczonych badaniach. Małe stężenie fosforanów w wodach dopływających do złożów adsorpcyjnych może przyczyniać się do ograniczenia aktywności biologicznej mikroorganizmów zasiedlających złoża, co wykazali w swoich badaniach Corre i inni [36]. Pomimo uzyskania dużych względnych skuteczności usuwania tych substratów pokarmowych, bezwzględne zmniejszenie ich zawartości w obydwu rodzajach wody było bardzo małe i maksymalnie wyniosło $0,03 \text{ g PO}_4^{3-}/\text{m}^3$ i $0,07 \text{ g PO}_4^{3-}/\text{m}^3$, odpowiednio dla wody powierzchniowej i infiltracyjnej.

Ze względu na możliwość usuwania fosforanów w formie trudno rozpuszczalnych soli, np. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ lub FePO_4 , w każdym z omawianych układów technologicznych



Rys. 7.5. Zależność między zawartością jonów fosforanowych w wodach surowych a zmniejszeniem ich zawartości w układach technologicznych oczyszczania wody

stwierdzono skuteczną ich eliminację. Podobnie jak dla jednostkowych procesów oczyszczania wody, również w całych układach skuteczność usuwania fosforanów była wprost proporcjonalna do ich zawartości w wodach surowych (rys. 7.5). Konsekwencją tego jest największy zakres skuteczności stwierdzony dla wody powierzchniowej i największa średnia skuteczność usuwania tych nieorganicznych substratów pokarmowych dla wody zmieszanej (rys. 7.6).

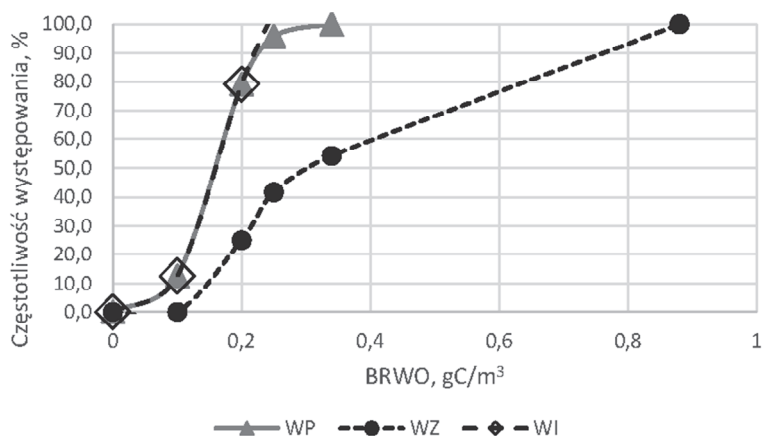


Rys. 7.6. Zakres i średnia skuteczność usuwania fosforanów w układach technologicznych uzdatniania wody

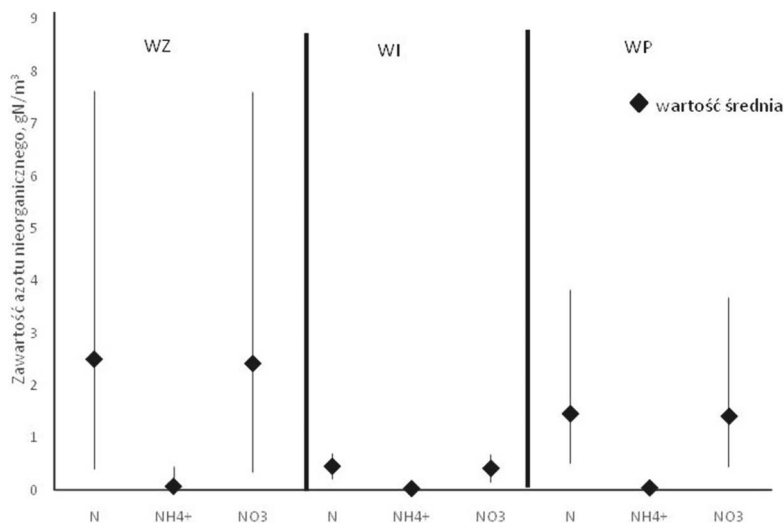
Mała zmienność zawartości fosforanów w wodzie infiltracyjnej skutkowałą małym zakresem skuteczności ich eliminacji. W żadnym z układów technologicznych nie stwierdzono wpływu wartości pH i temperatury wód surowych na skuteczność eliminacji tych substratów pokarmowych (w analizowanych przedziałach zmienności tych parametrów). Niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody, właśnie stężenie fosforanów było czynnikiem ograniczającym zagrożenia związane z wtórnym rozwojem mikroorganizmów w sieci wodociągowej.

8. Charakterystyka wód wprowadzanych do sieci wodociągowych

Wszystkie trzy rodzaje wód wprowadzanych do sieci wodociągowych charakteryzowały się zbliżonymi wartościami pH. Wody powierzchniowa i infiltracyjna zawierały również podobną ilość substancji organicznych (tab. 4.1 i 4.2), co prawdopodobnie związane było ze stosowaniem procesów ozonowania pośredniego poprzedzającego filtrację przez aktywne biologicznie złoża GWA. Hipotezę tę potwierdza znacznie większe stężenie OWO w oczyszczonej wodzie zmieszanej, która nie była poddawana tym procesom. Rozpuszczone substancje organiczne w wodzie oczyszczonej stanowiły średnio 87,8%, 88,1% i 85,0% OWO, odpowiednio dla: WP, WI i WZ. W każdej z wód zawartość organicznych substratów pokarmowych była mniejsza niż w tych samych wodach surowych. W 84,3%, 41,7% i 100,0% próbek wody, odpowiednio powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej, stężenie BRWO było mniejsze niż $0,25 \text{ g C/m}^3$, a więc stanowiło czynnik ograniczający wtórny rozwój mikroorganizmów w sieci wodociągowej (rys. 8.1). Największe stężenie tej frakcji substancji organicznych w wodzie zmieszanej, a tym samym najmniejszy udział próbek stabilnych



Rys. 8.1. Częstotliwość występowania organicznych substratów pokarmowych w wodach oczyszczonych (krzywe sumowe)



Rys. 8.2. Zakres i średnie stężenie nieorganicznych form azotu w wodach wprowadzanych do sieci wodociągowej

biologicznie, należy tłumaczyć brakiem procesu, który mógłby zapewnić biodegradację substancji organicznych w tym układzie. Mała zawartość fosforanów w większości próbek wód oczyszczonych (95,8% – WP i WZ, 100,0% – WI) była czynnikiem inhibującym rozwój mikroorganizmów w sieci wodociągowej. Uzyskane wyniki badań potwierdzają jedynie, że zawartość właśnie tego substratu pokarmowego najczęściej ogranicza rozwój biofilmu w sieci wodociągowej.

Podobnie jak w wodach surowych, tak i w wodach oczyszczonych dominującą formę azotu nieorganicznego stanowiły azotany, których zakresy udziału w N_{nieorg} wynosiły 62,5–100,0%, 70,6–97,6% i 78,5–99,7%, odpowiednio dla wody: zmieszanej, infiltracyjnej i powierzchniowej. We wszystkich rodzajach wód, ze względu na skuteczną eliminację z nich jonów amonowych, udział azotanów był większy niż w tych samych wodach surowych. Konsekwencją powyższego to również małe stężenia azotu amonowego w wodach wprowadzanych do sieci wodociągowej (rys. 8.2).

Pomimo spełniania wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, żadna z wód wprowadzanych do sieci wodociągowej nie zapewniła eliminacji zagrożeń związanych z wtórnym rozwojem mikroorganizmów w aspekcie nieorganicznych związków azotu.

9. Ocena możliwości usuwania substancji biogennych z wody

Ostateczna zawartość substancji biogennych w wodach jest zależna od skuteczności jednostkowych procesów jej oczyszczania, ale również od parametrów ich realizacji i sekwencji stosowania w układach oczyszczania wody, a przede wszystkim – od rodzaju i jakości oczyszczanej wody. Jednoczesny wpływ wielu parametrów na skuteczność każdego z analizowanych procesów oczyszczania wody powoduje, że trudno jest jednoznacznie określić wpływ poszczególnych procesów na zawartość substancji biogennych, a co za tym idzie – na zmianę poziomu stabilności biologicznej oczyszczonej wody. Z drugiej strony zastosowanie takich samych procesów dla wód o różnym składzie i właściwościach substancji organicznych w nich zawartych nie gwarantuje uzyskania podobnych skuteczności eliminacji poszczególnych zanieczyszczeń, a szczególnie organicznych substratów pokarmowych. Dlatego ważny jest indywidualny dobór procesów jednostkowych oraz ich sekwencji do oczyszczania wody w zależności od jej właściwości, a szczególnie rodzaju i struktury substancji organicznych.

9.1. Przydatność jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu substancji biogennych

Z perspektywy ograniczenia zagrożeń związanych z możliwością wtórnego rozwoju mikroorganizmów, istotne jest zapewnienie jednoczesnej eliminacji wszystkich substratów pokarmowych w jednostkowych procesach oczyszczania oraz dezaktywacji mikroorganizmów i ich form przetrwalnikowych. Jest to jednak możliwe jedynie w sytuacji indywidualnego doboru jednostkowych procesów w zależności od ilości, rodzaju i właściwości obecnych w wodzie substancji biogennych. Na skuteczność eliminacji substancji biogennych przede wszystkim wpływa materia organiczna obecna w oczyszczanej wodzie, a szczególnie poziom jej biodegradowalności i aromatyczności. Analiza takich samych procesów jednostkowych w dwóch lub trzech układach technologicznych oraz znajomość mechanizmu usuwania poszczególnych substratów

Tabela 9.1. Ocena przydatności jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu substratów pokarmowych

Procesy jednostkowe	Przydatność procesów w usuwaniu				
	BRWO	PO_4^{-3}	N_{nieorg}	NO_3	NH_4^+
Adsorpcja WP	++	++	+	+	++
Adsorpcja WI	+++	+++	+	+	++
Dezynfekcja WI	-	-	-	-	-
Dezynfekcja WP	-	-	-	-	-
Dezynfekcja WZ	+	-	-	-	-
Filtracja WP	-	+	+	-	++
Filtracja WP	-	+	+	-	++
Fotoliza *	+++	-	-	-	-
Koagulacja kontaktowa	++	+++	+	-	+++
Koagulacja objętościowa	++	+++	+	+	+++
Mikrocedzenie	-	++	+	-	++
Napowietrzanie	-	++	-	-	-
Ozonowanie WI	-	-	-	-	-
Ozonowanie WP	-	-	-	-	-
Wymiana jonowa- MIEX®*	+	++	++	++	-

+++ bardzo duża, ++ duża, + mała, - nieprzydatny;

* ocena dotyczy tylko wód naturalnych.

pokarmowych umożliwia jednak wstępne określenie rodzaju i sekwencji procesów jednostkowych oraz ocenę przydatności tych procesów w usuwaniu substratów pokarmowych (tab. 9.1). Żaden z analizowanych procesów jednostkowych nie zapewnił jednoczesnej eliminacji wszystkich substratów pokarmowych.

Wśród konwencjonalnych procesów oczyszczania wody jedynie koagulacja (tak objętościowa, jak i kontaktowa) zapewniła skuteczne zmniejszenie zawartości organicznych substratów pokarmowych, jonów fosforanowych oraz amonowych. W procesie tym nie są usuwane jedynie jony azotanowe. Dlatego można uznać koagulację za skuteczny proces w aspekcie usuwania substratów pokarmowych, co związane jest z możliwością usuwania zanieczyszczeń nie tylko przez koagulację, ale również przez adsorpcję oraz wytrącanie związków trudno rozpuszczalnych współzachodzącego w tym procesie.

