



Usuwanie azotu amonowego z wód podziemnych w procesie dwustopniowej biofiltracji na złożach chalcedonitowych

Dorota Papciak, Jadwiga Kaleta, Alicja Puszkarewicz
Politechnika Rzeszowska

1. Wstęp

Chalcedonit jest kopaliną wielosurowcową o szerokim spektrum możliwych zastosowań [3, 5, 6, 8]. Na szczególne podkreślenie zasługuje jego wykorzystanie jako złoża filtracyjnego w technologii oczyszczania wody. Skuteczność działania tego surowca została potwierdzona w przypadku usuwania związków żelaza, manganu, planktonu, barwy, mętności i utleniałości [3, 5, 6, 8, 9, 14]. Dodatkową zaletą chalcedonów jest krótszy okres wpracowania złożów w procesie usuwania żelaza i manganu w porównaniu z tradycyjnymi złożami kwarcowymi [3]. W Teofilowie zalegają dwie główne odmiany chalcedonitów: niebieska – zwięzła i szara – porowata. Obydwie te odmiany zbudowane są z mikrokryształicznych i włóknistych odmian chalcedonitu [6]. Ponadto można też spotkać chalcedonity o barwie czerwono – brunatno-żółtej z nalotami tlenków manganu. Odmiany te występują w złożu w sposób nieregularny. Zawartość krzemionki SiO_2 w skale to około 94%. Pozostałą część stanowią pewne ilości tlenków wapnia, magnezu, glinu, żelaza i manganu [14]. Chalcedonit posiada strukturę mezoporowatą o stosunkowo dużej jednorodności porów, których całkowita objętość wynosi $0,03\text{--}0,04\text{ cm}^3/\text{g}$ [8].

Ze względu na to, że bardzo częstym zanieczyszczeniem wód podziemnych obok żelaza i manganu jest azot amonowy, podjęto próbę zastosowania złoża chalcedonitowego jako wypełnienia filtra nityfikacyjnego oraz oceny efektywności procesu nityfikacji z równoczesnym odżelazianiem i odmanganianiem wody.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Do badań wykorzystano modele filtrów pracujących w układzie szeregowym. Kolumny filtracyjne wypełnione były piaskiem chalcedonitowym o granulacji 1,0–2,0 mm. Do badań wykorzystano odmianę czerwono-brunatno-żółtą, którą po przesianiu, odrzuceniu frakcji mniejszej od 1,0 mm, dokładnym wypłukaniu, wysuszeniu i wyprażeniu w temperaturze 550°C. Skład chemiczny chalcedonitu i właściwości fizyczne przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości chalcedonitu

Table 1. Chemical composition of chalcedony

Parametr	Jednostka	Wartość
Powierzchnia właściwa	m ² /g	20
granulacja	mm	1,2–2,0
ciężar właściwy	g/cm ³	1,0–1,2
porowatość	%	20–30
SiO ₂	%	94–99
Al ₂ O ₃	%	0,4–3,6
Fe ₂ O ₃	%	0,1–0,8
CaO	%	0,1–1,2
MgO	%	0,0–0,3
Na ₂ O	%	0,0–0,04
K ₂ O	%	0,1–0,5
TiO ₂	%	0,01–0,2

Parametry złożeń były następujące:

- średnica $d = 55$ mm,
- wysokość $h = 1,0$ m,
- prędkość filtracji – ok. 2 m/h,
- kierunek przepływu wody: I° – od dołu do góry, II° – grawitacyjny.

Wypełnienie biofiltru I° było jednokrotnie uaktywnione 0,3% roztworem KMnO₄. Do zasilania układu stosowano roztwór modelowy sporządzony na bazie wody wodociągowej o parametrach przedstawionych w tabeli 2.

Tabela.2. Parametry wody poddawanej procesowi biofiltracji
Table 2. Characteristic of water treated in the biofiltration process

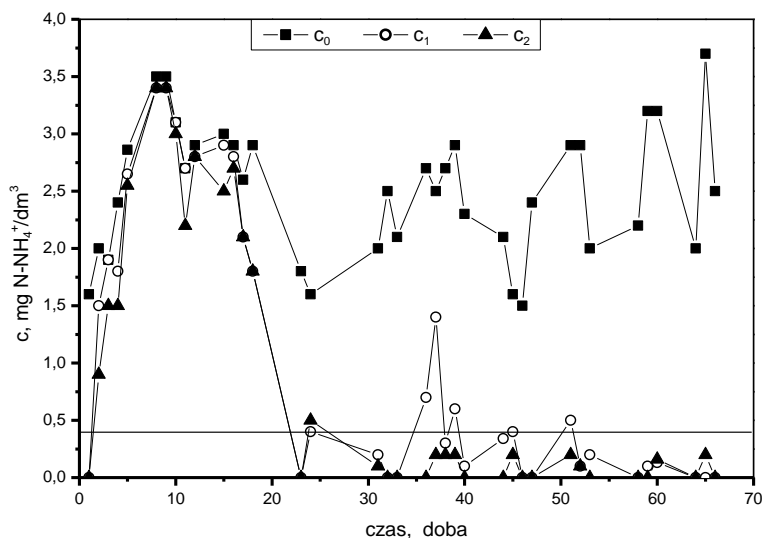
Parametr	Jednostka	Min	Max.
Azot amonowy	g N/m ³	1,15	3,6
Azot azotanowy(III)	g N/m ³	0,0015	009
Azot azotanowy(V)	g N/m ³	0,6	2,76
Mangan(II)	g Mn/m ³	0,92	1,16
Żelazo(II)	g Fe/m ³	0,8	1,15
Tlen rozpuszczony	g O ₂ /m ³	7,2	10,5
pH	–	7,05	8,10
Temperatura	°C	16	18

