

Alina Pruss, Paweł Pruss

## Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody powierzchniowej o małej zasadowości

Wody powierzchniowe charakteryzują się zmienną zawartością substancji organicznych, przy czym ograniczenie ich ilości jest konieczne zarówno ze względu na wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, jak również z uwagi na zapewnienie stabilności biologicznej wody w systemie dystrybucji [1–4]. Substancje te, o różnym ciężarze cząsteczkowym i strukturze, charakteryzują się różną podatnością na usuwanie z wody [5–7]. Do skutecznego usuwania substancji organicznych w technologii oczyszczania wody stosuje się najczęściej koagulację i adsorpcję [8]. Istnieje wiele czynników, które w istotny sposób wpływają na przydatność różnych procesów technologicznych do usuwania substancji organicznych z wody [9]. Ich analiza pozwala wysnuć wniosek, że właściwą drogą do określenia układu oczyszczania wód powierzchniowych powinny być badania technologiczne.

Wyniki badań technologicznych zaprezentowane w niniejszym artykule dotyczą skuteczności usuwania substancji organicznych z wody powierzchniowej charakteryzującej się małą zasadowością, dużą zmiennością temperatury i okresowo znaczną zawartością substancji organicznych. Analiza wyników badań posłużyła do opracowania wariantów procesu technologicznego do przeprowadzenia badań pilotowych w skali technicznej (wydajność  $10\div 45\text{ m}^3/\text{h}$ ), które są obecnie w trakcie realizacji.

### Metodyka badań

Badania technologiczne prowadzono od listopada 2011 r. do maja 2012 r. Ujmowano wodę rzeczną, którą poddawano procesom koagulacji i filtracji. Proces koagulacji prowadzono równolegle w trzech technicznych urządzeniach przepływowych:

– K1: rurowy osadnik pionowy (klarownik) o średnicy 190 mm i wysokości 3500 mm ( $Q=0,07\text{ m}^3/\text{h}$ ,  $v_{wzn}=0,7\text{ mm/s}$ ,  $v_{opad}=0,2\text{ mm/s}$ ),

– K2: urządzenie do koagulacji wspomaganą mikropiaskiem ( $Q=0,4\text{ m}^3/\text{h}$ ),

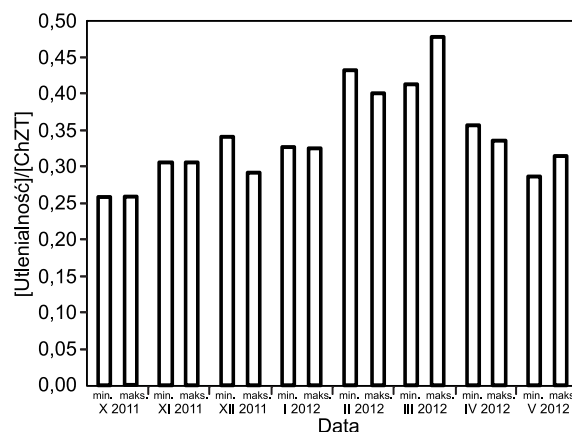
– K3: urządzenie do koagulacji z flotacją osadu ( $Q=1,5\text{ m}^3/\text{h}$ ).

Do badań koagulacji wytypowano siarczan glinu oraz flokulant słabo anionowy A100. Woda po koagulacji była

kierowana na filtry pospieszne w postaci rur z polimetyakrylanu metylu o średnicy 90 mm i wysokości 3000 mm ze złożem antracytowo-piaskowym (300 mm + 700 mm) z warstwą podtrzymującą żwirową (200 mm). Zastosowano prędkości filtracji 7,5 m/h i 10 m/h. Skuteczność oczyszczania wody w badaniach technologicznych oceniano na podstawie analizy mętności, intensywności barwy, utlenialności, zawartości OWO, żelaza, glinu pozostałego oraz pH po koagulacji i po filtracji (zgodnie z PN).