Pozostałe analizowane konwencjonalne procesy oczyszczania wody nie są skuteczne w eliminacji substratów pokarmowych, a więc nie zmniejszają potencjału wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej. Jedynie proces dezynfekcji, ze względu na obecność pozostałego dezynfektanta, a nie na eliminację substratów pokarmowych, może w ograniczonym stopniu inhibować wtórny rozwój mikroorganizmów. Związane jest to z jego zużyciem na potrzeby reakcji z osadami

zgromadzonymi na wewnętrznych powierzchniach przewodów wodociągowych, dezaktywacji mikroorganizmów tworzących biofilmy, bezpośredniej reakcji z materiałem przewodu oraz ze zredukowanymi zanieczyszczeniami obecnymi w wodzie [206]. Natomiast wśród procesów wspomagających oczyszczanie wody, które znalazły powszechne zastosowanie w praktyce technologicznej, najskuteczniejsza w usuwaniu substancji biogennych okazała się filtracja przez aktywne biologicznie złoża GWA.

Proces adsorpcji na aktywnych biologicznie złożach ułatwił skuteczną eliminację zarówno BRWO, jak i jonów fosforanowych. Mniejszą skuteczność uzyskano natomiast w usuwaniu nieorganicznych związków azotu. Wynikało to z ograniczonej aktywności biologicznej mikroorganizmów zasiedlających złoża GWA. Porównanie stopnia eliminacji substratów pokarmowych z wody powierzchniowej i infiltracyjnej wykazało bowiem, że nie tylko od poziomu zanieczyszczenia wody, ale również od struktury substancji organicznych obecnych w tych wodach zależała skuteczność procesu filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA. Włączenie tego procesu do układów technologicznych oczyszczania wody w bardzo dużym stopniu zwiększa skuteczność eliminacji organicznych substratów pokarmowych. Jest ponadto praktycznie jedynym procesem umożliwiającym efektywną eliminację nieorganicznych związków azotu, jednak tylko w sytuacji dużej aktywności biologicznej mikroorganizmów zasiedlających złoża.

Proces wymiany jonowej na żywicy MIEX® również umożliwia duże zmniejszenie zawartości substratów pokarmowych już na wstępnym etapie oczyszczania wody. Odpowiedni dobór dawki i czasu kontaktu żywicy z wodą umożliwia ograniczenie wtórnego rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej, również ze względu na zawartość azotu nieorganicznego. Niestety, skuteczność eliminacji organicznych substratów pokarmowych podczas wymiany jonowej nie zawsze wystarcza do zapewnienia wodzie stabilności biologicznej. Istotny jest również fakt, że podczas wymiany jonowej eliminowane są przede wszystkim wielkocząsteczkowe substancje organiczne, które stanowią prekursory BRWO powstającego podczas utleniania chemicznego. Niestety, pomimo uzyskania obiecujących wyników badań eliminacji substancji biogennych podczas wymiany jonowej na MIEX®, proces ten – jak dotąd – nie jest powszechnie wykorzystywany w warunkach technicznych, co ułatwiłoby weryfikację wyników badań uzyskanych w skali laboratoryjnej/pilotażowej.

Tak więc ze względu na ograniczone możliwości jednoczesnego usuwania organicznych i nieorganicznych substratów pokarmowych konieczne jest stosowanie sekwencji procesów jednostkowych, które umożliwia ograniczenie ryzyka wtórnego rozwoju mikroorganizmów, tak aby kolejne procesy zapewniały eliminację poszczególnych substratów pokarmowych i/lub zwiększały stopień usuwania – pozostałych po wcześniejszych procesach oczyszczania – substratów pokarmowych.

W technologii oczyszczania wody najwięcej wagi poświęca się usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, dlatego w układach technologicznych często znajdują zastosowanie procesy zapewniające ich eliminację. Do takich procesów należy wstępne

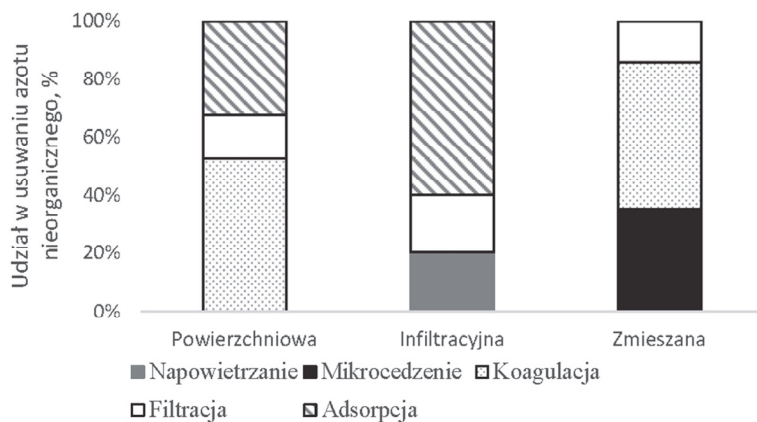
i pośrednie utlenianie chemiczne (końcowe utlenianie chemiczne stosowane zawsze w ZOW-ach pełni inne funkcje), które zapewnia jednoczesną mineralizację substancji organicznych i ich transformację z wielkocząsteczkowych do mniejszych. Pomimo dużej skuteczności procesów utleniania chemicznego w usuwaniu substancji organicznych, ich wpływ na zawartość biodegradowalnych substancji jest negatywny. Dlatego utleniania pośrednie i wstępne wymagają stosowania po nich procesów zapewniających biodegradację powstałych w nich substancji o małej masie cząsteczkowej. Brak takiego procesu może prowadzić do wprowadzania do sieci wodociągowej wody o większej zawartości BRWO niż w wodzie surowej. Taką właśnie prawidłowość stwierdzono dla wody zmieszanej. Utlenianie chemiczne nie ma natomiast żadnego wpływu na zawartość nieorganicznych substratów pokarmowych. Podobnie proces fotolizy może mieć zastosowanie jedynie w usuwaniu organicznych substancji, w tym BRWO. Uzyskane skuteczności eliminacji substancji biodegradowalnych świadczą o możliwości wykorzystania tego procesu do znacznego ograniczenia potencjału wtórnego rozwoju mikroorganizmów.

Za przydatne w usuwaniu nieorganicznych substancji biogennych można uznać jedynie filtrację przez aktywne biologicznie złoża GWA oraz wymianę jonową na żywicy MIEX®. Obydwa te procesy wymagają jednak szczególnych zabiegów eksploatacyjnych, np. regeneracji sorbentów, co znacznie podnosi koszty oczyszczania wody i ogranicza ich stosowanie w skali technicznej, zwłaszcza w małych zakładach.

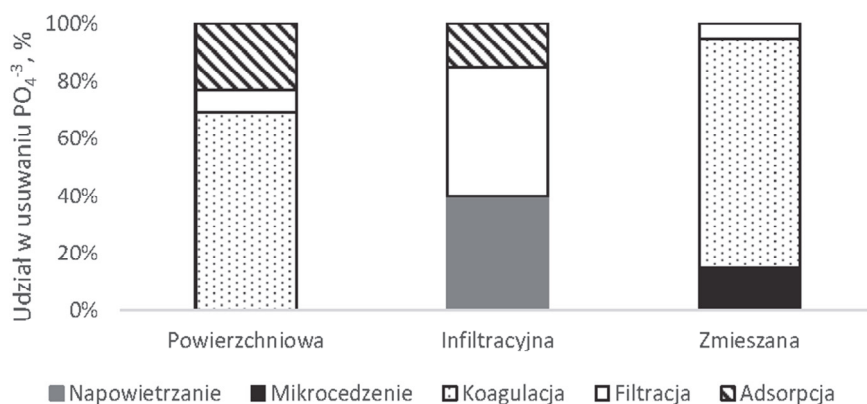
Proces koagulacji (wykorzystywany powszechnie) umożliwia jedynie eliminację fosforanów, a w niewielkim stopniu – azotu nieorganicznego i organicznych substratów pokarmowych. Większość procesów jednostkowych, stosowanych w technologii oczyszczania wody, zapewnia usuwanie substancji organicznych, a tylko kilka z nich – organicznych substratów pokarmowych. Ich przydatność w usuwaniu BRWO można uszeregować: Fotoliza>filtracja przez aktywne biologicznie złoża GWA>wymiana jonowa na żywicy MIEX®>koagulacja.

9.2. Skuteczność usuwania substancji biogennych w układach oczyszczania wody

Ostateczna zawartość poszczególnych substratów pokarmowych w wodzie wprowadzanej do systemów dystrybucji jest wypadkową: rodzaju stosowanych procesów, ich skuteczności i sekwencji realizacji oraz warunków ich prowadzenia. Istotny czynnik determinujący uzyskaną skuteczność usuwania substratów pokarmowych w jednostkowych procesach oczyszczania, a w konsekwencji również w układach technologicznych, to początkowy poziom zanieczyszczenia oczyszczanej wody oraz struktura zanieczyszczeń w niej zawartych. Udział procesów jednostkowych, stosowanych w układach oczyszczania wody powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej, w usu-



Rys. 9.1. Udział jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu azotu nieorganicznego



Rys. 9.2. Udział jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu jonów fosforanowych [237]

waniu nieorganicznych substratów pokarmowych (rys. 9.1 i 9.2) potwierdza tę hipotezę. Dominujący udział w usuwaniu nieorganicznych substratów pokarmowych miały procesy koagulacji i filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA, a żadnego wpływu nie stwierdzono w przypadku procesów utleniania pośredniego i końcowego.

W odniesieniu do eliminacji organicznych substratów pokarmowych natomiast, określenie udziału poszczególnych procesów jednostkowych w skuteczności całych układów technologicznych jest znacznie trudniejsze, ponieważ jest on zależny od sekwencji procesów oraz miejsca stosowania procesu utleniania chemicznego. Ze względu na zmianę struktury substancji organicznych w tym procesie, a w konsekwencji duże zwiększenie stężenia BRWO, proces ten prowadzi do wzrostu zagrożenia wtórnym rozwojem mikroorganizmów. Dlatego konieczne jest stosowanie, po procesie utleniania chemicznego, procesu umożliwiającego biodegradację powstających

jako UPU substancji decydujących o stężeniu BRWO. Właśnie przemiany chemiczne, jakim podlegają zanieczyszczenia organiczne podczas oczyszczania wody, powodują, że stężenie BRWO, pomimo skutecznego oczyszczania wody, nie zawsze może być czynnikiem inhibitującym wtórny rozwój mikroorganizmów. Układ oczyszczania wody zmieszanej zapewnił najmniejszą skuteczność usuwania biodegradowalnych substancji organicznych. Należy to tłumaczyć stosowaniem utleniania pośredniego i brakiem filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA. O decydującym wpływie braku tego procesu świadczy fakt, że właśnie surowa woda zmieszana charakteryzowała się największą zawartością BRWO.

Znacznie większą skuteczność usuwania BRWO zapewniły układy oczyszczania wód powierzchniowej i infiltracyjnej, w których skład wchodziła adsorpcja przez aktywne biologicznie złoża GWA. Niestety, żaden z analizowanych układów technologicznych nie zapewnił eliminacji zagrożeń związanych z wtórnym rozwojem mikroorganizmów. We wszystkich układach skuteczność eliminacji substancji biogennych malała zgodnie z szeregiem $\text{PO}_4^{-3} > \text{NH}_4^{+} > \text{BRWO} > \text{NO}_3^{-}$.