3. Analiza wyników

Analizując zmiany stężeń jonów amonowych w wodzie po procesie biofiltracji zauważono, że proces usuwania azotu amonowego rozpoczął się po 20 dobach pracy złóż (rys. 1). W przypadku pierwszego stopnia biofiltracji wartości normatywne udało się uzyskać po 53 dobach eksperymentu, natomiast zastosowanie drugiego stopnia biofiltracji pozwoliło na to już po 25 dobach.

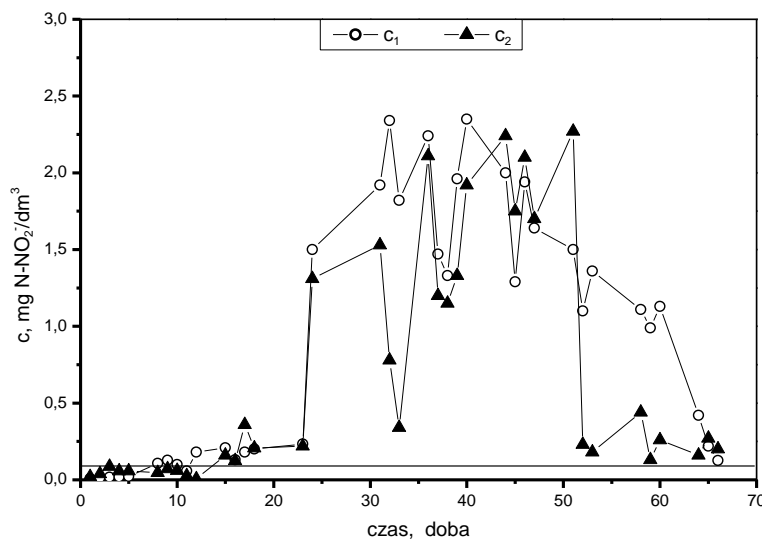
W obu analizowanych przypadkach, w filtracie odnotowano wzrost jonów azotanowych(III), co świadczyło o rozpoczynającym się procesie nityfikacji (rys. 2). Zdecydowany wzrost azotu azotanowego(III) nastąpił po 20 dobie co korelowało z ilością usuwanego azotu amonowego. W obydwu omawianych przypadkach dopiero od 65 doby trwania pracy złóż stężenie azotu azotanowego(III) obniżyło się do wartości normatywnej 0,5 mg NO₂⁻/dm³ (0,15 mg N-NO₂⁻/dm³). Wraz z obniżeniem zawartości azotanów(III) zanotowano wzrost azotanów(V) co wskazywało na rozpoczynający się drugi etap procesu nityfikacji.

Zmiany zawartości azotu azotanowego(V) w filtracie były porównywalne dla obu złóż (rys. 3). Największą tendencję wzrostową na I° biofiltracji azotany(V) wykazały w 33 dobie. W przypadku II° biofiltracji wzrost tej formy azotu widoczny był nieco później bo w 39 dobie. Zarówno po pierwszym jak i drugim stopniu biofiltracji nie odnotowano przekroczenia normy zawartości azotanów w wodzie uzdatnionej, wynoszącej 50 mg NO₃⁻/dm³ (11 mg N-NO₃⁻/dm³).



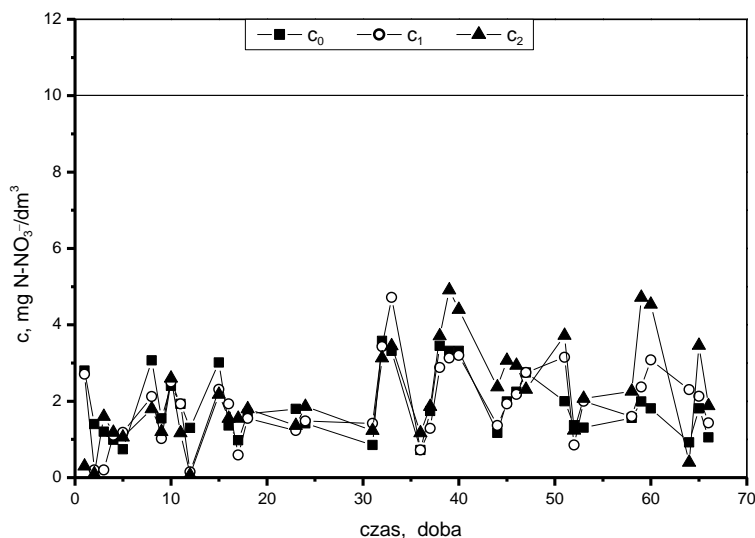
Rys. 1. Zmiany stężenia azotu amonowego po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji

