

Maria Świdarska-Bróz, Małgorzata Wolska

## Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji

Problem skutecznego usuwania substancji organicznych z wód powierzchniowych jest ważnym elementem technologii oczyszczania, w których do tego celu powszechnie stosuje się proces koagulacji. Proces ten jest jedną z najbardziej ekonomicznych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych, szczególnie w zakładach oczyszczania wody o dużej wydajności [1]. Wśród wielu czynników współdecydujących o przydatności koagulacji do usuwania substancji organicznych, bardzo istotne znaczenie mają rodzaj i forma występowania tych zanieczyszczeń w oczyszczanej wodzie. Stopień zanieczyszczenia organicznego wody, mierzony zawartością ogólnego węgla organicznego (OWO), zależy od pochodzenia wody i jest sumą zawartości hydrofobowych i hydrofilowych związków organicznych, charakteryzujących się różną masą cząsteczkową, budową chemiczną i wymiarem cząsteczek, a tym samym – różną reaktywnością z koagulantem [1–3]. Ogólnie, stopień usuwania substancji organicznych zwiększa się wraz z ich zawartością w oczyszczanej wodzie, a także ich masą cząsteczkową i stopniem aromatyczności. Z tego względu najlepiej usuwane są absorbujące promienie UV wielko-cząsteczkowe związki hydrofobowe [4–7], które stanowią główną grupę prekursorów chlorowanych związków organicznych (ChZO), a głównie trójhalometanów [6, 8–10]. Większość informacji literaturowych dotyczy skuteczności koagulacji w usuwaniu prekursorów ChZO z wody oraz zmniejszenia ilości ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego do wartości zalecanych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Mniej uwagi poświęca się natomiast przydatności koagulacji w aspekcie zapewnienia stabilności biologicznej wody, tj. skuteczności usuwania biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) oraz jego frakcji bezpośrednio przyswajalnej przez mikroorganizmy heterotroficzne (PWO).

Celem badań było określenie możliwości usuwania nie tylko OWO i RWO, ale również ich frakcji biodegradowalnych i refrakcyjnych z wody powierzchniowej oczyszczanej w procesie koagulacji objętościowej.

### Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań przeprowadzonych w skali technicznej w czasie 23 miesięcy była woda powierzchniowa oczyszczana w procesie koagulacji. Proces ten realizowany

był w hydraulicznych komorach szybkiego mieszania (czas przetrzymania  $124 \pm 213$  s) oraz wolnego mieszania (czas przetrzymania  $60 \pm 103$  min), zespolonych z osadnikami o przepływie poziomym (czas przetrzymania  $9,0 \pm 15,4$  h). Jako koagulant zastosowano chlorek poliglinu (PAX-XL3), o zwiększonej zasadowości ( $70 \pm 5\%$ ). Z uwagi na różny stopień zanieczyszczenia ujmowanej wody, dawki koagulantu podczas badań zmieniały się od  $1,16 \text{ gAl/m}^3$  do  $4,12 \text{ gAl/m}^3$ . O różnych czasach poszczególnych etapów koagulacji oraz sedymentacji zawieszin pokoagulacyjnych decydowała wydajność zakładu oczyszczania wody, zmieniająca się w zakresie  $1750 \pm 3000 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Ze względu na brak możliwości poboru próbek wody bezpośrednio po procesie flokulacji, badaniom poddano próbki wody surowej oraz po koagulacji i sedymentacji (raz w miesiącu). W związku z tym, w artykule skuteczność procesów koagulacji i sedymentacji potraktowano łącznie, jako skuteczność koagulacji. W próbkach wody oznaczono zawartość ogólnego (OWO) i rozpuszczonego (RWO) węgla organicznego, biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO), a także ich utlenialność i absorbancję w nadfiolecie ( $\text{UV}_{254\text{nm}}^{1\text{m}}$ ). Dodatkowo w 11 z 24 próbek wody oznaczono zawartość przyswajalnego węgla organicznego (PWO). Ponadto we wszystkich próbkach zmierzono pH wody. Zawartość BRWO i PWO oznaczono zgodnie ze Standard Methods, a wartości pozostałych wskaźników jakości wody określono według Polskich Norm. Wykorzystując oznaczone w próbkach wody zawartości OWO, RWO i BRWO, obliczono zawartość nierozpuszczonego węgla organicznego (NWO) oraz niebiodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (NBRWO).