9.3. Ocena zmian poziomu stabilności biologicznej wody podczas jej oczyszczania

Skuteczna eliminacja substratów pokarmowych z wody, a więc konieczność jednoczesnego usuwania związków węgla organicznego, azotu i fosforu wynika z potrzeby zapewnienia stabilności biologicznej wody wprowadzanej do sieci wodociągowej. Stężenia substancji biogennych, zapewniające inhibicję wtórnego rozwoju mikroorganizmów, są bardzo małe, co powoduje, że ich osiągnięcie jest bardzo trudne.

Mały udział organicznych substratów pokarmowych w zawartości ogólnego węgla organicznego można uznać za główną przyczynę niewystarczającej ich eliminacji, zarówno w jednostkowych procesach oczyszczania wody, jak i w całych układach technologicznych. Potwierdzają to, uzyskane dla większości procesów jednostkowych, wprost proporcjonalne zależności pomiędzy stężeniem BRWO a jego zmniejszeniem w danym procesie. Jednocześnie na małą skuteczność usuwania BRWO w układach technologicznych wpływa brak procesów jednostkowych dedykowanych usuwaniu właśnie tej frakcji substancji organicznych. Ich eliminacji poświęca się znacznie mniej uwagi niż usuwaniu wielkocząsteczkowych substancji organicznych. Nie należy do standardów analitycznych oznaczanie biodegradowalnej frakcji substancji organicznych, co uniemożliwia łatwą ocenę stabilności biologicznej wody. Analiza porównawcza udziału próbek stabilnych biologicznie ze względu na zawartość BRWO wykazała największy wzrost takiego udziału (tab. 9.2) w procesach: filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA, fotolizy oraz wymiany jonowej na żywicy MIEX® i koagulacji kontaktowej. Uzyskane mniejsze zwiększenie takich próbek w procesie koagulacji ob-

Tabela 9.2. Wzrost udziału próbek wody stabilnej biologicznie w jednostkowych procesach oczyszczania wody

Procesy jednostkowe	Wzrost udziału próbek stabilnych biologicznie z uwagi na zawartość, %		
	BRWO	PO ₄ ⁻³	N _{nieorg}
Napowietrzanie	4,2	0,0	0,0
Mikrocedzenie	0,0	4,1	0,0
Koagulacja kontaktowa WZ	33,3	45,8	0,0
Koagulacja objętościowa WP	12,5	25,0	0,0
Filtracja WP	0,0	33,3	0,0
Filtracja WI	0,0	22,2	0,0
Dezynfekcja WP	8,3	nd***	nd***
Dezynfekcja WI	8,3	nd***	nd***
Dezynfekcja WZ	16,7	nd***	nd***
Filtracja przez GWA WP	83,3	33,3	0,0
Filtracja przez GWA WI	79,2	45,8	0,0
Ozonowanie WP	-37,5	nd***	nd***
Ozonowanie WI	-45,8	nd***	nd***
Wymiana jonowa – MIEX®*	36,4	100,0	83,8
Fotoliza	37,5	nb	nb

* Dla czasu kontaktu żywicy z wodą 20 min i dawki żywicy 20 cm³/dm³.

** Dla czasu naświetlania 20 min.

*** nd – nie dotyczy – zmiany wartości wskaźników nie przekraczały błędu analizy.

jętościowej niż kontaktowej jest wynikiem stosowania mniejszych dawek koagulantu oraz mniejszym poziomem zanieczyszczenia wody powierzchniowej niż zmieszanej.

Bardzo duży udział próbek stabilnych biologicznie podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA potwierdza jedynie wielokrotnie stwierdzoną przydatność tego procesu w adsorpcji substancji organicznych oraz biodegradacji prowadzonej przez mikroorganizmy zasiedlające złoża filtracyjne. Natomiast obiecujące wyniki badań uzyskane dla procesów fotolizy i wymiany jonowej należy zweryfikować w warunkach pilotażowych/technicznych. Procesy te mogą odgrywać istotną rolę w zapewnieniu stabilności biologicznej, zwłaszcza że pierwszy wykorzystywany jest jako pierwszy z procesów oczyszczania wody, a drugi – przed jej chemiczną dezynfekcją.

Usuwanie jonów fosforanowych, zarówno w konwencjonalnych procesach jednostkowych, jak i włączanych dodatkowo w celu intensyfikacji oczyszczania wód, było bardzo skuteczne. Jednak nie zawsze prowadziło do uzyskania stężenia zapewniającego stabilność biologiczną oczyszczanej wody. Najskuteczniejszy w tym aspekcie okazał się proces wymiany jonowej na żywicy MIEX®. Bardzo duże zwiększenie

udziału próbek stabilnych biologicznie zapewniły również procesy filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA i koagulacji, zwłaszcza kontaktowej. Również procesy filtracji przez złoża piaskowe oraz koagulacji objętościowej zapewniły duży wzrost udziału takich próbek. Większy wzrost liczby próbek stabilnych biologicznie w koagulacji kontaktowej niż objętościowej wynika ze stosowania koagulantu żelazowego w tym procesie oraz większej zawartości fosforanów w wodzie zmieszanej niż powierzchniowej.

Pomimo dużej skuteczności procesów napowietrzania i mikrocedzenia w usuwaniu PO_4^{3-} , nie zapewniły one istotnych zmian w udziale próbek stabilnych, co wiązało się z bardzo dużym stężeniem tych jonów w wodach poddawanych powyższym procesom. Pomimo mniejszego wzrostu udziału próbek stabilnych biologicznie, ze względu na zawartość PO_4^{3-} w pozostałych procesach jednostkowych, na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie analizowane układy oczyszczania wody również umożliwiły uzyskanie zawartości substratów pokarmowych mniejszej od zalecanej w wodzie stabilnej biologicznie. We wszystkich układach właśnie zawartość fosforanów stanowiła czynnik inhibujący wtórny rozwój mikroorganizmów w sieci wodociągowej.

Niestety, poza procesem wymiany jonowej na żywicy MIEX® żaden inny proces jednostkowy nie obniżył zawartości azotu nieorganicznego do poziomu inhibującego wtórny rozwój mikroorganizmów (tab. 9.2). Nawet filtracja przez aktywne biologicznie złoża GWA, która umożliwia znaczne zmniejszenie zawartości nieorganicznych substratów pokarmowych, nie zapewniła wystarczającej eliminacji azotu nieorganicznego.

Dzięki usuwaniu organicznych i nieorganicznych substratów pokarmowych w jednostkowych procesach oczyszczania wody oraz całych układach technologicznych, większość próbek wód wprowadzanych do systemów dystrybucji charakteryzowała się stabilnością biologiczną ze względu na zawartość BRWO i jonów fosforanowych. Żaden z układów technologicznych nie zapewnił wystarczająco skutecznego usuwania azotu nieorganicznego. Skuteczność usuwania tego substratu pokarmowego należy intensyfikować przez wprowadzanie procesów zapewniających znaczne zwiększenie efektywności eliminacji jego form, np. przez wprowadzenie procesu selektywnej wymiany jonowej – jonów azotanowych.

10. Wnioski

Na podstawie analizy przedstawionych w monografii wyników badań własnych oraz doniesień literaturowych można stwierdzić, że:

- Żaden z jednostkowych procesów oczyszczania wody nie zapewnił jednoczesnej skutecznej eliminacji wszystkich substancji biogennych.
- Substancje biogenne najskuteczniej usuwane były w procesach koagulacji i filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA.
- Żaden z analizowanych jednostkowych procesów oczyszczania wody nie zapewnił skutecznej eliminacji jonów azotanowych, ze względu na ich dominujący udział w azocie nieorganicznym.
- Wśród nieorganicznych związków azotu skutecznie usuwane są jony amonowe, których udział w azocie nieorganicznym jest mały, zwłaszcza w wodach powierzchniowych.
- Skuteczność większości jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu substratów pokarmowych była wprost proporcjonalna do ich zawartości w wodzie surowej.
- Nie stwierdzono istotnych korelacji potwierdzających wpływ parametrów prowadzenia procesów jednostkowych i dawek reagentów na uzyskaną skuteczność procesów, co związane jest z wpływem wielu czynników na przebieg procesów oraz faktem, że urządzenia pracują ze znacznie mniejszą wydajnością niż nominalne, a więc przy bardzo długich czasach przetrzymania wody w poszczególnych urządzeniach.
- Czynnikiem ograniczającym wtórny rozwój mikroorganizmów w systemach dystrybucji w większości próbek wody były małe stężenia fosforanów oraz substancji biodegradowalnych.
- Wśród konwencjonalnych procesów oczyszczania wody najskuteczniejsza w usuwaniu substancji biogennych jest koagulacja. Większą eliminację zapewniła koagulacja kontaktowa siarczanem żelaza niż objętościowa z użyciem chlorku poliglinu.
- Proces pośredniego utleniania chemicznego zapewnia usuwanie substancji organicznych, z jednoczesnym wzrostem stężenia BRWO.

- Wpływ procesu dezynfekcji na zawartość biodegradowalnych substancji organicznych zależy przede wszystkim od skuteczności eliminacji materii organicznej we wcześniejszych procesach jednostkowych.
- Duża skuteczność usuwania BRWO, fosforanów i azotanów podczas wymiany jonowej na żywicy MIEK® powinna zostać zweryfikowana w skali pilotażowej/technicznej, gdyż w tej sytuacji ów proces może okazać się mniej skuteczny.
- Uzyskane skuteczności eliminacji BRWO podczas fotolizy również wymagają weryfikacji w warunkach pilotażowych/technicznych z zastosowaniem większych dawek promieniowania.

Literatura

- [1] ACERO J.L., STEMMLER K., VON GUNTEN U. *Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment*, Environmental Science & Technology 2000, 4, 591–597.
- [2] AGUILAR M.I., SAEZ J., LLORENS M., SOLER A., ORTUNO J.F., *Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process*, Water Research 2002, 11, 2910–2919.
- [3] ANDERSSON A., LAURENT P., KIHN A., PRÉVOST M., SERVAIS P., *Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment*, Water Research 2001, 12, 2923–2934.
- [4] ASHBOLT N.J., *Risk analysis of drinking water microbial contamination versus disinfection by-products (DBPs)*, Toxicology 2001, 1, 255–262.
- [5] ASLAN S., KAPDAN I.K., *Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae*, Ecological Engineering 2006, 1, 64–70.
- [6] ATEŞ N., KITİS M., YETİS U., *Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA—correlations with SUVA and differential UV spectroscopy*, Water Research 2007, 18, 4139–4148.
- [7] BAE K., JUN E.J., LEE S.M., PAIK D.I., KIM J.B., *Effect of water-soluble reduced chitosan on Streptococcus mutans, plaque regrowth and biofilm vitality*, Clinical Oral Investigations 2006, 2, 102–107.
- [8] BENOTTI M.J., TRENHOLM R.A., VANDERFORD B.J., HOLADY J.C., STANFORD B.D., SNYDER S.A., *Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water*, Environmental Science & Technology 2008, 3, 597–603.
- [9] BERRY D., XI C., RASKIN L., *Microbial ecology of drinking water distribution systems*, Current Opinion in Biotechnology, 2006, 17(3), 297–302.
- [10] BIELAWA J., MICHAŁKIEWICZ M., *Ocena zmian jakości wody pitnej na przykładzie wodociągu w Zbąszyniu*, Mat. V Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: Zaopatrzenie w wodę i jakość wód, Poznań–Gdańsk 2002, 331–344.
- [11] BLANEY L.M., CINAR S., SENGUPTA A.K., *Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater*, Water Research 2007, 7, 1603–1613.
- [12] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., KING S., LINGE K., *Removal of natural organic matter by ion exchange*, Water Research 2002, 36, 5057–5065.
- [13] BOND T., GOSLAN E.H., JEFFERSON B., RODDICK F., FAN L., PARSONS S.A., *Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation*, Water Research, 2009, 10, 2615–2622.
- [14] BOYER T.H., SINGER P.C., *A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions*, Water Research 2006, 15, 2865–2876.
- [15] BRAY R., SOKOŁOWSKA A., JANKOWSKA K., OLAŃCZUK-NEYMAN K., *Wpływ mieszania wody podziemnej z różnych piętér wodonośnych na jej stabilność chemiczną i biologiczną w sieci wodociągowej*, Ochrona Środowiska 2011, 3, 19–23.
- [16] BRONK D.A., SEE J.H., BRADLEY P., KILLBERG L., *DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton*, Biogeosciences 2007, 4, 283–296.