Fig. 1. Changes of ammonia nitrogen after first and second biofiltration stage



Rys. 2. Zmiany stężenia azotu azotanowego(III) po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji

Fig. 2. Changes of nitrite nitrogen after first and second biofiltration stage

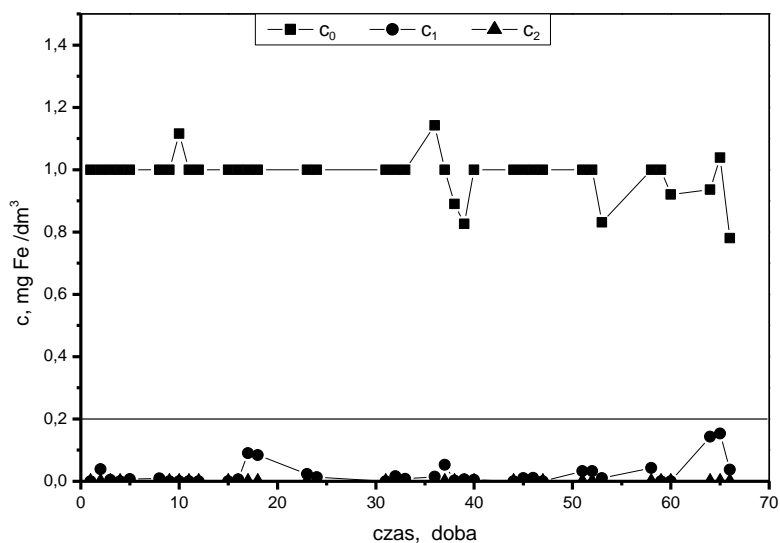


Rys. 3. Zmiany stężenia azotu azotanowego(V) po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji

Fig. 3. Changes of nitrate nitrogen after first and second biofiltration stage

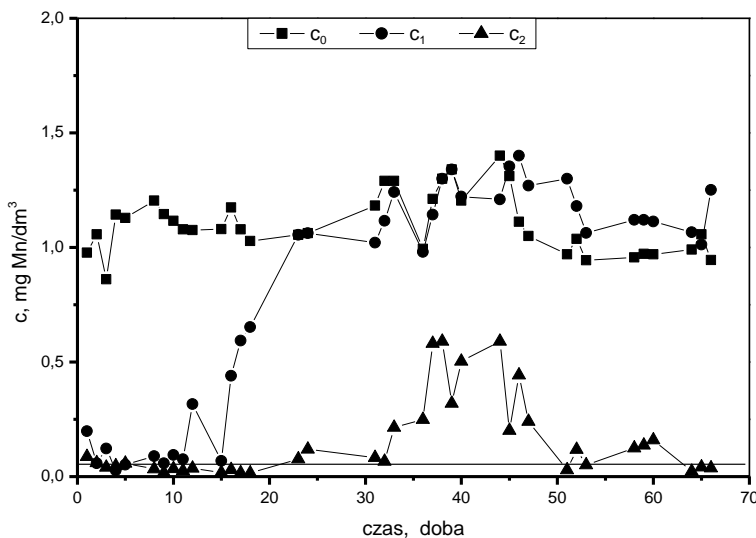
Wyniki badań wskazują na bardzo dużą skuteczność chalcedonitu w usuwaniu związków żelaza. Już po pierwszym stopniu filtracji uzyskano wodę spełniającą wymagania normatywne pod względem zawartości tego zanieczyszczenia w wodzie przeznaczonej do spożycia $0,2 \text{ mg Fe/dm}^3$ (rys. 4).

Efektywność usuwania manganu różniła się dla obu stopni biofiltracji. W przypadku biofiltracji jednostopniowej stężenia manganu w wodzie uzdatnionej spełniały wymagania normatywne, ale efektywność jego usuwania od 10 doby ulegała obniżeniu i do końca prowadzenia eksperymentu jego stężenie niewiele różniło się od stężenia w wodzie dopływającej do biofiltru. Mangan był usuwany skuteczniej na II^o biofiltracji (rys. 5). Po procesie dwustopniowej biofiltracji efektywność usuwania manganu do 23 doby wynosiła prawie 100%, następnie odnotowano wzrost jego stężenia w oczyszczanej wodzie do wartości $0,7 \text{ mg Mn/dm}^3$, a po 45 dobie następował sukcesywny wzrost efektywności usuwania manganu. Po 64 dobie trwania eksperymentu woda oczyszczona osiągnęła wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia pod względem zawartości manganu.