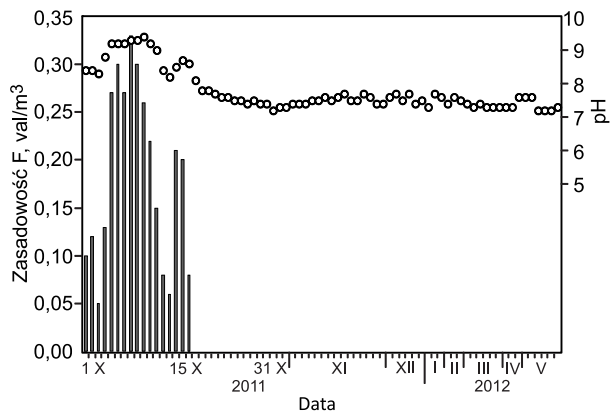
### Wyniki badań

Wartości wybranych wskaźników jakości wody ujmowanej w czasie badań przedstawiono w tabeli 1. Charakteryzowała się ona małą zasadowością ogólną ( $1,0\div 1,6\text{ val/m}^3$ ) oraz okresowo znaczną zawartością substancji organicznych (ogólny węgiel organiczny (OWO) do ok.  $14\text{ gC/m}^3$ ). Substancje te, w zależności od pory roku, mogły wykazywać różną podatność na usuwanie (rys. 1), co najprawdopodobniej było konsekwencją zakwitnięcia planktonu jesienią 2011 r. (rys. 2 i 3).



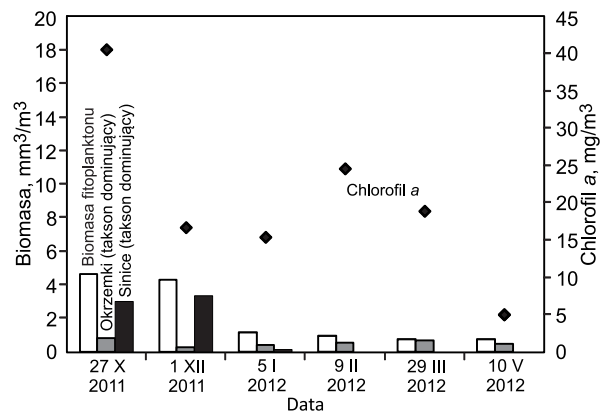
Rys. 1. Stosunek utlenialności wody do ChZT w czasie badań  
Fig. 1. COD-KMnO<sub>4</sub>/COD-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ratio for river water during testing

Biorąc to pod uwagę uznano, że decydującym procesem oczyszczania wody powinna być koagulacja z okresową adsorpcją na pylistym węglu aktywnym przed filtrami pospieszonymi. Podstawą oceny skuteczności usuwania z wody substancji organicznych była zawartość OWO oraz utlenialność i pH wody po filtracji w poszczególnych układach. Wyniki przeprowadzonych badań technologicznych przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 2. Zmiany zasadowości F i pH wody powierzchniowej w czasie badań

Fig. 2. Variations in surface water alkalinity (P) and pH during testing



Rys. 3. Wskaźniki hydrobiologiczne wody powierzchniowej w czasie badań

Fig. 3. Hydrobiological indicators for surface water during testing

Tabela 1. Zakresy wartości wybranych wskaźników jakości ujmowanej wody powierzchniowej  
Table 1. Value ranges of selected surface water quality indicators