- [17] BUCHANAN W., RODDICK F., PORTER N., *Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: comparison between UV and VUV irradiation*, Chemosphere 2006, 7, 1130–1141.
- [18] BUCHLEROVA H., ZAJICOVA H., *Water quality in distribution systems in Slovakia*, Mat. IV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Kraków 2000, 1081–1085.
- [19] CAMPER A.K., *Involvement of humic substances in regrowth*, International Journal of Food Microbiology 2004, 94, 355–364.
- [20] CAPONE D.G., BRONK D.A., MULHOLLAND M.R., CARPENTER E.J., *Nitrogen in the marine environment*, 2008, Academic Press.
- [21] ÇEÇEN F., AKTAS Ö., *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*, 2011, John Wiley & Sons.
- [22] CHANG E.E., CHIANG P.C., HSING H.J., YEH S.Y., *Removal of model organic precursors by coagulation*, Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management 2007, 1, 69–76.
- [23] CHARNOCK C., KJØNNØ O., *Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking waters*, Water Research 2000, 10, 2629–2642.
- [24] CHAUDHARY D.S., VIGNESWARAN S., NGO H.H., SHIM W.G., MOON H., *Biofilter in water and wastewater treatment*, Korean Journal of Chemical Engineering 2003, 6, 1054–1065.
- [25] CHEN C., ZHANG X., HE W., LU W., HAN H., *Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test*, Science of the Total Environment, 2007, 1, 93–102.
- [26] CHEN K.C., WANG Y.H., CHANG Y.H., *Using catalytic ozonation and biofiltration to decrease the formation of disinfection by-products*, Desalination 2009, 3, 929–935.
- [27] CHIANG P.C., CHANG E.E., LIANG C.H., *NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes*, Chemosphere 2002, 46, 929–936.
- [28] CHIEN C.C., KAO C.M., DONG C.D., CHEN T.Y., CHEN J.Y., *Effectiveness of AOC removal by advanced water treatment systems: A case study*, Desalination 2007, 202, 318–325.
- [29] CHO J., AMY G., PELLEGRINO J., *Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane*, J. Membr. Sci. 2000, 164, 89–110.
- [30] CHOW C., FABRIS R., DRIKAS M., *A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes*, Aqua 2004, 53, 85–92.
- [31] CHOWDHURY S., *Heterotrophic bacteria in drinking water distribution system: a review*, Environmental Monitoring Assess 2012, 184, 6087–6137.
- [32] CLEMENT J.A., HAAS C., KUHN W., LECHEVALLIER M.W., TRUSSELL R.R., VAN DER KOOIJ D., *Roundtable – The disinfectant residual dilemma*, Journal-American Water Works Association. 1999, 191, 24–30.
- [33] COHEN Y., *Biofiltration—the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bed-ding material: a review*, Bioresource Technology 2001, 3, 257–274.
- [34] CORIN N., BACKLUND P., KULOVAARA M., *Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters*, Chemosphere 1996, 2, 245–255.
- [35] CORNELISSEN E.R., MOREAU N., SIEGERS W.G., ABRAHAMSE A.J., RIETVELD L.C., GREFFE A., WESSELS L.P., *Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions*, Water Research 2008, 1, 413–423.
- [36] CORRE C., COURIOL C., AMRANE A., DUMONT E., ANDRÈS Y., LE CLOIREC P., *Efficiency of biological activator formulated material (BAFM) for volatile organic compounds removal—preliminary batch culture tests with activated sludge*, Environmental Technology 2012, 14, 1671–1676.

- [37] DELLA ROCCA C., BELGIORNO V., MERİÇ S., *Cotton-supported heterotrophic denitrification of nitrate-rich drinking water with a sand filtration post-treatment*, Water SA 2007, 2, 229–236.
- [38] DING L., WU C., DENG H., ZHANG X., *Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin*, Journal of Colloid and Interface Science 2012, 1, 224–232.
- [39] DOLL T.E., FRIMMEL F.H., *Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents*, Water Research 2005, 2, 403–411.
- [40] DRIKAS M., DIXON M., MORRAN J., *Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal*, Water Research 2011, 45, 1539–1548.
- [41] EKHOLM P., KROGERUS K., *Determining algal-available phosphorus of differing origin: routine phosphorus analyses versus algal assays*, Hydrobiologia 2003, 492, 29–42.
- [42] ESCOBAR I.C., RANDALL A.A., *Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements*, Water Research 2001, 18, 4444–4454.
- [43] FARIA P.C.C., ÓRFÃO J.J.M., PEREIRA M.F.R., *A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids*, Catalysis Communications 2008, 11, 2121–2126.
- [44] FATTA-KASSINOS D., VASQUEZ M.I., KÜMMERER K., *Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes—degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency*, Chemosphere, 2011, 5, 693–709.
- [45] FEFÖLDI T., HEÉGER Z., VARGHA M., MÁRIALIGETI K., *Detection of potentially pathogenic bacteria in the drinking water distribution system of a hospital in Hungary*, Clinical Microbiology and Infection, 2010, 1, 91–98.
- [46] FLEMMING H.C., PERCIVAL S.L., WALKER J.T., *Contamination potential of biofilms in water distribution system*, Water Science and Technology: Water Supply, 2002, 2, 271–280.
- [47] FRIMMEL F.H., SARAVIA F., GORENFLO F., *NOM removal from different raw waters by membrane filtration*, Water Science Technology 2004, 4, 165–174.
- [48] GALAPATE R.P., BAES A.U., OKADA M., *Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential*, Water Research 2001, 9, 2201–2206.
- [49] GALLARD H., VON GUNTEN U., *Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation*, Water Research 2002, 1, 65–74.
- [50] GENZ A., BAUMGARTEN B., GOERNITZ M., JEKEL M., *NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium kinetics, filter and regeneration studies*, Water Research 2008, 1, 238–248.
- [51] GOPALK., TRIPATHY S.S., BERSILLON J.L., DUBEY S.P., *Chlorination byproducts, their toxic dynamics and removal from drinking water*, Journal of Hazardous Materials 2007, 1, 1–6.
- [52] GÓRNA J., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie procesu ultrafiltracji micelarnej do oczyszczania roztworów wodnych*, [w:] *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska 3*, pod redakcją M.T. Traczewskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2013, 171–178.
- [53] GRAF K.C., CORNWELL D.C., BOYER T.H., *Removal of dissolved organic carbon from surface water by anion exchange and adsorption: Bench-scale testing to simulate two-stage countercurrent process*, Separation and Purification Technology 2014, 2, 523–532.
- [54] GROCHOWIECKA W., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M., WOLSKA M., *Skuteczność mikrocedzenia w usuwaniu fitoplanktonu oraz wybranych zanieczyszczeń chemicznych z wody powierzchniowej*, Ochrona Środowiska 2009, 2, 25–30.
- [55] GUR-REZNIK S., KATZ I., DOSORETZ C.G., *Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents*, Water Research 2008, 6, 1595–1605.

- [56] HADDIX P.L., SHAW N.J., LECHEVALLIER M.W., *Characterization of bioluminescent derivatives of assimilable organic carbon test bacteria*, Appl. Environ. Microbiol. December 2009, 23, 7385–7390.
- [57] HAŁUPKA Z., SOSNOWSKI S., *Ochrona jakości wody wodociągowej w instalacjach*, Gaz Woda i Technika Sanitarna, 1997, 12, 466–468.
- [58] HAMMES F., SALHI E., KÖSTER O., KAISER H. P. EGLI, T. VON GUNTEN U., *Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water*, Water Research 2006, 12, 2275–2286.
- [59] HASHWA F., TOKAJIAN S., *Change of water quality in the distribution system of a residential area in Beirut*, Mat. IV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Kraków 2000, 1125–1135.
- [60] HENDERSON C., GREENWAY M., PHILLIPS I. Removal of dissolved nitrogen, phosphorus and carbon from stormwater by biofiltration mesocosms. Water Science and Technology, 2007, 4, 183–191.
- [61] HERNÁNDEZ I., MARTÍNEZ-ARAGÓN J.F., TOVAR A., PÉREZ-LLORÉNS J.L., VERGARA J.J., *Biofiltering efficiency in removal of dissolved nutrients by three species of estuarine macroalgae cultivated with sea bass (Dicentrarchus labrax) waste waters 2. Ammonium*, Journal of Applied Phycology 2004, 5, 375–384.
- [62] HILTON J., O'HARE M., BOWES M.J., HOW I.J., *Green is my river? A new paradigm of eutrophication in rivers*, Science of the Total Environment 2006, 365, 66–83.
- [63] HOLDEN B., GUNSTEAD J., *Optimisation of water distribution systems*, Mat. IV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Kraków 2000, 1137–1147.
- [64] HOWARD K., INGLIS J.J.T., *The effect of free chlorine on Burkholderia pseudomallei in potable water*, Water Research 2003, 37, 4425–4432.
- [65] HRUBEC J., *The hand book of environmental chemistry 5.B. Quality and treatment of drinking water*, Springer – Verlag Berlin, Heidelberg 1995.
- [66] HRYNASZKIEWICZ T., KUCHARSKI M., *Model matematyczny do obliczania stężenia THM-ów w chlorowanej wodzie*, Ochrona Środowiska, 2000, 3, 7–12.
- [67] HUANG H., SCHWAB K., JACANGELO J.G., *Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review*, Environmental Science & Technology 2009, 9, 3011–3019.
- [68] HUBER S.A., BALZ A., ABERT M., PRONK W., *Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)*, Water Research 2011, 2, 879–885.
- [69] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUÉ J.P., *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water*, Water Research 2005, 9, 1699–1708.
- [70] I-LELLER-GROSSMARF L., MANKA J., LIMONI-RELIS B., REBHUN M., *THM, haloacetic acids and other organic DBPs formation in disinfection of bromide rich Sea of Galilee (Lake Kinneret) water*, Water Science and Technology: Water Supply 2001, 2, 259–266.
- [71] IMOBERDORF G., MOHSENI M., *Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation*, Journal of Hazardous Materials 2011, 1, 240–246.
- [72] JEGATHEESAN V., KASTL G., FISHER I., CHANDY J., ANGLES M., *Modeling bacterial growth in drinking water effect of nutrients*, Journal-American Water Works Association 2004, 5, 129–141.
- [73] JEI-CHEOL J., CHANG-HYUN J., ILHWAN CH., SOON-BUHM K. ENNKYUNG J., TAE-MUNH, *Analysis on the natural organic matter and disinfection by-products in full-scale advanced water treatment plant and conventional water treatment plant*, Desalination and Water Treatment 2013, 31–33, 6288–6298.