Rys. 4. Zmiany stężenia żelaza po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji

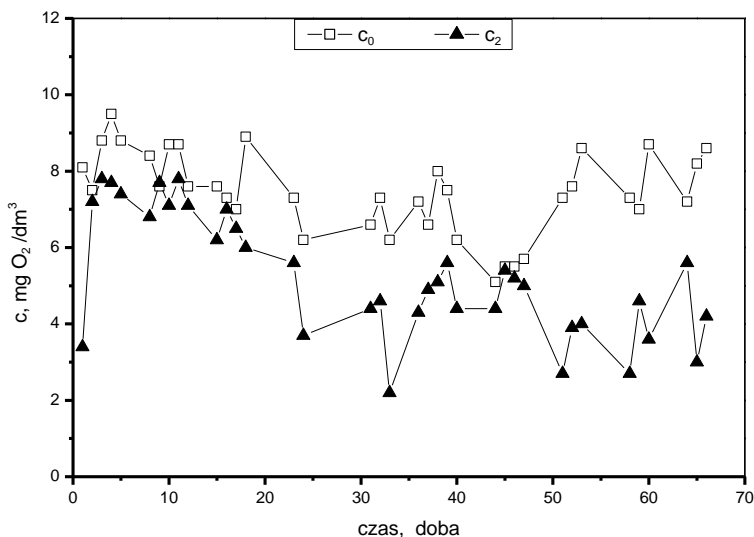
Fig. 4. Changes of iron after first and second biofiltration stage



Rys. 5. Zmiany stężenia manganu po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji

Fig. 5. Changes of manganese after first and second biofiltration stage

Zawartość tlenu w wodzie dopływającej do biofiltru wahała się od 5,1 do 9,5 mg O₂/dm³, po biofiltracji oscylowała w granicach 2,70–7,80 mg O₂/dm³ (rys.6). Całkowite, rzeczywiste zużycie tlenu zawierało się w zakresie 0,10–4,70 mg O₂/dm³.

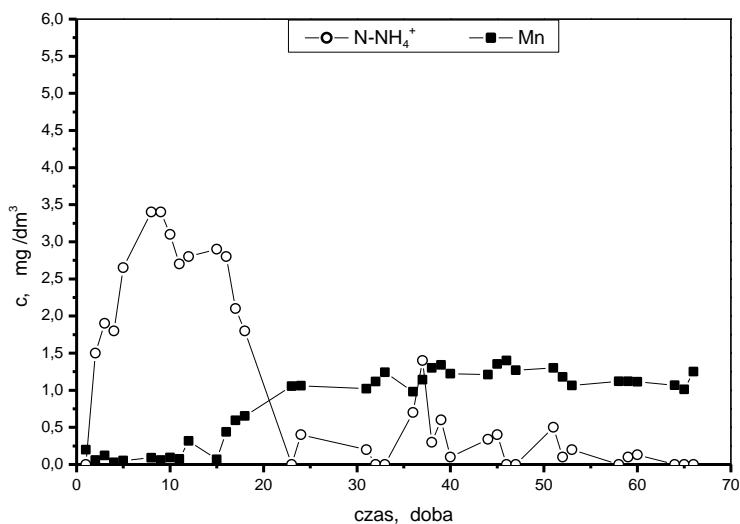


Rys. 6. Zmiany stężenia tlenu w procesie biofiltracji wody
Fig. 6. Changes of oxygen after biofiltration process

4. Dyskusja wyników

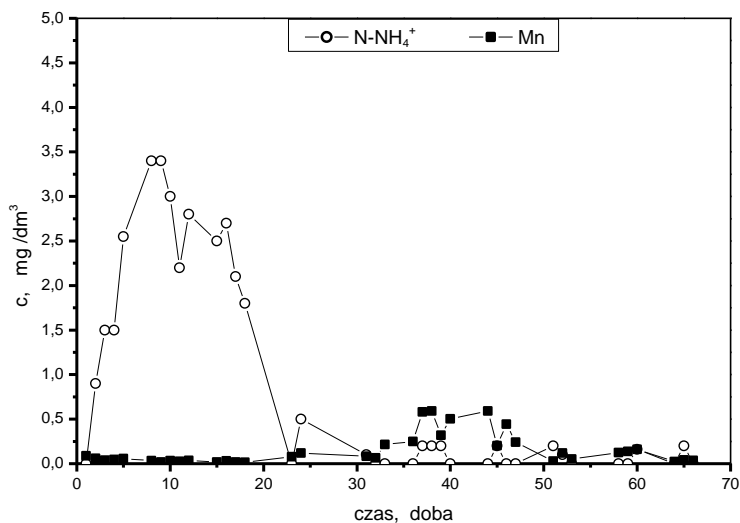
Badania dowiodły, że chalcedonit dobrze spełnia rolę złoża usuwającego żelazo, mangan i azot amonowy. Dodatkową zaletą chalcedonitu jest skrócenie czasu wpracowania się złoża do usuwania manganu w porównaniu z innymi złożami (piasek antracytowo-kwarcowy) [3].