### Dyskusja wyników badań

W czasie badań woda surowa charakteryzowała się zmiennym stopniem zanieczyszczenia organicznego (tab. 1), a zawartości OWO oraz substancji organicznych mierzonych jako utlenialność, odpowiednio w 46% i 62,5% próbek wody, przekroczyły wartości dopuszczalne w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [11, 12]. Różnica między udziałem próbek o ponadnormatywnej utlenialności i OWO spowodowana była większą utlenialnością niż zawartością OWO we wszystkich próbkach wody (o  $4 \pm 33\%$ ), wskazującą na obecność w nich różnych ilości zredukowanych substancji nieorganicznych, utleniających się nadmanganianem potasu. Podobną prawidłowość stwierdzono w przypadku wody po koagulacji.

Prof. dr hab. inż. M. Świdarska-Bróz, dr inż. M. Wolska: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław [maria.swiderska-broz@pwr.wroc.pl](mailto:maria.swiderska-broz@pwr.wroc.pl), [malgorzata.wolska@pwr.wroc.pl](mailto:malgorzata.wolska@pwr.wroc.pl)

Tabela 1. Jakość wody przed i po koagulacji  
Table 1. Water quality before and after coagulation

Wskaźnik, jednostka	Przed koagulacją	Po koagulacji
OWO, gC/m <sup>3</sup>	2,61±11,11	1,80±8,45
RWO, gC/m <sup>3</sup>	2,12±9,55	1,50±7,12
NWO, gC/m <sup>3</sup>	0,19±2,20	0,10±1,89
BRWO, gC/m <sup>3</sup>	0,195±0,876	0,121±0,510
NBRWO, gC/m <sup>3</sup>	1,800±8,961	1,379±6,653
PWO*, gC/m <sup>3</sup>	0,040±0,435	0,025±0,190
Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	2,90±14,80	2,00±9,55
UV <sup>1m</sup> <sub>254nm</sub>	6,42±32,14	4,46±20,50
pH	7,1±8,0	6,9±7,8

\*w 11 próbkach wody pobranych od 16-07-2008 do 15-06-2009

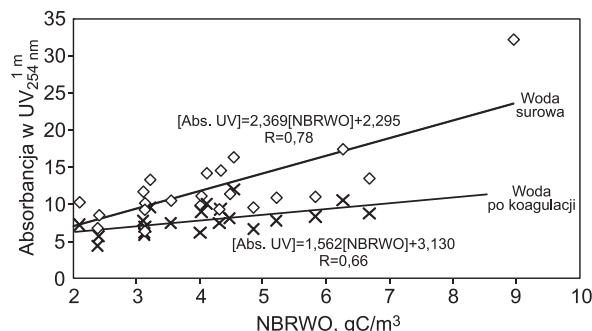
Stwierdzono, że we wszystkich próbkach wody przed koagulacją, wśród substancji organicznych dominowały substancje rozpuszczone, co obrazują dane zebrane w tabeli 2.

Tabela 2. Udział frakcji substancji organicznych w zawartości OWO i RWO w wodzie przed i po koagulacji  
Table 2. Proportion of organic matter fractions in the content of TOC and DOC before and after coagulation

Udział	Przed koagulacją	Po koagulacji
[RWO]/[OWO], %	54,2±96,0	49,7±98,0
[NBRWO]/[OWO], %	50,2±88,2	45,0±91,9
[NWO]/[OWO], %	4,0±45,8	2,0±50,3
[BRWO]/[OWO], %	3,6±17,4	4,5±11,5
[PWO]/[OWO], %	0,8±5,3	0,8±3,1
[BRWO]/[RWO], %	4,4±19,4	4,7±14,7
[NBRWO]/[RWO], %	80,6±95,6	85,3±95,3
[PWO]/[RWO], %	1,2±6,5	1,6±3,4

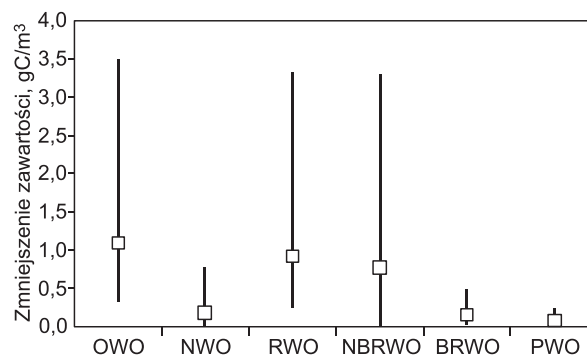
Mimo iż udział substratów pokarmowych (frakcje BRWO i PWO) w ilości rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie surowej był mały, to jednak tylko w jednej próbce zawartości BRWO i PWO były mniejsze odpowiednio od 0,2 gC/m<sup>3</sup> i 0,05 gC/m<sup>3</sup>, a więc nie przekraczały wartości progowych w wodzie stabilnej biologicznie [13, 14]. Spośród rozpuszczonych substancji organicznych w największych ilościach występował NBRWO, którego zawartość korelowała z wartością absorbancji w nadfiolecie, a więc z ilością rozpuszczonych substancji organicznych o charakterze aromatycznym (rys. 1). Taką samą prawidłowość stwierdzono również w przypadku wody zmieszanej (napowietrzona woda podziemna i woda powierzchniowa po procesie mikrocedzenia) [15]. Zależność między absorbancją w nadfiolecie a RWO była mniej istotna (R=0,60), co spowodowane było obecnością w RWO niskocząsteczkowych substancji biodegradowalnych (BRWO i PWO), które nie absorbują promieni UV.