- [74] JÓŹWIAKOWSKI K., *Próba zwiększenia skuteczności usuwania fosforu w modelu oczyszczalni ścieków*, Inżynieria Rolnicza 2006, 10, 249–256.
- [75] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., WINNICKI T., *Water treatment using MIEX® DOC/ultrafiltration proces*, Desalination 2008, 1, 338–344.
- [76] KABSCH-KORBUTOWICZ M., WIŚNIEWSKI J., ŁAKOMSKA S., URBANOWSKA A., *Elektrodialityczne oczyszczanie solanki po regeneracji jonitów wykorzystywanych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska 2011, 2, 35–38.
- [77] KAEWSUK J., SEO G.T., *Verification of NOM removal in MIEX-NF system for advanced water treatment*, Separation and Purification Technology 2011, 1, 11–19.
- [78] KALETA J., PUSZKAREWICZ A., PAPCIAK D., *Removal of iron, manganese and nitrogen compounds from underground waters with diverse physical and chemical characteristics*, Environment Protection Engineering 2007, 3, 5–13.
- [79] KANG S.H., CHOI W., *Oxidative degradation of organic compounds using zero-valent iron in the presence of natural organic matter serving as an electron shuttle*, Environmental Science & Technology 2008, 3, 878–883.
- [80] KARPINSKA A.M., BOAVENTURA R.A.R., VILAR V.J.P., BIŁYK A., MOLCZAN M., *Applicability of MIEX®DOC process for organics removal from NOM laden water*, Environmental Science Pollutant Research. 2013, 6, 3890–3899.
- [81] KIM I., TANAKA H., *Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment*, Environment International 2009, 5, 793–802.
- [82] KIM J., CHUNG Y., SHIN D., KIM M., LEE Y., LIM Y., LEE D., *Chlorination by-products in surface water treatment process*, Desalination 2003, 1, 1–9.
- [83] KIM J., KANG B., *DBPs removal in GAC filter-adsorber*, Water Research 2008, 1, 145–152.
- [84] KIRISITS M.J., SNOEYINK V.L., INAN H., CHEE-SANFORD J.C., RASKIN L., BROWN J.C., *Water quality factors affecting bromate reduction in biologically active carbon filters*, Water Research 2001, 4, 891–900.
- [85] KITIS M., İLKER H.B., YIGIT N.O., BEYHAN M., NGUYEN H., ADAMS B., *The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX®)*, Reactive and Functional Polymers 2007, 12, 1495–1504.
- [86] KLEISER G., FRIMMEL F.H., *Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) – differences between ozone-and OH-radical-induced oxidation*, Science of the Total Environment 2000, 1, 1–9.
- [87] KLIMENKO N.A., SAVCHINA L.A., POLYAKOVA T.V., KOZYATNIK I.P., *Adsorption-catalytic removal of fulvic acids on activated carbons in the presence of hydrogen peroxide*, Journal of Water Chemistry and Technology 2009, 2, 92–97.
- [88] KŁOS M., GUMIŃSKA J., *Wykorzystanie pomiaru liczby cząstek do optymalizacji dawki koagulantu w oczyszczaniu wód powierzchniowych*, Ochrona Środowiska 2009, 3, 25–28.
- [89] KOWAL A.L., *Bezpieczeństwo sanitarne wody w wodociągach publicznych*, Ochrona Środowiska, 2001, 4, 3–4.
- [90] KOZYATNIK I.P., KLIMENKO N.A., SAVCHINA L.A., *The effect of water ozonation on the efficiency of extracting natural organic matter during filtration through biologically activated carbon*, Journal of Water Chemistry and Technology 2010, 3, 139–144.
- [91] KRASNER S.W., *The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2009, 367, 4077–4095.
- [92] KRUPIŃSKA I., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Skuteczność koagulacji siarczanem glinu lub chlorkiem poliglinu w oczyszczaniu wody podziemnej*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2008, 10, 13–17.

- [93] KUMAR N.S., GOEL S., *Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process*, Journal of Hazardous Materials 2010, 1, 528–533.
- [94] KURNATOWSKA A. (red), Praca zbiorowa, *Ekologia. Jej związki z różnymi dziedzinami wiedzy*, PWN, Warszawa–Łódź 2002.
- [95] KUŚ K., GAMROT B., MALICKA K., ŚCIERANKA G., *Wpływ eksploatacji i stanu technicznego sieci na jakość wody wodociągowej*, Ochrona Środowiska 2001, 1, 17–20.
- [96] KWEON J.H., LAWLER D.F., *Fouling mechanisms in the integrated system with softening and ultrafiltration*, Water Research 2004, 38, 4164–4172.
- [97] LAMSAL R., WALSH M.E., GAGNON G.A., *Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter*, Water Research, 2011, 10, 3263–3269.
- [98] LAPIZCO-ENCINAS B.H., SIMMONS B.A., CUMMINGS E.B., FINTSCHENKO Y., *Insulator-based dielectrophoresis for the selective concentration and separation of live bacteria in water*, Electrophoresis 2004, 10–11, 1695–1704.
- [99] LECHEVALLIER M.W., LOWRY C.D., LEE R.G., GIBBON D.L., *Examining the relationship between iron corrosion and the disinfection of biofilm bacteria*, Journal-American Water Works Association 1993, 7, 111–123.
- [100] LECHEVALLIER M.W., LOWRY C.D., LEE R.G., *Disinfecting biofilms in a model distribution system*, Journal-American Water Works Association 1990, 7, 87–99.
- [101] LECHEVALLIER M.W., *The case for maintaining a disinfectant residual*, Journal-American Water Works Association 1999, 1, 86–94.
- [102] LECHEVALLIER M.W., *Coliform regrowth in drinking water*, JAWWA 1990, 11, 74–85.
- [103] LEE C.O., HOWE K.J., THOMSON B.M., *Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater*, Water Research 2012, 4, 1005–1014.
- [104] LEE N., AMY G., CROUE J.P., BUISSON H., *Identification and understanding of fouling in low pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM)*, Water Research 2004, 38, 4511–4523.
- [105] LEE S.I., WEON S.Y., LEE C.W., KOOPMAN B., *Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern*, Chemosphere 2003, 4, 265–271.
- [106] LEE W., WESTERHOFF P., *Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation*, Water Research 2006, 20, 3767–3774.
- [107] LEGUBE B., *Ozonation by-products*, In Haloforms and Related Compounds in Drinking Water 2003, 95–116, Springer Berlin Heidelberg.
- [108] LEHTOLA M.J., MIETTINEN I.T., VARTIAINEN T., MYLLYKANGAS T., MARTIKAINEN P.J., *Microbially available organic carbon, phosphorus, and microbial growth in ozonated drinking water*, Water Research 2001, 7, 1635–1640.
- [109] LEHTOLA M.J., LAXANDER M., MIETTINEN I.T., HIRVONEN A., VARTIAINEN T., MARTIKAINEN P.J., *The effects of changing water flow velocity on the formation of biofilms and water quality in pilot distribution system consisting of copper or polyethylene pipes*, Water Research 2006, 40, 2151–2160.
- [110] LEHTOLA M.J., MIETTINEN I.T., KEINÄNEN M.M., KEKKI T.K., LAINE O., HIRVONEN A., VARTIAINEN T., MARTIKAINEN P.J., *Microbiology, chemistry and biofilm development in a pilot drinking water distribution system with copper and plastic pipes*, Water Research 2004, 17, 3769–3779.
- [111] LETHOLA M.J., MIETTINEN I.T., VARTIAINEN T., MARTIKAINEN P.J., *Changes in content of microbially available phosphorus, assimilable organic carbon and microbial growth potential during water treatment processes*, Water Research 2002, 15, 3681–3690.

- [112] LEWIS JR W.M., WURTSBAUGH W.A., PAERL H.W., *Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication of inland waters*, Environmental Science & Technology, 2011, 24, 10300–10305.
- [113] LIN Y.F., JING S.R., WANG T.W., LEE D.Y., *Effects of macrophytes and external carbon sources on nitrate removal from groundwater in constructed wetlands*, Environmental Pollution 2002, 3, 413–420.
- [114] LIU T., CHEN Z.L., YU W.Z., SHEN J.M., GREGORY J., *Effect of two-stage coagulant addition on coagulation-ultrafiltration process for treatment of humic-rich water*, Water Research 2010, 14, 4260–4268.
- [115] LIU Z., YAN X., DRIKAS M., ZHOU D., WANG D., YANG M., QU J., *Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism*, Journal of Environmental Sciences 2011, 3, 381–387.
- [116] LYON B.A., DOTSON A.D., LINDEN K.G., WEINBERG H.S., *The effect of inorganic precursors on disinfection byproduct formation during UV-chlorine/chloramine drinking water treatment*, Water Research 2012, 15, 4653–4664.
- [117] ŁAKOMSKA S., WIŚNIEWSKI J., *Usuwanie jonów bromkowych z roztworów wodnych w procesie dializy Donnana*, Ochrona Środowiska 2012, 1, 33–39.
- [118] LEBKOWSKA M., *Występowanie bakterii antybiotykoopornych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Ochrona Środowiska 2009, 2, 11–15.
- [119] LEBKOWSKA M., PAJOR E., RUTKOWSKA-NAROŻNIAK A., KWIETNIEWSKI M., WĄSOWSKI J., KOWALSKI D., *Badania nad rozwojem mikroorganizmów w przewodach wodociągowych z żeliwa sferoidalnego z wykładziną cementową*, Ochrona Środowiska 2011, 3, 9–13.
- [120] MAC KENZIE W.R., HOXIE N.J., PROCTOR M.E., GRADUS M.S., BLAIR K.A., PETERSON D.E., DAVIS J.P., *A massive outbreak in Milwaukee of Cryptosporidium infection transmitted through the public water supply*, New England Journal of Medicine. 1994, 331, 161–167.
- [121] MAINS C., *Biofilms control in distribution system*, Tech Brief, National Environmental Service Center (NESC), Summer 2008, 8(2).
- [122] MAJEWSKA-NOWAK K., GÓRNA J., *Przydatność wybranych kationowych środków powierzchniowo czynnych do usuwania nieorganicznych związków fosforu z roztworów wodnych metodą ultrafiltracji micelarnej*, Ochrona Środowiska 2013, 2, 47–50.
- [123] MALATO S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P., MALDONADO M.I., BLANCO J., GERNJAK W., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends*, Catalysis Today 2009, 1, 1–59.
- [124] MALEJ J., MAJEWSKA A., BOGUSKI A., *Wybrane problemy oczyszczania wód osadowych*, Rocznik Ochrona Środowiska 2008, 4, 11–48.
- [125] MANTTARI M.L., PURO J., JOKINEN N., NYSTROM M., *Fouling effect of polysaccharides and humic acid in nanofiltration*, J. Membr. Sci. 2000, 165, 1–17.
- [126] MANUEL C.M., NUNES O.C., MELO L.F., *Dynamics of drinking water biofilm in flow/non-flow conditions*, Water Research 2007, 41, 551–562.
- [127] MARKOWSKI J., SYMONOWICZ C., STANISLAWIAK R., *Eksploatacja mikrosit w Stacji Uzdatniania Wody w Zawadzie pod Zieloną Górą*, Ochrona Środowiska 2006, 1, 35–38.
- [128] MATILAINEN A., LINDQVIST N., KORHONEN S., TUHKANEN T., *Removal of NOM in the different stages of the water treatment process*, Environment International 2002, 6, 457–465.
- [129] MATILAINEN A., SILLANPÄÄ M., *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, Chemosphere 2010, 4, 351–365.
- [130] MATILAINEN A., VEPSÄLÄINEN M., SILLANPÄÄ M., *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review*, Advances in Colloid and Interface Science 2010, 2, 189–197.