Wyniki badań wskazują, że wzrost efektywności usuwania azotu amonowego powodowała obniżenie skuteczności usuwania manganu (rys. 7–8; 16 doba pracy złoża). Pomimo zróżnicowania mechanizmów usuwania obu tych zanieczyszczeń wyniki badań wskazują, że usuwanie azotu amonowego i manganu z wód to procesy konkurencyjne. Z wcześniejszych badań autorów wynika, że obecność manganu ma wpływ na przebieg procesu nityfikacji i skuteczność usuwania azotu amonowego, a proces nityfikacji może zakłócać skuteczność odmanganiania wód w okresie wpracowywania złóż nityfikacyjnych [11].



Rys. 7. Zależność usuwania manganu od zmian zawartości azotu amonowego na I^o biofiltracji

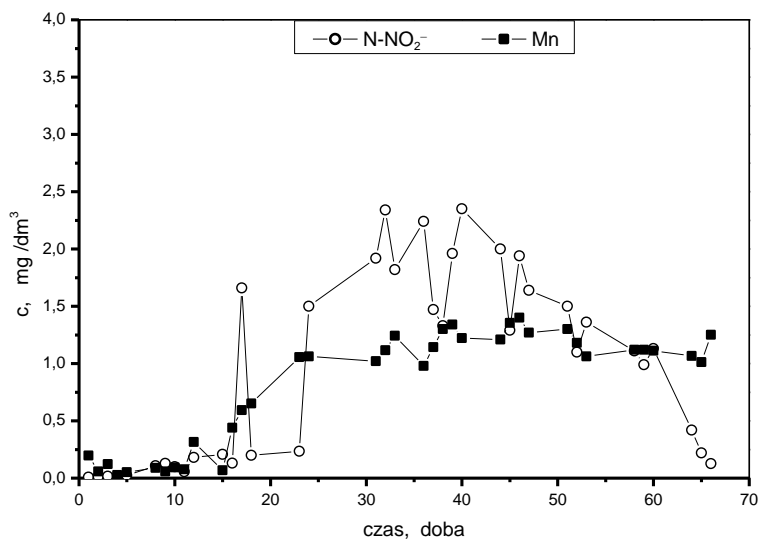
Fig. 7. Effect of ammonia nitrogen removal process for manganese removal efficiency on first stage of biofiltration



Rys. 8. Zależność usuwania manganu od zmian zawartości azotu amonowego na II^o biofiltracji

Fig. 8. Effect of ammonia nitrogen removal process for manganese removal efficiency on second stage of biofiltration

Istnieje hipoteza, że azotany(III) powstałe w pierwszym etapie procesu nitryfikacji powodują redukcję ditlenku manganu, same zaś ulegają chemicznemu utlenieniu do azotanów(V) [7]. Warstwa tlenków manganu wchodzących w skład materiału wypełniającego biofiltr posiada właściwości sorpcyjne i autokatalityczne w stosunku do jonów manganu(II). Ich redukcja mogła spowodować wzrost stężenia manganu w wodzie uzdatnionej (rys. 9, 10).

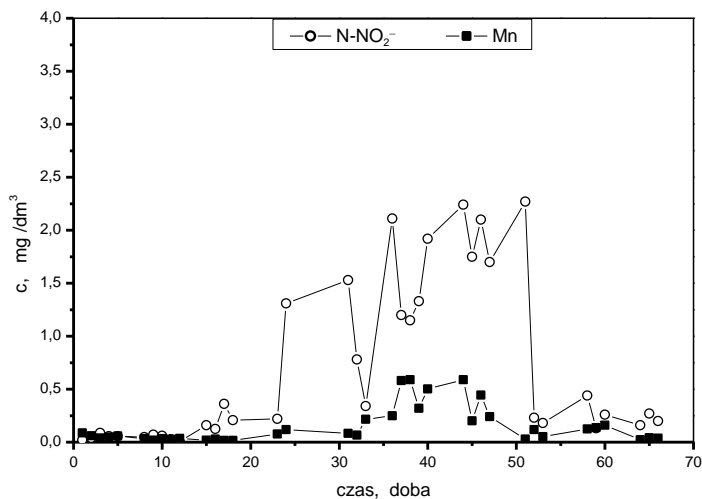


Rys. 9. Zmiany manganu i azotanów(III) na I^o biofiltracji

Fig. 9. Changes of manganese and nitrite concentrations on first stage of biofiltration

