

Mirosława Sroka

Badania wpływu wstępnego uzdatniania wody z zastosowaniem flotacji ciśnieniowej na dawkę ozonu

W praktyce wodociągowej ostatnich lat obserwuje się tendencję do coraz szerszego stosowania ozonu na różnych etapach uzdatniania wody, a nawet uznaje się, że ozonowanie jest niezbędnym procesem w uzdatnianiu wód powierzchniowych [1–9]. Dotychczasowe doświadczenia badawcze wykazały, że wstępne ozonowanie wody powierzchniowej może powodować [2,7,8]:

- utlenienie związków żelaza i manganu,
- obniżenie intensywności barwy,
- poprawę smaku i zapachu,
- obniżenie potencjału tworzenia trihalometanów (THM),
- degradację mikrozanieczyszczeń, np. detergentów, fenoli, węglowodorów, pestycydów, amin, cyjanów,
- obniżenie liczebności glonów,
- eliminację mikroorganizmów,
- wzrost średniej wielkości cząstek koloidalnych,
- tworzenie cząstek koloidalnych lub zawieszonych z rozpuszczonych substancji organicznych,
- poprawę stopnia usuwania substancji organicznych lub zmniejszenie mętności wody w kolejnych procesach separacji fazy stałej,
- wzrost prędkości opadania kłaczków,
- poprawę efektywności usuwania zawiesin w procesie filtracji, przy zmniejszeniu (nawet o 50%) dawki koagulantu oraz wydłużeniu cyklu filtracyjnego.

Włączenie procesu ozonowania w ciąg technologiczny stacji uzdatniania wody może jednak prowadzić do pojawienia się w wodzie niepożądanych produktów ubocznych, przy czym ilość powstających w wodzie substancji szkodliwych zależy m.in. od zawartości związków organicznych w wodzie, dawki ozonu, czasu kontaktu ozonu z wodą, początkowego stężenia bromków oraz stężenia ozonu pozostałego w wodzie [7,10]. Do wstępnego ozonowania najbardziej korzystne są niewielkie dawki ozonu, tj. około $3,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ [5], a nawet $0,5+1,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ [11], natomiast do ozonowania pośredniego najkorzystniejsze są dawki w zakresie $2,0+3,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ [11]. Według badań [12], typowa dawka ozonu w procesie uzdatniania wody powinna mieścić się w przedziale $0,25+2,00 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ lub $0,1+0,5 \text{ gO}_3/\text{gC}$ (w odniesieniu do zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w wodzie), natomiast według autorów pracy [13] dawka ozonu do wstępnego utleniania nie powinna przekraczać $0,25 \text{ gO}_3/\text{gC}$ (w odniesieniu do zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) w wodzie).

Do zmniejszenia zawartości ubocznych produktów utleniania, powstających w wodzie w wyniku wstępnego ozonowania, często niezbędna jest modernizacja technologii uzdatniania wody powierzchniowej, zmierzająca do obniżenia wymaganej dawki ozonu. Konieczne jest więc zastosowanie procesu wstępnego, przy pomocy którego będzie można usunąć związki organiczne z wody surowej w jak największym stopniu, jeszcze przed procesem ozonowania. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu może być zastosowanie we wstępnym etapie uzdatniania wody procesu flotacji ciśnieniowej (DAF – Dissolved Air Flotation).

Celem niniejszej pracy było określenie, w jakim stopniu proces wstępnego uzdatniania wody z zastosowaniem flotacji ciśnieniowej spowoduje zmniejszenie dawki ozonu. Badania przeprowadzono na stacji pilotowej Zakładu Wodociągu Północnego w Wieliszewie. W zakładzie tym woda ujmowana z Zalewu Zegrzyńskiego, po przejściu przez kraty, kierowana jest do dwóch terenowych zbiorników retencyjnych, pierwotnie przeznaczonych do wstępnego utleniania chlorem, obecnie pełniących rolę osadników. Układ technologiczny zastosowany w Wodociągu Północnym obejmuje następujące procesy jednostkowe:

- wstępne utlenianie ozonem,
- koagulacja siarczanem glinu w pulsatorach,
- filtracja pospieszna przez złoża piaskowe.