Okres badań	pH	Temperatura °C	Zasad. og. val/m <sup>3</sup>	Utlenialność gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	OWO gC/m <sup>3</sup>	ChZT gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Żelazo gFe/m <sup>3</sup>	Glin pozost. gAl/m <sup>3</sup>
X 2011	min.	7,5	1,51	8,8	13,8	34,2	0,69	0,05
	maks.	8,4	1,54	12,4	14,4	48,5	0,99	0,08
XI 2011	min.	7,4	1,52	7,7	10,4	25,2	0,70	0,05
	maks.	7,6	1,57	9,7	13,1	31,7	0,82	0,05
XII 2011	min.	7,4	1,46	6,8	8,7	20,0	0,83	0,02
	maks.	7,7	1,56	8,3	10,4	28,5	1,42	0,06
I 2012	min.	7,3	1,38	6,7	8,1	20,5	1,09	0,03
	maks.	7,7	1,45	7,1	9,1	21,9	1,21	0,06
II 2012	min.	7,4	1,45	6,6	7,1	15,3	0,63	0,02
	maks.	7,6	1,64	7,1	10,2	17,7	1,01	0,05
III 2012	min.	7,3	1,04	6,2	7,9	15,0	0,58	0,01
	maks.	7,4	1,52	8,6	9,0	18,0	0,82	0,06
IV 2012	min.	7,3	1,11	6,9	8,2	19,4	0,44	0,00
	maks.	7,6	1,16	7,2	10,1	21,5	0,68	0,02
V 2012	min.	7,2	1,22	6,0	8,1	21,0	0,33	0,00
	maks.	7,6	1,42	7,3	10,1	23,2	0,52	0,02

Szczególnie dużą skuteczność koagulacji stwierdzono już na początku badań (listopad 2011 r.) w układzie z klarownikiem i filtrem pospiesznym. Utlenialność ujmowanej wody wynosiła 11,6 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, zawartość OWO 10 gC/m<sup>3</sup> i żelaza ogólnego 0,83 gFe/m<sup>3</sup>. Po filtracji zawartość OWO zmalała do 3,6 gC/m<sup>3</sup>, żelaza do <0,04 gFe/m<sup>3</sup>, a utlenialność mieściła się w zakresie 2,9÷3,5 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Koagulacja zachodziła z równą skutecznością w zakresie pH od 6,5 do 7,2, co wskazywało, że w przypadku wody o takim składzie nie była wymagana korekta pH do 6,5, optymalnego z uwagi na usuwanie substancji organicznych. W kolejnym miesiącu badań uzyskano podobnie wysoką skuteczność usuwania z wody substancji organicznych. We wszystkich przypadkach zawartość OWO była mniejsza od 4 gC/m<sup>3</sup>, a utlenialność wody mieściła się w przedziale 2,7÷3,2 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Zawartość żelaza ogólnego nie przekraczała 0,05 gFe/m<sup>3</sup>, a glin pozostały występował w ilości 0,02÷0,04 gAl/m<sup>3</sup>, przy czym wartości >0,02 gFe/m<sup>3</sup> i >0,02 gAl/m<sup>3</sup> były sporadyczne. Woda po koagulacji miała pH około 7,1 przy dawkach większych od optymalnych wyznaczonych w teście

naczyniowym. Należy podkreślić uzyskanie dodatkowego zmniejszenia zawartości OWO w wodzie do 2,9 gC/m<sup>3</sup> jako skutek dawkowania przed filtrami pylistego węgla aktywnego w ilości 20 g/m<sup>3</sup>.

Niska temperatura wody w zakresie 0,5÷1,8 °C, jaka wystąpiła w lutym 2012 r., wpłynęła na zmniejszenie szybkości hydrolizy i flokulacji. Z kolei większa gęstość wody, bliska gęstości kłaczków, istotnie zmniejszyła prędkość ich sedimentacji, co miało szczególnie niekorzystny wpływ na skuteczność pracy klarownika. Próby utrzymania warstwy zawieszono osadu, po jego utworzeniu przy minimalnej prędkości wznoszenia, nie powiodły się. Stosowana wcześniej prędkość wznoszenia 0,7 mm/s powodowała zwiększenie mętności wody po klarowniku do 12,4 NTU oraz ilości glinu do 0,7 gAl/m<sup>3</sup>. Osad wynoszony z klarownika przyczynił się do szybkiej kolmatacji złoża filtracyjnego, jednak zawartość OWO w wodzie po filtrze była mniejsza od 4 gC/m<sup>3</sup>, a ilości żelaza i glinu pozostałego były mniejsze od 0,03 g/m<sup>3</sup>, co świadczyło o prawidłowo dobranym uziarnieniu złoża.