Dotychczas przeprowadzone badania świadczą o tym, że czas formowania biofilmu (dojrzewanie złoża) zależy od składu chemicznego wody kierowanej na biofiltry. Stwierdzono, że obecność zarówno żelaza jak i manganu ma wpływ na skuteczność usuwania azotu amonowego i czas wykształcenia biofilmu [12]. Wstępna aktywacja chemiczna biofiltru I^o miała wpływ na efektywność usuwania jonów amonowych i manganu. Analiza zmian zawartości tych zanieczyszczeń pozwala twierdzić, że do 10 doby pracy złoża dominowały procesy chemicznego utleniania. Trudno jednak wyjaśnić fakt, że na II^o biofiltracji mangan był usuwany z wysoką efektywnością od pierwszych dni eksperymentu pomimo braku chemicz-

nej aktywacji (rys. 5). Dotychczasowe badania wykazały małą skuteczność usuwania manganu na tej odmianie chalcedonitu [9, 11]. Nowak i Anielak twierdzą, że usuwanie manganu z wody jest wynikiem nie tylko zachodzenia procesów fizyko-chemicznych, ale również udziału bakterii utleniających mangan [10], które mogą odgrywać znaczącą rolę w procesie formowania katalitycznej warstwy tlenków manganu. Inne źródła podają, że po zakończeniu kształtowania tej warstwy, bakterie utleniające mangan nie wpływają na skuteczność usuwania manganu z wody [2]. Do wody poddawanej procesowi biofiltracji dodawano biopreparat zawierający bakterie nityfikacyjne wyizolowane z gleby i nie można wykluczyć, że mógł zawierać również mikroorganizmy manganowe, poza tym tlenki manganu powstałe na I^o biofiltracji mogły być wynoszone i osadzane na wypełnieniu drugiego biofiltru tworząc warstwę aktywną.



Rys. 10. Zmiany manganu i azotanów(III) na II^o stopniu biofiltracji

Fig. 10. Changes of manganese and nitrite concentrations on second stage of biofiltration

Dotychczasowe badania autorów dowodzą, że obecność żelaza skraca czas wpracowania złoża i ma pozytywny wpływ na czas rozpoczęcia II fazy procesu nityfikacji, oraz na większą aktywność bakterii nityfikacyjnych [12]. Natomiast obecność manganu nie wpływa korzystnie na aktywność bakterii nityfikacyjnych, wydłuża czas kształtowania biofilmu i opóźnia rozpoczęcie drugiej fazy procesu nityfikacji.

[11]. Fakty te pozwalają zrozumieć lepszą skuteczność usuwania azotu amonowego na I stopniu biofiltracji.

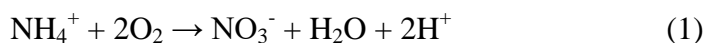
Sporządzony bilans związków azotowych i bilans zużycia tlenu świadczy o złożoności procesu biofiltracji. Rzeczywiste zużycie tlenu było znacznie niższe niż wynikało to z obliczeń stechiometrycznych co może sugerować, że usuwanie azotu amonowego na złożach może zachodzić nie tylko w procesie nityfikacji.

Literatura podaje, że nityfikacja jest procesem bezwzględnie tlenowym, a zużycie tlenu wskazuje, że na filtrach zachodzą procesy biologiczne. Teoretycznie na utlenienie 1 mg azotu amonowego do azotanowego(III) zużywane jest 3,43 mg tlenu rozpuszczonego. Utlenienie natomiast 1 mg azotu azotanowego (III) wymaga 1,14 mg tlenu. Sumaryczne stechiometryczne zużycie tlenu w reakcjach nityfikacji wynosi zatem 4,57 mg O₂ na 1 mg azotu amonowego [4].

W każdym z badanych przypadków, rzeczywiste zużycie tlenu było ok. dwa razy mniejsze od teoretycznego i sporadycznie przekraczało 2 mg O₂ na każdy usunięty w procesie biofiltracji mg N. Dla porównania w procesie biofiltracji w złożu piaskowym o przepływie grawitacyjnym zużycie tlenu na każdy 1 g usuwanego azotu amonowego wynosiło od 50 do 150% teoretycznego zapotrzebowania na tlen [13]. Tak duże zużycie tlenu tłumaczono biodegradacją martwej substancji organicznej nagromadzonej w złożu. W omawianym przypadku na I^o biofiltracji zastosowano przepływ odwrotny do grawitacyjnego, co sprzyjało naturalnej regulacji grubości biofilmu i powodowało sukcesywne usuwanie z biofiltru martwej materii organicznej, a w konsekwencji ograniczenie konsumpcji tlenu. Zjawisko niestechiometrycznego zużycia tlenu mogło być spowodowane usuwaniem azotu amonowego na drodze innej niż nityfikacja. Jedną z nich jest proces asymilacji azotu przez komórki mikroorganizmów tworzących biofilm, które wbudowują część azotu amonowego w swoją biomasę wykorzystując obecny w wodzie dwutlenek węgla. Błażejewski i Prus twierdzą, że udziały procesu asymilacji zależą od prędkości filtracji (im mniejsza prędkość tym większy udział procesu asymilacji) [1].