- [131] MATILAINEN A., VIENO N., TUHKANEN T., *Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal*, Environment International 2006, 3, 324–331.
- [132] MÉNDEZ-ARRIAGA F., ESPLUGAS S., GIMÉNEZ J., *Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation*, Water Research, 2009, 3, 585–594.
- [133] MIETTINEN I.T., VARTIAINEN T., MARTIKAINEN P.J., *Phosphorus and bacterial growth in drinking water*, Applied and Environmental Microbiology 1997, 8, 3242–324.
- [134] MOHAMMADI S., MOVAHEDIAN H., NIKAEEN M., *Drinking water denitrification with autotrophic denitrifying bacteria in a fluidized bed bioreactor (FBBR)*, Fresenius Environmental Bulletin 2011, 9, 2427–2433.
- [135] NAKADA N., SHINOHARA H., MURATA A., KIRI K., MANAGAKI S., SATO N., TAKADA H., *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*, Water Research 2007, 19, 4373–4382.
- [136] NAWROCKI J., ŚWIETLIK J., RACZYK-STANISŁAWIAK U., DĄBROWSKA A., BIŁOZOR S., ILECKI W., *Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation*, Ozone: Science & Engineering 2003, 1, 53–62.
- [137] NDERGAARD M.S., WORM Y., *Measurement of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) in lake water with a bioreactor*, Water Research 2001, 10, 2505–2513.
- [138] NIQUETTE P., SERVAIS P., SAVOIR R., *Bacterial dynamics in the drinking water distribution system of Brussels*, Water Research, 2001, 3, 675–682.
- [139] NKAMBULE T.I., KRAUSE R.W.M., HAARHOFF J., MAMBA B.B., *Treatability and characterization of Natural Organic Matter (NOM) in South African waters using newly developed methods*, Phys. and Chem. of the Earth 2011, 14–15, 1159–1166.
- [140] NORTON C.D., LECHEVALLIER M.W., *A pilot study of bacteriological population changes through potable water treatment and distribution*, Applied and Environmental Microbiology 2000, 1, 268–276.
- [141] ØDEGAARD H., ØSTERHUS S., MELIN E., EIKEBROKK B., *NOM removal technologies – Norwegian experiences*, Drinking Water Engineering and Science 2010, 1, 1–9.
- [142] OLAŃCZUK-NEYMAN K., *Mikroorganizmy w ukształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001.
- [143] PAPCIAK D., KALETA J., PUSZKAREWICZ A., *Usuwanie azotu amonowego z wód podziemnych w procesie dwustopniowej filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA na złożach chalcodonitowych*, Rocznik Ochrona Środowiska 2013, 2, 1336–1351.
- [144] PARSONS S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, 2004.
- [145] PARVEEN S., HODGE N.C., STALL R.E., FARRAH S.R., TAMPLIN M.L., *Phenotypic and genotypic characterization of human and nonhuman Escherichia coli*, Water Research 2001, 2, 379–386.
- [146] PAWLACZYK-SZPIŁOWA M., *Biologia i ekologia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [147] PERCIVAL S.L., KNAPP J.S., EDYVEAN R., WALES D.S., *Biofilm development on stainless steel in mains water*, Water Research 1998, 1, 243–253.
- [148] PERDUE E.M., RITCHIE J.D., *5.10: Dissolved organic matter in freshwaters*, [w:] K.K. TUREKIAN, H.D. HOLLAND (Eds.), Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2003.

- [149] PEREIRA V.J., LINDEN K.G., WEINBERG H.S., *Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water*, Water Research 2007, 19, 4413–4423.
- [150] PEREIRA V.J., WEINBERG H.S., LINDEN K.G., SINGER P.C., *UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm*, Environmental Science & Technology 2007, 5, 1682–1688.
- [151] PERSSON F., HEINICKE G., UHL W., HEDBERG T., HERMANSSON M., *Performance of direct biofiltration of surface water for reduction of biodegradable organic matter and biofilm formation potential*, Environmental Technology 2006, 9, 1037–1045.
- [152] PHE M.H., DOSSOT M., GUILLOTEAU H., BLOCK J.C., *Nucleic acid fluorochromes and flow cytometry prove useful in assessing the effect of chlorination on drinking water bacteria*, Water Research 2005, 39, 3618–3628.
- [153] PITKÄNEN T., MIETTINEN I.T., NAKARI U.M., TAKKINEN J., NIEMINEN K., SIITONEN A., KUUSI M., HOLOPAINEN A., HÄNNINEN M.L., *Faecal contamination of a municipal drinking water distribution system in association with Campylobacter jejuni infections*, Journal Water Health, 2008, 3, 365–376.
- [154] POLANSKA M., HUYSMAN K., KEER CH., *Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water*, Water Research 2005, 39, 2259–2266.
- [155] POMMERENK P., SCHAFFRAN G.C., *Adsorption of inorganic and organic ligands onto hydrous aluminum oxide: evaluation of surface charge and the impacts on particle and NOM removal during water treatment*, Environmental Science & Technology 2005, 17, 6429–6434.
- [156] PRASSE C., WAGNER M., SCHULZ R., TERNES T.A., *Oxidation of the antiviral drug acyclovir and its biodegradation product carboxy-acyclovir with ozone: kinetics and identification of oxidation products*, Environmental Science & Technology 2012, 4, 2169–2178.
- [157] PRÉVOST M., ROMPRÉ A., COALLIER J., SERVAIS P., LAURENT P., CLÉMENT B., LAFRANCE P., *Suspended bacterial biomass and activity in full-scale drinking water distribution systems; impact of water treatment*, Water Research 1998, 5, 1393–1406.
- [158] PRUSS A., MACIOLEK A., LASOCKA-GOMUŁA I., *Wpływ aktywności biologicznej złóż węglowych na skuteczność usuwania związków organicznych z wody*, Ochrona Środowiska 2009, 4, 31–34.
- [159] PRZYWARA L., *Warunki i możliwości usuwania fosforanów i fosforu ogólnego ze ścieków przemysłowych*, Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska, Kraków 2006.
- [160] PUJOL R., TARALLO S. *Total nitrogen removal in two-step biofiltration*, Water Science and Technology 2000, 4–5, 65–68.
- [161] RACZYK-STANISŁAWIAK U., ŚWIETLIK J., DĄBROWSKA A., NAWROCKI J., *Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂ – case study*, Water Research 2004, 4, 1044–1054.
- [162] RAMSEIER M.K., PETER A., TRABER J., VON GUNTEN U., *Formation of assimilable organic carbon during oxidation of natural waters with ozone, chlorine dioxide, chlorine, permanganate, and ferrate*, Water Research 2011, 45, 2002–2010.
- [163] RATPUKDI T., SIRIPATTANAKUL S., KHAN E., *Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone–VUV in comparison with ozone, VUV, ozone–UV, and UV; Effects of pH and ozone dose*, Water Research 2010, 11, 3531–3543.
- [164] REED R.H., *The inactivation of microbes by sunlight: solar disinfection as a water treatment process*, Advances in Applied Microbiology 2004, 54, 333–366.

- [165] REUNGOAT J., MACOVA M., ESCHER B.I., CARSWELL S., MUELLER J.F., KELLER J., *Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration*, Water Research, 2010, 2, 625–637.
- [166] RHIM J.A., *Characteristics of adsorption and biodegradation of dissolved organic carbon in biological activated carbon pilot plant*, Korean Journal of Chemical Engineering, 2006, 1, 38–42.
- [167] RIBAS F., FRIAS J., HUGUET J.M., LUCENA F., *Efficiency of various water treatment processes in the removal of biodegradable and refractory organic matter*, Water Research, 1997, 3, 639–649.
- [168] RICHARDSON S.D., PLEWA M.J., WAGNER E.D., SCHOENY R., DEMARINI D.M., *Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research*, Mutation Research 2007, 638, 178–242.
- [169] RIETVELD L., DIJK H., HELM A., SCHAGEN K., AA R., *Integrated simulation of drinking water treatment*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA 2008, 3, 133–141.
- [170] RINCÓN A.G., PULGARIN C., *Comparative evaluation of Fe^{3+} and TiO_2 photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water*, Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 3, 222–231.
- [171] RINCÓN A.G., PULGARIN C., *Solar photolytic and photocatalytic disinfection of water at laboratory and field scale, Effect of the chemical composition of water and study of the post irradiation events*, Journal of Solar Energy Engineering 2007, 1, 100–110.
- [172] Rocznik Statystyczny 2013, Główny Urząd Statystyczny
- [173] ROSENFELDT E.J., LINDEN K.G., *Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes*, Environmental Science & Technology 2004, 20, 5476–5483.
- [174] ROŽIĆ M., CERJAN-STEFANOVIĆ Š., KURAJICA S., VANČINA V., HODŽIĆ E., *Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites*, Water Research 2000, 14, 3675–3681.
- [175] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Dz. U. 2010 nr 72 poz. 466.
- [176] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Dz.U. 2007 nr 61, poz. 417.
- [177] SANCHES S., BARRETO CRESPO M.T., PEREIRA V.J., *Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes*, Water Research 2010, 6, 1809–1818.
- [178] SARASA J., CORTÉS S., ORMAD P., GRACIA R., OVELLEIRO J.L., *Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution*, Water Research 2002, 12, 3035–3044.
- [179] SARATHY S.R., MOHSENI M., *The impact of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter*, Environmental science & technology 2007, 24, 8315–8320.
- [180] SARATHY S., MOHSENI M., *The fate of natural organic matter during $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation of drinking water*, Canadian Journal of Civil Engineering 2008, 1, 160–169.
- [181] SCHLEGEL H.G., *Mikrobiologia ogólna*, PWN, Warszawa 2001.
- [182] SCHMIDT C.K., BRAUCH H. J.N., *N-dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment*, Environmental Science & Technology 2008, 17, 6340–6346.
- [183] SCHMIDT I., SLIEKERS O., SCHMID M., BOCK E., FUERST J., KUENEN J.G., STROUS M., *New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater*, FEMS Microbiology Reviews 2003, 4, 481–492.

- [184] SEIDA Y., NAKANO Y., *Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron*, Water Research 2002, 5, 1306–1312.
- [185] SEREDYŃSKA-SOBECKA B., TOMASZEWSKA M., MORAWSKI A.W., *Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process*, Desalination 2006, 1, 265–273.
- [186] SERODES J.B., RODRIGUEZ M.J., LI H., BOUCHARD Ch., *Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada)*, Chemosphere 2003, 51, 253–263.
- [187] SHANNON A.M., BOHN P.W., ELIMELECH M., GEORGIADIS J.G., MARINˆAS B.J., MAYES A.M., *Science and technology for water purification in the coming decades*, Nature 2008, 452, 301–310.
- [188] SHARP E.L., PARSONS S.A., JEFFERSON B., *Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment*, Science of the Total Environment 2006, 1, 183–194.
- [189] SHARPLESS C.M., LINDEN K.G., *Experimental and model comparisons of low-and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water*, Environmental Science & Technology 2003, 9, 1933–1940.
- [190] SHUANG C., PAN F., ZHOU Q., LI A., LI P., YANG W., *Magnetic polyacrylic anion exchange resin: preparation, characterization and adsorption behavior of humic acid*, Industrial & Engineering Chemistry Research 2012, 11, 4380–4387.
- [191] SHUANG CH., WANG M., LI P., LI A., ZHOU Q., PAN F., ZHOU W., *Adsorption of humic acid fractions with different molecular weight by magnetic polyacrylic anion exchange resin*, J Soils Sediments 2014, 2, 312–319.
- [192] SMEETS P.W.M.H., MEDEMA G.J., DIJK J.C., *The Dutch secret: how to provide safe drinking water without chlorine in the Netherlands*, Drink. Water Engineering Science, 2009, 2, 1–14.
- [193] SMITHA B., SUHANYA D., SRIDHAR S., RAMAKRISHNA M., *Separation of organic–organic mixtures by pervaporation – a review*, Journal of Membrane Science 2004, 1, 1–21.
- [194] SOHN J., AMY G., CHO J., LEE Y., YOON Y., *Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products*, Water Research 2004, 10, 2461–2478.
- [195] SOHN J., AMY G., YOON Y., *Process-train profiles of NOM through a drinking water treatment plant*, Journal-American Water Works Association 2007, 6, 145–153.
- [196] SORLINI S., COLLIVIGNARELLI C., *Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters*, Desalination 2005, 1, 103–111.
- [197] SRINIVASAN S., HARRIGTON G.W., *Biostability analysis for drinking water distribution systems*, Water Research. 2007, 41, 2127–2138.
- [198] STACKELBERG P.E., FURLONG E.T., MEYER M.T., ZAUGG S.D., HENDERSON A.K., REISSMAN D.B., *Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant*, Science of the Total Environment 2004, 1, 99–113.
- [199] SUN G., ZHAO Y., ALLEN S., *Enhanced removal of organic matter and ammoniacal-nitrogen in a column experiment of tidal flow constructed wetland system*, Journal of Biotechnology 2005, 2, 189–197.
- [200] SZLACHTA M., ADAMSKI A., *Wpływ pylistego węgla aktywnego na usuwanie mało- i wielkocząsteczkowych związków organicznych w procesie koagulacji siarczanem glinu*, Ochrona Środowiska 2008, 4, 39–43.
- [201] SZLACHTA M., ADAMSKI W., *Effects of natural organic matter removal by integrated processes: Alum coagulation and PAC-adsorption*, Water Science and Technology 2009, 10, 1951–1957.