Tabela 2. Jakość wody oczyszczonej w czasie badań  
Table 2. Treated water quality

Okres badań	Proces	Dawka koagulantu gAl/m <sup>3</sup>	Dawka flokulantu gPAA/m <sup>3</sup>	Woda po koagulacji i filtracji (v <sub>f</sub> =7,5 m/h)				
				utlenialność gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	żelazo gFe/m <sup>3</sup>	glin pozostały gAl/m <sup>3</sup>	OWO gC/m <sup>3</sup>	pH
XI–XII 2011	ujęcie	–	–	11,6	0,83	0,02	10,1	7,7
	K1	3	0,25	2,9	0,00	0,02±0,03	3,6	7,2
				3,3	0,00±0,04	0,03±0,05	3,6	7,0±7,1
				3,5	–	0,03±0,05	3,6	6,5
XII 2011–I 2012	ujęcie	–	–	8,7±9,4	0,43±0,75	0,05	7,4	7,6±7,8
	K1	2,5	0,25	2,7±3,1	0,00±0,05	0,02±0,04	3,6	–
				3,2	0,00±0,05	0,02±0,04	3,3	7,1
				4,0	0,00±0,04	0,02±0,04	2,9	7,1
II 2012	ujęcie	–	–	10,2	0,50±0,90	0,03±0,07	6,2	7,6±7,7
	K2	2,5	0,25	4,0±4,3	0,00	0,01	–	7,0±7,1
	K1	3,0	0,25	4,3±4,4	0,00±0,00	0,01±0,03	3,7	7,1
	K2	3,0	0,25	3,9±4,0	0,00±0,00	0,02	3,7	7,0
	K3	3,0	0,25	4,3	0,03±0,05	0,02-0,03	4,2	7,0
	K2	6,0	0,25	3,8±4,0	0,00	0,01±0,02	3,1	6,5
	K3	6,0	0,25	4,1±4,3	0,00	0,01	3,2	6,5
	K2	3,0	0,25	4,1	0,00	0,01±0,02	3,6	7,4
III 2012	ujęcie	–	–	7,3±8,7	0,80±1,27	0,02±0,04	7,0	7,3±7,5
	K2	3,0	0,25	2,3±3,1	0,00±0,02	0,00±0,02	3,4-3,6	6,6
	K3	3,0	0,25	2,2±2,6	0,00±0,01	0,01±0,02	3,4-3,6	6,7
	K2	3,0	0,25	2,1	0,00±0,02	0,00±0,02	3,4-3,6	6,7
	K3	3,0	0,25	2,1	0,00±0,03	0,02	3,4-3,6	6,8
	K2	3,0	0,25	–	0,00±0,03	0,02±0,07	3,4-3,6	6,5
V 2012	ujęcie	–	–	6,2	0,52±0,85	0,02	6,8	7,0±7,8
	K2	3,0	0,25	4,1	0,04±0,07	0,01±0,02	3,9	6,8
				4,0	0,01±0,04	0,01±0,04	3,9	6,9±7,1
				4,5	0,02±0,04	0,02±0,04	–	6,9±7,0
	K2	6,0	0,25	3,8	0,02±0,03	0,02±0,04	3,8	6,5±6,7
	K3	3,0	0,25	4,1	0,05±0,1	0,04±0,06	–	7,0±7,1
				4,0±4,1	0,00±0,02	0,01±0,02	5,0	6,9±7,0
				4,9	0,00±0,04	0,02	5,1	6,9±7,0
				4,3	0,00±0,02	0,01±0,03	–	6,9
K3	5,0	0,25	4,3	0,00	0,01	–	–	