W celu zapewnienia stabilności, woda przed filtrami piaskowymi jest alkalizowana wapnem (w postaci wody wapiennej) do $\text{pH}=7,3+7,6$. Na końcu układu technologicznego woda jest dwukrotnie dezynfekowana chlorem, tj. przed zbiornikami wody czystej w Wieliszewie oraz na stacji strefowej w Białoleścu, oddalonej o około 18 km. Układ technologiczny uzdatniania wody umożliwi okresowe dawkowanie krzemionki aktywnej (lub innych flokulantów), kwasu siarkowego, nadmanganianu potasu oraz pylistego węgla aktywnego.

Obecnie ozon wprowadzany jest do wody surowej, przy czym wysoka zawartość substancji organicznych w ujmowanej wodzie wymaga jego znacznych dawek. Od stycznia 1997 r. do września 2002 r. dawki ozonu wynosiły $2,4+5,0 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, średnio $3,8 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Dawki ozonu zastosowane w analizowanym okresie, zależnie od zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie surowej, wynosiły $0,16+0,56 \text{ gO}_3/\text{gC}$, średnio $0,33 \text{ gO}_3/\text{gC}$. Z przeprowadzonej analizy efektywności układu uzdatniania wynika, że ozon wpływa na poprawę efektywności usuwania fitoplanktonu z wody [14]. Ozon wspomaga też proces koagulacji zanieczyszczeń wody, co przyczynia się do efektywniejszego usuwania z niej związków organicznych [15].

Metodyka badań

Na podstawie zmian wartości wybranych wskaźników charakteryzujących zawartość związków organicznych w wodzie po pulsatorze, w badaniach pilotowych określono możliwość zmniejszenia dawki ozonu w układzie koagulacji dwustopniowej, w stosunku do układu koagulacji jednostopniowej. Koagulacja prowadzona była przy użyciu siarczanu glinu (SAI) o zawartości Al_2O_3 równej 17% (Wrocław–Złotniki). W tabeli 1 przedstawiono wartości wybranych wskaźników jakości wody surowej.

Tabela 1. Charakterystyka składu wody surowej podczas badań

Wskaźnik, jednostka	Minimum	Maksimum	Średnia
Temperatura, °C	3,0	4,0	3,4
Mętność NTU	2,65	4,17	3,73
Barwa, gPt/m ³	28	36	34
Absorbancja w UV ₂₅₄ nm, –	20,1	24,9	22,5
Utlenialność, gO ₂ /m ³	6,5	8,4	7,2
OWO, gC/m ³	7,28	9,84	8,29
Fitoplankton, org./cm ³	710	2600	1413

Układ koagulacji dwustopniowej obejmował następujące procesy jednostkowe:

- koagulacja wstępna (I^0) z flotacją ciśnieniową (obciążenie hydrauliczne ok. $10\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, stopień recyrkulacji 10%),
- ozonowanie,
- koagulacja (II^0) i sedymentacja w pulsatorze, natomiast układ koagulacji jednostopniowej składał się z następujących procesów:
- ozonowanie,
- koagulacja (I^0) i sedymentacja w pulsatorze.

W układzie koagulacji dwustopniowej dawka ozonu zmieniła się w zakresie od $1,45\text{ gO}_3/\text{m}^3$ do $1,87\text{ gO}_3/\text{m}^3$, a w układzie koagulacji jednostopniowej – od $3,05\text{ gO}_3/\text{m}^3$ do $4,0\text{ gO}_3/\text{m}^3$.