- [202] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., WOLSKA M., *Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji*, Ochrona Środowiska 2006, 4, 29–34.
- [203] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Wtórne zanieczyszczenie wody w systemie jej dystrybucji*, Mat. Konferencji: Mikrozanieczyszczenia w Środowisku Człowieka, Częstochowa 2000.
- [204] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., RAK M., MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Wpływ zasadowości koagulantów glinowych i pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych*, Ochrona Środowiska 2008, 4, 29–33.
- [205] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., WOLSKA M., *Efficiency of ozonation followed by filtration through a biologically active adsorption bed at removing biogenic organic substances from surface water*, Environment Protection Engineering 2012, 2, 19–28.
- [206] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., WOLSKA M., *Przyczyny zużycia chloru wolnego w systemie dystrybucji wód*, Ochrona Środowiska 2009, 4, 19–24.
- [207] ŚWIETLIK J., DĄBROWSKA A., RACZYK-STANISŁAWIAK U., NAWROCKI J., *Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone*, Water Research 2004, 3, 547–558.
- [208] ŚWIETLIK J., RACZYK-STANISŁAWIAK U., NAWROCKI J., *The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation*, Water Research 2009, 2, 463–473.
- [209] TANNER C.C., CLAYTON J.S., UPSDELL M.P., *Effect of loading rate and planting on treatment of dairy farm wastewaters in constructed wetlands – II. Removal of nitrogen and phosphorus*, Water Research 1995, 1, 27–34.
- [210] TATARA M., *Wtórne zanieczyszczenia wody wodociągowej podczas jej dystrybucji w aspekcie pogorszenia fizykochemicznej jakości wody*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2001, 6, 201–205.
- [211] THIRD K.A., SLIEKERS A.O., KUENEN J.G., JETTEN M.S.M., *The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria*, Systematic and Applied Microbiology 2001, 4, 588–596.
- [212] TRANGA V.N., DANA N.P., PHUONGA L.D., THANHA B.X., *Pilot study on the removal of TOC, THMs, and HAAs in drinking water using ozone/UV–BAC*, Desalination Water Treatment 2014, 52, 990–998.
- [213] TUNG H.H., XIE Y.F., *Association between haloacetic acid degradation and heterotrophic bacteria in water distribution systems*, Water Research 2009, 43, 971–978.
- [214] UPADHYAYULA V.K., DENG S., MITCHELL M.C., SMITH G.B., *Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review*, Science of the Total Environment 2009, 1, 1–13.
- [215] VACCA G., WAND H., NIKOLAUSZ M., KUSCHK P., KÄSTNER M., *Effect of plants and filter materials on bacteria removal in pilot-scale constructed wetlands*, Water Research 2005, 7, 1361–1373.
- [216] VAN DER KOOIJ D., *Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth*, Journal-American Water Works Association 1992, 2, 57–65.
- [217] VAN DER KOOIJ D., VISSER A., HIJNEN W.A.M., *Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water*, Journal-American Water Works Association 1982, 74, 540–545.
- [218] VIENO N.M., HÄRKKI H., TUHKANEN T., KRONBERG L., *Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant*, Environmental Science & Technology 2007, 14, 5077–5084.
- [219] VILHUNEN S., SÄRKKÄ H., SILLANPÄÄ M., *Ultraviolet light-emitting diodes in water disinfection*, Environmental Science and Pollution Research 2009, 4, 439–442.
- [220] VILLANUEVA C.M., CANTOR K.P., GRIMALT J.O., MALATS N., SILVERMAN D., TARDON A., KOGEVINAS M., *Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products*

- through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools, *American Journal of Epidemiology*, 2007, 2, 148–156.
- [221] VOLK C.J., LECHEVALLIER M.W., *Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels*, *Journal-American Water Works Association* 2002, 112–123.
- [222] VOLK C., BELL K., IBRAHIM E., VERGES D., AMY G., LECHEVALLIER M., *Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water*, *Water Research* 2000, 12, 3247–3257.
- [223] VON GUNTEN U., *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*, *Water Research* 2003, 7, 1443–1467.
- [224] VREEBURG I.J., BOXALL J.B., *Discolouration in potable water distribution systems: A review*, *Water Research* 2007, 41, 519–529.
- [225] WANG H., HO L., LEWIS D.M., BROOKES J.D., NEWCOMBE G., *Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins*, *Water Research* 2007, 18, 4262–4270.
- [226] WANG X., LI D., XI B., XIA X., DENG L., MA W., *Molecular weight distributions of effluent organic matters and the biodegradability assessment of a typical advanced drinking water treatment plant in South China*, *Desalination and Water Treatment* 2013, DOI: 10.1080/19443994.2013.863164 (ahead-of-print).
- [227] WĄSOWSKI J., GRABIŃSKA-LONIEWSKA A., *Wtórne zanieczyszczenie wody w warszawskiej sieci wodociągowej*, *Ochrona Środowiska* 1995, 3, 59–62.
- [228] WERT E.C., EDWARDS-BRANDT J.C., SINGER P.C., BUDD G.C., *Evaluating magnetic ion exchange resin (MIEX)® pretreatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation*, *Ozone: Science and Engineering* 2005, 5, 371–379.
- [229] WERT E.C., NEEMANN J.J., REXING D.J., ZEGERS R.E., *Biofiltration for removal of BOM and residual ammonia following control of bromate formation*, *Water Research* 2008, 1, 372–378.
- [230] WETZEL R.G., LIKENS G.E., *Inorganic nutrients: nitrogen, phosphorus and other nutrients (pp. 85–111)*, Springer New York 2000.
- [231] WILMAŃSKI K., TRZEBIATOWSKI M., *Usuwanie substancji organicznych z wody powierzchniowej procesach koagulacji i sorpcji na pylistym węglu aktywnym*, *Ochrona Środowiska* 2009, 4, 39–42.
- [232] WŁODYKA-BERGIER A., BERGIER T., *Charakterystyka prekursorów lotnych ubocznych produktów chlorowania wody w sieci wodociągowej Krakowa*, *Ochrona Środowiska* 2011, 3, 29–33.
- [233] WOLSKA M., *Biological stability of water in water distribution systems: the effect of water treatment trials*, *Environmental Protection Engineering*. 2015, 2 (przyjęty do druku).
- [234] WOLSKA M., *Changes in water biostability levels during an ion-exchange process using Miex-DOC resin*, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, DOI:10.2166/aqua.2015.129.
- [235] WOLSKA M., *Changes in water biostability levels in water treatment trials*, *Water Science & Technology* 2015, 4, 538–544.
- [236] WOLSKA M., *Removal of precursors of chlorinated organic compounds in selected water treatment processes*, *Desalination and Water Treatment* 2014, 19–21, 3938–3946.
- [237] WOLSKA M., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Wpływ wybranych procesów oczyszczania wody na zmiany jej stabilności biologicznej*, Raport Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska 2010 (praca niepublikowana).
- [238] WÓJCIK R., MORAWSKI A.W., *Badania zawartości THM-ów w sieci wodociągowej Szczecina*, *Mat. V Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: Zaopatrzenie w wodę i jakość wód*, Poznań–Gdańsk 2002, 837–843.

- [239] XING W., NGO H.H., KIM S.H., GUO W.S., HAGARE P., *Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater*, Biore-source Technology 2008, 18, 8674–8678.
- [240] XU B., HE Y.J., *Production practice of biological pretreatment and advanced treatment in water-works in Jiaxingregion*, China Water Wastewater 2007, 23, 56–58.
- [241] XU T., *Ion exchange membranes: state of their development and perspective*, Journal of Membrane Science 2005, 1, 1–29.
- [242] YU X., QI Z., ZHANG X., YU P., LIU B., ZHANG L., FU L., *Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment*, Water Research 2007, 7, 1455–1464.
- [243] ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H., NGUYEN H., *A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX®) and flocculation in wastewater treatment*, Desalination 2007, 1, 325–333.
- [244] ZHANG T., HSU-KIM H., *Photolytic degradation of methylmercury enhanced by binding to natural organic ligands*, Nature Geoscience 2010, 7, 473–476.
- [245] ZHANG X., ZHAO X., GAO Y., ZHANG M., *Combination of MIEX resin and ozonation for reduction of dissolved organic matter during aquifer recharge using municipal effluent*, Environ Earth Science 2014, DOI 10.1007/s12665-014-3292-8.
- [246] ZHENG H., HAN L., MA H., ZHENG Y., ZHANG H., LIU D., LIANG S., *Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X*, Journal of Hazardous Materials 2008, 2, 577–584.
- [247] ZHOU C., GAO N., DENG Y., CHU W., RONG W., Zhou S., *Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water*, Journal of Hazardous Materials 2012, 231, 43–48.
- [248] ZIMOCH I., *Szacowanie zmian jakości wody w systemie dystrybucji na podstawie analizy powstawania trihalometanów*, Ochrona Środowiska 2007, 4, 49–52.
- [249] ZIMOCH I., STOLARCZYK A., *Raman spectroscopy in estimating THM formation potential in water pipe network*, Environmental Protection Engineering, 2010, 1, 55–64.
- [250] ZIMOCH I., *Niezawodnościowa interpretacja wyników monitoringu jakości wody w sieci wodociągowej*, Ochrona Środowiska 2009, 4, 51–56.
- [251] ZULARISAM A.W., ISMAIL A.F., SALIM R., *Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review*, Desalination 2006, 1, 211–231.