K1 – koagulacja w klarowniku, K2 – koagulacja wspomaganą mikropiaskiem, K3 – koagulacja z flotacją osadu

W przypadku koagulacji z flotacją osadu oraz koagulacji wspomaganą mikropiaskiem temperatura wody nie miała istotnego wpływu na skuteczność jej oczyszczania. Utlenialność wody po koagulacji dawką 3 gAl/m<sup>3</sup> wynosiła 3,9±4,3 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a zawartość OWO mieściła się w zakresie 3,6±4,2 gC/m<sup>3</sup>. Hydroliza dwukrotnie większej dawki siarczanu glinu (6 gAl/m<sup>3</sup>) spowodowała zakwaszenie wody do pH=6,5 i zmniejszenie zawartości OWO do 3,1±3,2 gC/m<sup>3</sup>. Ilości żelaza ogólnego i glinu pozostałego nie przekraczały 0,02 g/m<sup>3</sup>, a w wielu przypadkach ich obecności nie wykrywano. Po kolejnym miesiącu we wszystkich cyklach badań zawartość OWO w wodzie po filtrach była poniżej 4 gC/m<sup>3</sup>, utlenialność zawierała się w przedziale 2,1±3,1 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a ilości żelaza ogólnego i glinu pozostałego w większości przypadków nie przekraczały 0,02 g/m<sup>3</sup>.

W kolejnym etapie badań (maj 2012 r.) układy technologiczne koagulacji z flotacją osadu i koagulacji wspomaganą mikropiaskiem pracowały w sposób ciągły. W przypadku koagulacji wspomaganą mikropiaskiem okresowo zwiększano wydajność układu z 0,4 m<sup>3</sup>/h do 0,8 m<sup>3</sup>/h. Podobnie na kilkadziesiąt godzin zwiększono dwukrotnie wydajność układu koagulacji z flotacją osadu (z 2 m<sup>3</sup>/h do 4 m<sup>3</sup>/h). Zwiększono także prędkość filtracji z 7,5 m/h do 10 m/h. Układ koagulacji wspomaganą mikropiaskiem i filtracji pospiesznej przy obu wydajnościach zapewnił zmniejszenie utlenialności wody z 6,2 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> do 4,1±4,5 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> oraz zawartości OWO z 6,8 gC/m<sup>3</sup> do 3,9 gC/m<sup>3</sup>. Zwiększenie dawki koagulantu z 3 gAl/m<sup>3</sup> do 6 gAl/m<sup>3</sup>, skutkujące obniżeniem pH wody do 6,6±6,7, nie wpłynęło istotnie na wzrost skuteczności usuwania OWO,

którego zawartość zmniejszyła się tylko do  $3,8 \text{ gC/m}^3$ . Korzystnemu obniżeniu uległa natomiast utlenialność wody (do  $3,8 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ ). Układ koagulacji z flotacją osadu, przy normalnej i dwukrotnie większej wydajności, zapewnił usunięcie OWO do podobnej zawartości w wodzie, odpowiednio do  $5,0 \text{ gC/m}^3$  i  $5,1 \text{ gC/m}^3$ . Woda po filtracji charakteryzowała się także większą (jak w przypadku układu koagulacji wspomaganą mikropiaskiem i filtracji pospiesznej) utlenialnością –  $4,3\div 4,8 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ .

## Wnioski

♦ Ujmowana woda powierzchniowa wymaga oczyszczenia, przede wszystkim ze względu na zwiększoną zawartość substancji organicznych oraz związków żelaza, a w przypadku zakwitów planktonu – także zawiesin organizmów planktonowych. Podjęte w październiku 2011 r. badania technologiczne nie objęły pełnego okresu zakwitu planktonu, który – sądząc po spadku ilości chlorofilu *a* z  $40 \text{ mg/m}^3$  w październiku do  $16,7 \text{ mg/m}^3$  w grudniu – był już w fazie obumierania. To pozwala sądzić, że w przypadku występowania zakwitów w przyszłych latach mogą wystąpić problemy z usuwaniem organizmów planktonowych.