W badaniach dokonano porównania obserwacji parami za pomocą testu t-Studenta [16]. Próbkę wody do analiz po każdym pulsatorze pobierano jednocześnie i dla wybranych wskaźników uzyskano odpowiednie wartości x_i i y_i . Na podstawie odpowiednich par wartości określono różnicę $d_i = x_i - y_i$. Sprawdzone hipotezę, że wartość oczekiwana zmiennej d_i jest równa zero i obserwowana zmienność tej wielkości jest wyłącznie wynikiem przypadku. Sposób postępowania przy sprawdzeniu hipotezy był następujący:

- obliczenie wartości średniej z różnic:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (1)$$

- obliczenie sumy kwadratów różnic między wartością wyznaczoną i średnią:

$$\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2 \quad (2)$$

- obliczenie wartości odchylenia standardowego:

$$s_0 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n - 1} \right)^{1/2} \quad (3)$$

- obliczenie wartości t:

$$t = \frac{(\bar{d} - 0)\sqrt{n}}{s_0} \quad (4)$$

– założenie przedziału istotności α i na podstawie kwantyli rozkładu t-Studenta odczytanie wartości t_t przy stopniu swobody $n-1$ (przyjęto poziom istotności równy 0,05).

- porównanie wartości obliczonej (t) z odczytaną (t_t).

Jeżeli zachodzi zależność $t > t_t$ to należy odrzucić hipotezę, co oznacza, że różnice, które występują pomiędzy średnimi są istotne. W wypadku $t < t_t$ należy przyjąć hipotezę, co oznacza, że różnice występujące pomiędzy średnimi nie są istotne.

Wyniki badań

W celu uogólnienia otrzymanych wyników wyznaczono wartość parametru określającego stosunek dawki ozonu do zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie (O_3/OWO). W układzie koagulacji jednostopniowej parametr ten określa stosunek dawki ozonu do zawartości OWO w wodzie surowej, natomiast w układzie koagulacji dwustopniowej – w wodzie po flotacji. Wartość stosunku O_3/OWO dla wody w układzie koagulacji jednostopniowej wynosiła $0,35\text{ gO}_3/\text{gC}$ i $0,41\text{ gO}_3/\text{gC}$, a dla układu koagulacji dwustopniowej – odpowiednio $0,22\text{ gO}_3/\text{gC}$ i $0,26\text{ gO}_3/\text{gC}$. Próbkę do analiz pobrano po pulsatorze dla dwóch analizowanych układów, w zależności od zmiany wartości stosunku O_3/OWO . Stosunek dawki siarczanu glinu do zawartości OWO w wodzie przed koagulacją był taki sam dla obu układów koagulacji i wynosił $0,8 \div 1,0\text{ gAl/gC}$. Jako charakterystyczne wskaźniki jakości wody po pulsatorze wybrano utlenialność i absorbancję w UV (254 nm). Przyjęto hipotezę, że dla wybranych wskaźników nie ma istotnych różnic pomiędzy koagulacją dwustopniową i jednostopniową. Otrzymane wyniki obliczeń zestawiono dla utlenialności w tabeli 2, a dla absorbancji w UV w tabeli 3. Dla każdego analizowanego wskaźnika jakości wody po pulsatorze obliczona wartość t była mniejsza od wartości t_t , z czego wynika, iż różnice pomiędzy średnimi nie były istotne.

Dla układu koagulacji dwustopniowej zmniejszenie $1,6 \div 1,9$ -krotne wartości stosunku O_3/OWO w wodzie przed procesem ozonowania w porównaniu do układu koagulacji jednostopniowej nie wpłynęło na obniżenie uzyskanych efektów technologicznych. Zatem dawka ozonu w układzie koagulacji dwustopniowej może być zmniejszona w stosunku do układu koagulacji jednostopniowej.