Spis tabel

Tabela 2.1. Mikroorganizmy chorobotwórcze i wywoływane przez nie choroby	10
Tabela 3.1. Wykaz Polskich Norm wykorzystywanych do oznaczania parametrów jakości wody	20
Tabela 3.2. Zakres wartości parametrów technologicznych (A) oraz technicznych (B) realizacji procesów w ZOW1	22
Tabela 3.3. Zakres wartości parametrów technicznych i technologicznych realizacji procesów w ZOW2	23
Tabela 3.4. Zakres wartości parametrów technicznych i technologicznych realizacji procesów w ZOW3	23
Tabela 4.1. Zakres wartości wskaźników jakości wody powierzchniowej w kolejnych punktach poboru prób (ZOW1)	30
Tabela 4.2. Zakres wartości wskaźników jakości wody infiltracyjnej w kolejnych punktach poboru prób (ZOW2)	30
Tabela 4.3. Zakres wartości wskaźników jakości wody w kolejnych punktach poboru prób (ZOW3)	31
Tabela 4.4. Zakres wartości wskaźników jakości wód naturalnych przed i po wymianie jonowej (dawki 5–30 cm ³ /dm ³)	31
Tabela 4.5. Zakres zawartości organicznych substancji w roztworach modelowych przed i po wymianie jonowej (dawki 5–30 cm ³ /dm ³)	31
Tabela 4.6. Zakres zawartości substancji organicznych w roztworach modelowych przed i po procesie fotolizy (czas naświetlania 10–60 min)	32
Tabela 4.7. Zakres wartości wskaźników jakości wody powierzchniowej przed i po procesie fotolizy	32
Tabela 5.1. Zakres zmian stężenia frakcji substancji organicznych	38
Tabela 5.2. Korelacje pomiędzy zawartością substancji organicznych a zmniejszeniem zawartości BRWO w procesie filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA	51
Tabela 6.1. Zakres zmniejszenia stężeń i uzyskanych skuteczności eliminacji związków azotu nieorganicznego	60
Tabela 7.1. Zakres zmniejszenia stężeń i uzyskanych skuteczności usuwania fosforanów	71
Tabela 7.2. Korelacja pomiędzy zawartością fosforanów w oczyszczanych wodach a ich ubytkiem w jednostkowych procesach oczyszczania	72
Tabela 9.1. Ocena przydatności jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu substratów pokarmowych	82
Tabela 9.2. Wzrost udziału próbek wody stabilnej biologicznie w jednostkowych procesach oczyszczania wody	87

Spis rysunków

Rys. 3.1.	Układ technologiczny oczyszczania wody powierzchniowej (ZOW1)	21
Rys. 3.2.	Układ technologiczny oczyszczania wody infiltracyjnej (ZOW2)	22
Rys. 3.3.	Układ technologiczny oczyszczania wody zmieszanej (ZOW3)	23
Rys. 3.4.	Lokalizacja punktów poboru próbek wody powierzchniowej (ZOW1)	24
Rys. 3.5.	Lokalizacja punktów poboru wody infiltracyjnej (ZOW2)	25
Rys. 3.6.	Lokalizacja punktów poboru wody w zakładzie oczyszczania wody zmieszanej (ZOW3)	26
Rys. 4.1.	Zmienność zawartości substancji organicznych w ujmowanych wodach	29
Rys. 4.2.	Zmienność zawartości BRWO w ujmowanych wodach	33
Rys. 4.3.	Zmienność zawartości azotu nieorganicznego w wodach: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej	34
Rys. 4.4.	Zmienność zawartości jonów fosforanowych w wodach: powierzchniowej, infiltracyjnej i zmieszanej	34
Rys. 5.1.	Zależność między zawartością ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego a zmniejszeniem ich stężeń	39
Rys. 5.2.	Wpływ udziału frakcji biodegradowalnej w RWO na zmniejszenie zawartości BRWO w procesie koagulacji	40
Rys. 5.3.	Zmienność udziału frakcji biodegradowalnej w usuniętym RWO w procesie koagulacji	41
Rys. 5.4.	Częstotliwość zmniejszenia zawartości BRWO w procesie dezynfekcji (krzywe sumowe)	42
Rys. 5.5.	Zmienność zawartości BRWO przed i po mikrocedzeniu w funkcji temperatury wody ...	44
Rys. 5.6.	Wpływ dawki żywicy MIEX® i stężenia początkowego BRWO na skuteczność eliminacji organicznych substancji pokarmowych (czas kontaktu 30 min)	45
Rys. 5.7.	Wpływ czasu kontaktu wody z żywicą jonowymienną MIEX® na skuteczność eliminacji BRWO (roztwór zawierający tylko substancje biodegradowalne, dawka żywicy 20 cm ³ /dm ³)	45
Rys. 5.8.	Porównanie skuteczności usuwania organicznych substratów pokarmowych z roztworów modelowych w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEX® (czas kontaktu 30 min.)	46
Rys. 5.9.	Wpływ dawki żywicy MIEX® na skuteczność eliminacji BRWO z wód naturalnych (czas kontaktu 30 min)	47
Rys. 5.10.	Zależność pomiędzy zmniejszeniem zawartości organicznych substratów pokarmowych w procesie wymiany jonowej na żywicy MIEX® a ich stężeniem w wodach surowych (czas kontaktu 30 min, dawka 20cm ³ /dm ³)	47
Rys. 5.11.	Zakres i średnie zwiększenie stężenia biodegradowalnych substancji organicznych	48
Rys. 5.12.	Zależność pomiędzy wzrostem zawartości substancji biodegradowalnych a stężeniem OWO w wodach poddawanych procesowi utleniania pośredniego	49
Rys. 5.13.	Zależność pomiędzy zmniejszeniem stężenia BRWO a jego zawartością w wodach zasilających aktywne biologicznie złoża adsorpcyjne	51
Rys. 5.14.	Zmienność udziału BRWO w usuniętym RWO w procesie filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA	52

Rys. 5.15.	Wpływ czasu naświetlania promieniami UV oraz początkowego stężenia BRWO na skuteczność eliminacji BRWO	53
Rys. 5.16.	Zależność pomiędzy zawartością RWO w wodzie powierzchniowej a skutecznością usuwania BRWO w procesie naświetlania promieniami UV (czas naświetlania 30 min) .	54
Rys. 5.17.	Wpływ czasu naświetlania na skuteczność usuwania BRWO (woda infiltracyjna)	54
Rys. 5.18.	Zależność pomiędzy początkową zawartością rozpuszczonego węgla organicznego a zmniejszeniem jego stężenia w układach technologicznych oczyszczania wody	56
Rys. 5.19.	Zmiany zawartości organicznych substratów pokarmowych w układach oczyszczania wody powierzchniowej, zmieszanej i infiltracyjnej	56
Rys. 6.1.	Wpływ stężenia azotu amonowego w wodach surowych na zmniejszenie jego zawartości w procesie koagulacji	61
Rys. 6.2.	Wpływ zawartości związków azotu nieorganicznego w wodach surowych na skuteczność ich eliminacji w procesie koagulacji	62
Rys. 6.3.	Zmienność udziału jonów amonowych i azotanowych w usuniętym azocie nieorganicznym w procesie mikrocedzenia	63
Rys. 6.4.	Zmienność udziału jonów azotanowych w usuniętym azocie nieorganicznym z wód powierzchniowej i infiltracyjnej podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA	64
Rys. 6.5.	Wpływ dawki żywicy (A – dla czasu kontaktu 30 min) oraz czasu kontaktu (B – dla dawki 20 cm ³ /dm ³) wody z żywicą MIEX® na skuteczność usuwania jonów azotanowych	66
Rys. 6.6.	Zakres i średnia skuteczność usuwania nieorganicznych związków azotu w układach oczyszczania wody	67
Rys. 6.7.	Zależność pomiędzy udziałem jonów azotanowych w azocie nieorganicznym w wodach surowych a ich udziałem w usuniętym azocie nieorganicznym	68
Rys. 6.8.	Wpływ zawartości jonów amonowych w ujmowanych wodach na stopień zmniejszenia ich stężenia w układach technologicznych	69
Rys. 7.1.	Wpływ dawki żywicy MIEX® i czasu jej kontaktu z oczyszczaną wodą na skuteczność usuwania jonów fosforanowych (A – w zależności od czasu kontaktu z żywicą – przy dawce 20 cm ³ /dm ³ , B – w zależności od dawki żywicy – czas kontaktu 30 min)	73
Rys. 7.2.	Zakres i średnia skuteczność usuwania fosforanów w procesie koagulacji	74
Rys. 7.3.	Zależność pomiędzy zmniejszeniem zawartości fosforanów i usuniętym żelazem w procesie napowietrzania otwartego	74
Rys. 7.4.	Skuteczność usuwania fosforanów z wody powierzchniowej i infiltracyjnej podczas filtracji przez aktywne biologicznie złoża GWA	75
Rys. 7.5.	Zależność pomiędzy zawartością jonów fosforanowych w wodach surowych a zmniejszeniem ich zawartości w układach technologicznych oczyszczania wody	76
Rys. 7.6.	Zakres i średnia skuteczność usuwania fosforanów w układach technologicznych uzdatniania wody	76
Rys. 8.1.	Częstotliwość występowania organicznych substratów pokarmowych w wodach oczyszczonych (krzywe sumowe)	79
Rys. 8.2.	Zakres i średnie stężenie nieorganicznych form azotu w wodach wprowadzanych do sieci wodociągowych	80

Rys. 9.1.	Udział jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu azotu nieorganicznego	85
Rys. 9.2.	Udział jednostkowych procesów oczyszczania wody w usuwaniu jonów fosforanowych [237]	85

Removal of biogenic substances in the treatment technology of water intended for human consumption

This paper presents efficiencies of biogenic substance removal from water intended for human consumption at both unit treatment processes and entire technological systems. The utility of the following processes in removing biogenic substances was determined at technical conditions: contact and volume coagulation, rapid sand bed filtration, indirect oxidation, micro-filtration and alkalization with disinfection. Furthermore, the degree of elimination of biogenic substances through MIEX® resin ion exchange and photolysis were determined at laboratory conditions.

The study was conducted for natural waters: surface water, infiltrated water and mixed water, which allowed for determining the impact of the contaminants present in the water on the degree of biogenic substance content reduction.

The study demonstrated that the processes of coagulation as well as filtration through active biological beds composed of granular activated carbon were highly effective in eliminating biogenic substances. In contrast, natural filtration process did not have a substantial impact on the organic and inorganic nutrient substrates content. The effectiveness of chemical oxidation was dependent primarily on the type of oxidant utilized and the level of contamination present in the water undergoing this process.

Only the ion exchange process ensured a highly effective elimination of all anionic nutrient substrates; however the obtained results require further verification in pilot, or technical, conditions.

Of all biogenic substances, phosphate ions were most effectively eliminated, followed to a lesser extent by BDOC, and inorganic nitrogen compounds to an insubstantial degree. Ammonium ions were more effectively removed than nitrate ones, which dominated among the nitrogen compounds. As a consequence of the above, the biological stability of the water supplied into the water distribution network was primarily decided by low concentrations of phosphates and BDOC, and the concentration of inorganic nitrogen was in no way decisive.

The efficiencies of biogenic substance removal from water were determined primarily by the type and sequence of the unit processes applied as well as the level of contamination of the water undergoing treatment. Total nutrient removal efficiency was affected to a much lesser extent by the parameters of the specific unit processes.

W monografii przedstawiono skuteczność usuwania substancji biogennych z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi – zarówno w konwencjonalnych, jak i wspomagających jednostkowych procesach oczyszczania wody. Omówiono stopień eliminacji zagrożenia wtórnym rozwojem mikroorganizmów w sieci wodociągowej związanym z obecnością substratów pokarmowych w wodach wprowadzanych do systemu dystrybucji. Zaprezentowano również wyniki badań prowadzonych w skali technicznej, tj. w trzech zakładach oczyszczania wody, oraz w skali laboratoryjnej.

Książka jest przeznaczona dla eksploataatorów zakładów oczyszczania wody, studentów wydziałów inżynierii środowiska oraz pracowników naukowych.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w księgarni,
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław, budynek D-1 PWr., tel. 71 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową: zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-895-2