Wartości SUVA (absorbancja właściwa w nadfiolecie), wynoszące 1,6÷4,4 m<sup>2</sup>/gC i tylko w dwóch próbkach wody większe od 4 m<sup>2</sup>/gC, wskazywały na małą przydatność koagulacji w usuwaniu RWO, a także OWO, z uwagi na



Rys. 1. Zależność między absorbancją w nadfiolecie a zawartością NBRWO w wodzie  
Fig. 1. Relationship between UV absorbance and NBDOC content of the water being treated

bardzo duży udział RWO w OWO, wynoszący 81,0±94,8% w 87,5% próbek wody. Stwierdzenie to znalazło odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach badań. Proces koagulacji zapewnił zmniejszenie zawartości OWO i wszystkich analizowanych jego frakcji (Δ, gC/m<sup>3</sup>), przy czym skuteczność tego procesu była różna i zmieniała się w szerokim zakresie (rys. 2).



Rys. 2. Zakres i średnia ilość usuniętych substancji organicznych z wody  
Fig. 2. Extent and average efficiency of organic matter removal

O ilości usuniętych substancji organicznych, poza ich rodzajem, współdecydowała ich zawartość w wodzie surowej, a w wypadku OWO, RWO i NBRWO – również dawka koagulantu. Nie stwierdzono natomiast jednoznacznego wpływu czasu sedymentacji zawiesin pokoagulacyjnych oraz pH wody na skuteczność jej oczyszczania. Brak zależności między stężeniem jonów H<sup>+</sup> w oczyszczanej wodzie i zmniejszeniem zawartości substancji organicznych spowodowany był małą wrażliwością wstępnie zhydrolizowanego koagulantu o zwiększonej zasadowości na zmianę pH (w zakresie 7,1÷8,0) oczyszczanej wody, który także opisano w pracy [16]. Usunięta ilość OWO oraz jego frakcji zwiększała się wraz z rosnącą zawartością OWO w wodzie przed koagulacją, a w przypadku frakcji OWO – również wraz ze zwiększającym się ich udziałem w całkowitej ilości OWO. W konsekwencji, ilość usuniętych substancji organicznych malała zgodnie z szeregiem:

$$\Delta[\text{OWO}] > \Delta[\text{RWO}] > \Delta[\text{NBRWO}] > \Delta[\text{NWO}] > \Delta[\text{BRWO}] > \Delta[\text{PWO}] \quad (1)$$

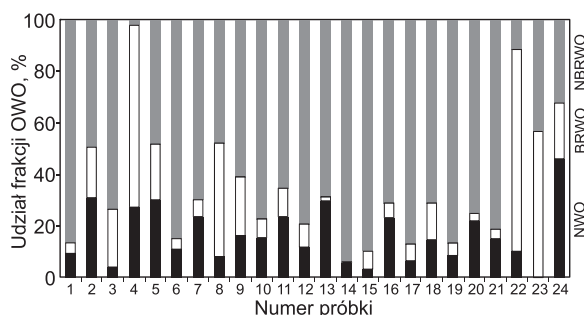
Wpływ wartości wskaźników jakości wody przed koagulacją na ich zmniejszenie obrazują równania regresji liniowej przedstawione w tabeli 3.

Porównanie danych przedstawionych w tabeli 2 (woda surowa) oraz na rysunku 2 jednoznacznie wskazuje, że proces koagulacji skuteczniej usuwał frakcje mające większy

Tabela 3. Korelacja między skutecznością usuwania substancji organicznych z wody a ich zawartością w wodzie surowej  
Table 3. Correlation between organic matter removal and organic matter concentration in raw water