Podsumowanie

Wyniki badań pilotowych wykazały, że układ koagulacji dwustopniowej z zastosowaniem flotacji ciśnieniowej po I^0 koagulacji, ozonowaniem oraz koagulacją w pulsatorze (II^0)

Tabela 2. Porównanie wartości parametrów parami dla utlenialności wody po pulsatorze w układzie koagulacji jednostopniowej (KJ) i dwustopniowej (KD), w zależności od wartości stosunku O₃/OWO

Dane	O ₃ /OWO, gO ₃ /gC		d _i	O ₃ /OWO, gO ₃ /gC		d _i	O ₃ /OWO, gO ₃ /gC		d _i
	KJ 0,35	KD 0,22		KJ 0,41	KD 0,26		KD 0,22	KJ 0,41	
1	4,2	4,7	-0,5	5,2	5,0	0,2	5,9	4,3	1,6
2	4,8	4,2	0,6	4,3	4,0	0,3	5,1	4,2	0,9
3	4,2	4,0	0,2	4,1	4,1	0,0	4,2	4,4	-0,2
4	4,3	4,1	0,2	4,2	4,1	0,1	4,5	4,4	0,1
5	4,4	4,0	0,4	4,1	4,1	0,0	4,7	4,5	0,2
\bar{d}	-	-	0,18	-	-	0,12	-	-	0,52
$\sum(d_i - \bar{d})^2$	-	-	0,69	-	-	0,07	-	-	2,11
s _o	-	-	0,42	-	-	0,13	-	-	0,73
t _i	-	-	2,776	-	-	2,776	-	-	2,776
t	-	-	0,96	-	-	2,06	-	-	1,59

Tabela 3. Porównanie wartości parametrów parami dla absorpcji wody po pulsatorze dla układu koagulacji jednostopniowej (KJ) i dwustopniowej (KD), w zależności od wartości stosunku O₃/OWO

Dane	O ₃ /OWO, gO ₃ /gC		d _i	O ₃ /OWO, gO ₃ /gC		d _i	O ₃ /OWO, gO ₃ /gC		d _i
	KD 0,22	KJ 0,35		KD 0,26	KJ 0,41		KD 0,22	KJ 0,41	
1	9,28	8,32	0,96	9,37	8,18	1,19	12,28	11,49	0,79
2	10,12	7,27	2,85	7,51	8,40	-0,89	10,05	10,34	-0,29
3	10,17	7,62	2,55	8,41	8,43	-0,02	10,53	9,17	1,36
4	9,57	8,17	1,40	8,54	7,59	0,95	9,00	8,23	0,77
5	8,17	8,39	-0,22	9,41	9,37	0,04	9,73	8,27	1,46
\bar{d}	-	-	1,51	-	-	0,25	-	-	0,82
$\sum(d_i - \bar{d})^2$	-	-	6,18	-	-	2,79	-	-	1,94
s _o	-	-	1,24	-	-	0,84	-	-	0,70
t _i	-	-	2,776	-	-	2,776	-	-	2,776
t	-	-	2,72	-	-	0,67	-	-	2,62

pozwała na uzyskanie porównywalnych wartości wskaźników jakości wody uzdatnionej w stosunku do obecnego układu stosowanego w Wodociągu Północnym, lecz przy ponad 4-krotnie zmniejszonej dawce ozonu wyrażonej w gO₃/m³ lub 1,9-krotnie zmniejszonej dawce ozonu wyrażonej w gO₃/gC.