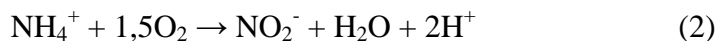
Rozważając przemiany azotu amonowego w procesie biofiltracji, obok procesu asymilacji należy wziąć pod uwagę następujące reakcje:

- całkowita nityfikacja *AOB* / *NOB*

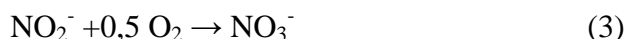


(**A**mmonia **O**xidizing **B**acteria **AOB**, **N**itrite **O**xidizing **B**acteria **NOB**)

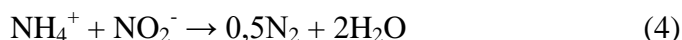
- skrócona nitryfikacja *AOB*:



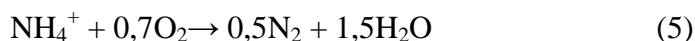
- utlenianie *NOB*:



- Anammox (**A**naerobic **a**mmonia **o**xidation)



- tlenowa deamonifikacja:



Analizując rzeczywiste zużycie tlenu można wywnioskować że azot amonowy mógł być niecałkowicie nitryfikowany do NO_2^- , który brał udział w reakcji Anammox (4) jako akceptor elektronów. Pozostały azot amonowy mógł być beztlenowo utleniany do azotu działając jako donor elektronów dla NO_2^- . W tym mechanizmie, polegającym na połączeniu skróconej nitryfikacji i Anammoxu, *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* w zewnętrznej warstwie biofilmu utleniają azot amonowy do azotan(III) po czym te dwa reagenty wchodzi do wewnętrznej warstwy biofilmu na drodze dyfuzji. W wewnętrznej warstwie biofilmu, w tzw. niszach o ograniczonym dostępie tlenu są równocześnie usuwane przez *AOB*, *Brocardia Anammooxidans* i *Kuenenia stuttgartiensis* [11].

Z reakcji 4 wynika, że ścieżka ta jest niezależna od zmian zużycia tlenu, co tłumaczy paradoks tlenowy w procesie biofiltracji. Dodatkowo za tą hipotezą przemawia fakt, że w procesie biofiltracji występują straty azotu, co dodatkowo może wskazywać na duże prawdopodobieństwo występowania reakcji (4). Hipoteza ta wymaga jednak wykonania dodatkowych badań.

5. Wnioski

1. Wyniki badań uzyskane podczas realizacji pracy potwierdzają, że biologiczne procesy oczyszczania wody z zastosowaniem dwustopniowej biofiltracji przez złożę chalcedonitowe to procesy efektywne pod względem usuwania azotu amonowego z wód podziemnych z ponadnormatywną zawartością żelaza i manganu.

2. Usuwanie żelaza odbywało się już na I° biofiltracji w prawie 100% przez cały okres badań.
3. Mangan natomiast był skutecznie usuwany zaledwie do 5 doby pracy złoża na I° biofiltracji i do 23 doby na II° biofiltracji. Dopiero w 64 dobie ponownie odnotowano osiągnięcie wymagań normatywnych pod względem zawartości manganu po II° biofiltracji.
4. Zastosowana w badaniach biofiltracja jednostopniowa przy prędkości filtracji 2 [m/h] i czasie kontaktu 21 min. była niewystarczająca do przeprowadzenia procesu nityfikacji i uzyskaniu wody zdanej do spożycia przez ludzi. Woda po I° biofiltracji nie spełniała wymagań pod względem zawartości azotanów(III) i manganu.
5. Wydłużenie czasu kontaktu do 42 minut poprzez zastosowanie II° biofiltracji pozwoliło uzyskać wodę spełniającą wszystkie wymagania zawarte w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. dotyczące kontrolowanych parametrów.
6. Czas dojrzewania nityfikacyjnych złóż chalcedonitowych wynosił 64 doby.
7. Obserwowane zużycie tlenu znacznie różniło się od teoretycznego zapotrzebowania na tlen wynikającego z obliczeń stechiometrycznych i oscylowało ok. 2 mg O₂/dm³ na każdy usunięty mg azotu.
8. Analiza zmian nieorganicznych form azotu i zużycia tlenu świadczyła o tym, że usuwanie azotu amonowego z wody jest procesem złożonym, któremu oprócz procesu nityfikacji towarzyszy chemiczne utlenianie, asymilacja i proces Anammox.

Literatura

1. **Błażejowski M, Pruss A.:** *Ocena udziału procesu asymilacji w usuwaniu azotu amonowego z wody.* *Ochrona Środowiska*, 4(75), 17–20 (1999).
2. **Bray R.:** *Rola mikroorganizmów przy wpracowywaniu kwarcowych złóż odmanganiających.* *Materiały II Kongresu Inżynierii Środowiska t.1*, 155–162, Lublin, 2005.
3. **Jeż-Walkowiak J., Weber Ł.:** *Możliwości wykorzystania złóż chalcedonitowych w uzdatnianiu wód podziemnych.* *Przegląd Komunalny nr 5*, 78–81 (2005).
4. **Klimiuk E., Lebkowska M.:** *Biotechnologia w ochronie środowiska.* PWN, Warszawa, 2003.
5. **Kosk I., Nieć M., Pabis J., Tchórzewska D.:** *Propozycje wykorzystania chalcedonitu w oczyszczaniu wód.* *Aura*, 3, 10–11 (2000).