♦ Koagulacja siarczanem glinu w ilościach  $3 \text{ gAl/m}^3$  i  $6 \text{ gAl/m}^3$ , przy wynikowym pH wody w zakresie  $6,5\div 7,0$ , zapewniła  $44\div 64\%$  usunięcie OWO, co odpowiadało jego zawartości w wodzie po filtracji pospiesznej  $< 4 \text{ gC/m}^3$ , natomiast utlenialność wody była poniżej  $4,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ .

♦ Zawartość żelaza ogólnego i glinu pozostałego w wodzie po filtracji sporadycznie osiągała  $0,05 \text{ g/m}^3$ , ale w około 60% przypadków nie przekraczała  $0,02 \text{ g/m}^3$ .

♦ Badania wykazały, że proces koagulacji powinien być prowadzony w układzie z szybkim mieszaniem, flokulacją i wstępną separacją produktów koagulacji oraz usuwaniem

pozostałych zawiesin w procesie filtracji pospiesznej. W razie konieczności poprawy skuteczności usuwania OWO z wody należy przed filtrami dawkować pylisty węgiel aktywny w ilości do  $20 \text{ g/m}^3$ .

## LITERATURA

1. Guidelines for Drinking-water Quality. WHO, Geneva 2006.
2. Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption. Official Journal L 330, 1998.
3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417; rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 72, poz. 466.
4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M. WOLSKA: Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji (Removal of total organic carbon fractions from surface water by coagulation). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 9–12.
5. L.J. HEM, H. EFRAIMSEN: Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 4, pp. 1106–1110.
6. C. CHARNOCK, O. KJONNO: Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw water and drinking waters. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 10, pp. 2629–2642.
7. A.D. ARCHER, P.C. SINGER: Effect of SUVA and enhanced coagulation on removal of TOX precursors. *Journal American Water Works Association* 2007, Vol. 98, No. 8, pp. 97–107.
8. J. SOHN, G. AMY, Y. YOON: Process-train profiles of NOM through a drinking water treatment plant. *Journal American Water Works Association* 2007, Vol. 99, No. 6, pp. 145–153.
9. M.R. TEIXEIRA, L.M. MIGUEL: The impact of natural matter seasonal variations in drinking water quality. *Desalination Water Treatment* 2011, Vol. 36, No. 1–3, pp. 344–353.

## Pruss, A., Pruss, P. Organic Pollutant Removal from Low Alkalinity Surface Water. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 47–50.

**Abstract:** Technological field tests were performed from November 2011 until May 2012 in order to determine treatment technology for river water with low alkalinity, high temperature variability and high organic content resulting from plankton blooms. Flow tests with capacity of 0.1 to  $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$  were performed simultaneously in 3 types of technical installations differing by coagulation modules. It has been demonstrated that coagulation performed in the system with flash mixing, flocculation and sedimentation chamber and final rapid filtration of suspended solids was

the decisive water treatment process. Coagulation with aluminum sulfate at doses of 3 to  $6 \text{ gAl/m}^3$  which lowered water pH to  $6,5\div 7,0$ , ensured TOC removal by  $44\div 64\%$ . This corresponded to its water content following filtration of up to  $4 \text{ gC/m}^3$ . It was stated that if further efficacy improvement of TOC removal from water was necessary, powdered active carbon dosing at  $20 \text{ g/m}^3$  prior to rapid filter application would be required. The study results formed the basis for development of pilot study variants at technical scale with capacity of  $10\div 45 \text{ m}^3/\text{h}$ .

**Keywords:** River water, organic matter, water treatment, coagulation, filtration.