Należy podkreślić, że ozonowanie wody niewielkimi dawkami jest bardzo atrakcyjnym procesem ze względów ekonomicznych, a także dlatego, że niewielkie dawki ozonu nie powodują powstawania większych ilości produktów ubocznych oraz że czasami osiąga się efekt koagulacji bez wprowadzenia dodatkowych reagentów [7]. Wstępne uzdatnianie wody z zastosowaniem flotacji ciśnieniowej pozwoli więc na zmniejszenie dawki ozonu, niezbędnej w procesie utleniania zanieczyszczeń obecnych w wodzie, a zatem przyczyni się do zmniejszenia ilości ubocznych produktów powstających w wyniku tego procesu oraz pozwoli na obniżenie kosztów uzdatniania wody w Wodociągu Północnym.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: *Oczyszczanie wody*. PWN Warszawa-Wrocław 1997.
2. J. AEPPLI, P. DYER-SMITH, J. PLUMRIDGE: *Stosowanie ozonu w praktyce uzdatniania wody w Wielkiej Brytanii*. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 3, ss. 23–28.
3. A. K. BIŃ: *Zastosowanie ozonu w uzdatnianiu wody pitnej*. *Mat. symp. „Znaczenie procesów jednostkowych w technologii oczyszczania wody i ścieków”*, Koszalin-Ustronie Morskie 1998, ss. 141–174.
4. *Praca zbiorowa: Wodociągi i kanalizacja w Polsce – tradycja i współczesność* [red. M. M. SOZAŃSKI]. Polska Fundacja Ochrony Zasobów Naturalnych. Poznań-Bydgoszcz 2002.
5. W. BALCERZAK, W. ZYMON: *Wstępne ozonowanie w uzdatnianiu wód zeutrofizowanych*. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 4, ss. 56–58.
6. M. M. SOZAŃSKI, J. JEŻ-WALKOWIAK: *Chemiczne utlenianie w uzdatnianiu wody*. *Mat. konf. „Zaopatrzenia w wodę miast i wsi”*, PZITS, Poznań 1996, ss. 375–400.

7. Praca zbiorowa: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne [red. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR], PWN, Warszawa-Poznań 2000, ss. 154-244.
8. A. JODŁOWSKI: Ozon jako środek wspomagający koagulację. *Ochrona Środowiska*, 1996, nr 2, ss. 7-13.
9. Z. ŁEPKOWSKI: Miejsce procesu ozonowania w układach uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 3, ss. 29-31.
10. U. OLSIŃSKA, K. KUŚ: Uboczne produkty ozonowania wód zawierających bromki. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 3, ss. 33-38.
11. J. WĄSOWSKI: Współczesne kierunki ozonowania i sorpcji na węglu aktywnym w uzdatnianiu wody. *GWITS*, 1992, nr 12, ss. 288-290.
12. M. R. JEKEL: Flocculation effects of ozone. *Ozone Science and Engineering*, 1994, No. 1, pp. 55-66.
13. J. Q. JIANG, N. J. D. GRAHAM, C. HARWARD: Preliminary evaluation of polyferric sulphate as a coagulant for surface water treatment. Proc. symp. "Chemical water and wastewater treatment III" [Ed. R. KLUTE, H. H. HAHN], Gothenburg 1994, pp. 71-94.
14. M. SROKA, M. KULESZA, M. OZIMIŃSKA: Usuwanie fitoplanktonu w procesach uzdatniania wody powierzchniowej z Zalewu Zegrzyńskiego. Mat. konf. „Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody”, Szczyrk 2003, ss. 341-352.
15. M. SROKA, M. KULESZA: Kierunki rozwoju technologii uzdatniania wody z Zalewu Zegrzyńskiego w Zakładzie Wodociągów Północnego. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 4, ss. 69-72.
16. PN-ISO 2854 (1994). Statystyczna interpretacja danych. Techniki estymacji oraz testy związane z wartościami średnimi i wariancjami.

Sroka, M. Effect of DAF-Aided Water Pretreatment on the Ozone Dose. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 3, pp. 21-24.

Abstract: The objective of the experimental study was to find out how the pretreatment of the water involving dissolved air flotation (DAF) influences the ozone dose to be used in the preozonation process. The experiments were carried out at the pilot plant of the Warsaw Waterworks (Wodociąg Północny, Wieliszew), which draws water from the Zegrzyński impoundment lake. The results are promising. The DAF-aided pretreatment

of the water after the first stage of coagulation enabled a 4fold reduction of the ozone dose expressed in gO_3/m^3 or an almost 2fold reduction related to the TOC content in the water and expressed in gO_3/gC . With the proposed water treatment method, the ozone dose can be reduced noticeably, thus limiting the generation of by-products during oxidation of the organic pollutants that are present in the lake water. Another major benefit is the potentiality for reducing the overall water treatment cost.

Keywords: Ozonation, dissolved air flotation (DAF), water treatment.