6. **Kosk I.:** *Niekonwencjonalne technologie przetwarzania i nowe zastosowania niektórych surowców mineralnych.* Gospodarka surowcami mineralnymi, t. 18, z. 1, 13–17 (2002).
7. **Lomotowski J., Haliniak J.:** *Usuwanie azotu amonowego z wody na filtrach biologicznie aktywnych.* Ochrona Środowiska 3(66), 15–17 (1997).
8. **Michel M.M.:** *Charakterystyka chalcedonitu ze złoża Teofilów pod kątem wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t.27, z.1, 49–67 (2011).
9. **Michel M.M., Kiedryńska L., Tyszko E.:** *Badania skuteczności odmanганиania wody na modyfikowanym chalcedonicie i masie katalitycznej MZ-10.* Ochrona Środowiska, vol. 30, nr 3, 15–20 (2008).
10. **Nowak R., Anielak A.M.:** *Filtracyjne złoża stosowane do odmanганиania wody.* Szkoła Jakości Wody, Ustronie Morskie, 311–325 (1998).
11. **Papciak D, Zamorska J., Kaleta J., Puzkarewicz A.:** *Effect of manganese(II) on the time of biofilm formation and on the effectiveness of ammonium nitrogen removal from water in biofiltration process.* Polish Journal Of Environmental Studies vol.2: series of monographs, 43–50 (2009).
12. **Papciak D, Zamorska J., Piech A.:** *Effect of iron(III) on effectiveness of ammonium nitrogen removal in process of nitrification on chalcedonite beds.* VIII Międzynarodowa Konferencja: Water Supply and Water Quality, t. 1, Poznań-Gniezno, 579–590 (2008).
13. **Pruss A.:** *Badania wpływu zmian grubości błony biologicznej na ziarnach złoża filtracyjnego na zużycie tlenu podczas usuwania azotu amonowego z wody.* Ochrona Środowiska 1(29), 35–39 (2007).
14. **Tchórzewska D., Pabis J., Kosk I., Nieć M.:** *Nowe zastosowania chalcedonitu jako sorbentu w procesie oczyszczania wód.* Przegląd Geologiczny, vol. 49, nr 4, 303–306 (2001).
15. **Yu X., Qi Z., Zhang X., YuP., Liu B., Zhang L., Fu L.:** *Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment.* Water Research vol. 41, 1455–1464 (2007).

Removal of Ammonia Nitrogen from Groundwater on Chalcedony Deposits in Two-stage Biofiltration Process

Abstract

This paper presents an evaluation of the effectiveness of the removal of ammonia nitrogen from the water with oversize content of iron and manganese. The study was conducted using a two-stage biofiltration process on chalcedony beds. Biofilters operated in series, with counter-gravity flow at the first stage

and the second stage gravity biofiltration. The chalcedony bed working at first stage was pre-activated with 0,3% KMnO_4 in order to increase the efficiency of manganese removal. The test system was supplied with model solution made on the basis of a tap water with the addition of iron(II) 1 g Fe/m^3 , manganese(II) 1 g Mn/m^3 , and ammonium $1,15\text{-}3,6\text{ g N/m}^3$

The results obtained during the study confirm that the biological processes of water treatment using a two-stage biofiltration through the chalcedony bed are effective in the removal of ammonia nitrogen from groundwater. Despite the diversification of mechanisms to remove these pollutants, the results indicate that the removal of ammonia nitrogen and manganese from water are competitive processes. The presence of manganese affects on the process of nitrification and ammonia nitrogen removal efficiency, and nitrification process may interfere with the effectiveness of manganese removal from water during formation of nitrification deposits.

It was found that the presence of both iron and manganese affects the efficiency of the removal of ammonium and formation time of biofilm. Chemical activation biofilter of first stage had an impact on the efficiency of removal of ammonium and manganese ions, and the analysis of content of these pollutants shows that up to 10 day the chemical oxidation processes were dominated in working bed. It is difficult, however, explain the fact that in the second step of biofiltration manganese was removed with high efficiency from the outset of experiment, despite the lack of chemical activation. Previous studies have shown little effectiveness in removing manganese on the type chalcedony. A single-stage of biofiltration used in study was insufficient to carry out the nitrification process and obtain potable water for human consumption. After the first stage biofiltration water did not satisfy the requirements in terms of nitrite, and manganese. The increase in contact time through the use of second-stage of biofiltration allowed to obtain water that meets all the requirements for drinking water. Time for nitrifying chalcedony biofilter to reach full capacity was 64 days.

The balance of nitrogen compounds and oxygen consumption shows the complexity of biofiltration. The real oxygen consumption was significantly lower than suggested by stoichiometric calculations and amounted to about $2\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ per each mg of nitrogen removed, which can suggest that the removal of ammonia nitrogen on researched bed can occur not only in the process of nitrification. The Anammox process as well as the assimilation may have the contribute in the removal of ammonia nitrogen in the biofiltration process.