Równanie korelacji liniowej	R	n
$\Delta[\text{OWO}] = 0,253[\text{OWO}]_0 - 0,245$	0,80	24
$\Delta[\text{NWO}] = 0,116[\text{NWO}]_0 + 0,086$	0,50	24
$\Delta[\text{RWO}] = [0,267[\text{RWO}]_0 - 0,290$	0,71	24
$\Delta[\text{NBRWO}] = 0,284[\text{NBRWO}]_0 - 0,385$	0,69	24
$\Delta[\text{BRWO}] = 0,599[\text{BRWO}]_0 - 128,1$	0,88	24
$\Delta[\text{PWO}] = 0,592[\text{PWO}]_0 - 26,78$	0,99	11
$\Delta[\text{Abs. UV}] = 0,592[\text{Abs. UV}]_0 - 26,78$	0,94	24
$\Delta[\text{Utl.}] = 0,305[\text{Utl.}]_0 - 0,579$	0,85	24

udział w zawartości OWO. Ilości NWO, BRWO i NBRWO w OWO usuniętym z poszczególnych próbek wody (rys. 3) odzwierciedlają udział tych frakcji w ogólnej zawartości zanieczyszczeń organicznych w wodzie surowej (tab. 2) oraz skuteczność ich usuwania z wody.



Rys. 3. Udział frakcji substancji organicznych w usuniętym OWO  
Fig. 3. Proportion of organic matter fraction in TOC removed

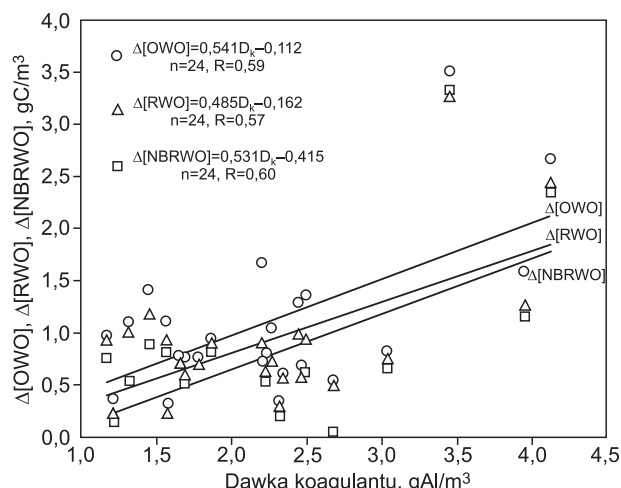
Biorąc pod uwagę średnie ilości usuniętych substancji organicznych, to o zmniejszeniu ogólnego stopnia zanieczyszczenia organicznego wody ( $\Delta[\text{OWO}]_{\text{sr}} = 1,09 \text{ gC/m}^3$ ) decydowało usuwanie niebiodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego ( $\Delta[\text{NBRWO}]_{\text{sr}} = 0,77 \text{ gC/m}^3$ ). Wpływ dawki chlorku poliglenu na usuwanie substancji organicznych był mniejszy niż ich ilości w wodzie przed koagulacją. Korelację liniową między dawką koagulantu ( $D_k$ ) a ilością usuniętych substancji organicznych stwierdzono w przypadku OWO, RWO i NBRWO (rys. 4), a jej brak w przypadku NWO, BRWO i PWO.

Zwiększenie dawki koagulantu poprawiło także skuteczność obniżenia utlenialności i absorbancji w nadfiolecie, o czym świadczą równania:

$$\Delta[\text{Utl.}] = 0,748D_k - 0,389 \quad (R=0,60, n=24) \quad (2)$$

$$\Delta[\text{Abs. UV}] = 2,019D_k - 0,885 \quad (R=0,76, n=24) \quad (3)$$

Porównanie powyższych wartości współczynników korelacji oraz przedstawionych w tabeli 3 wskazuje, że większy wpływ na  $\Delta[\text{Utl.}]$  i  $\Delta[\text{Abs. UV}]$  miały również ich wartości przed koagulacją niż dawka koagulantu. Tak jak w przypadku wody surowej (rys. 1), również w przypadku próbek wody po koagulacji, większą współzależność stwierdzono między absorbancją w nadfiolecie a zawartością NBRWO ( $R=0,66$ ) niż RWO ( $R=0,60$ ). Średnia skuteczność usuwania OWO, NWO, RWO, NBRWO, BRWO i PWO



Rys. 4. Wpływ dawki koagulantu na usuwanie substancji organicznych z wody

Fig. 4. Influence of coagulant dose on organic matter removal

była mała i wynosiła odpowiednio 20,2%, 26,0%, 19,8%, 18,1%, 27,3% i 29,7%. Mimo to proces koagulacji zapewnił zwiększenie o 33,3% liczby próbek wody o utlenialności  $\leq 5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  i o 29,0% próbek o zawartości OWO  $\leq 5 \text{ gC/m}^3$ . Wymagania stawiane wodzie biologicznie stabilnej spełniło jednak tylko 25% badanych próbek wody z uwagi na BRWO, a ze względu na PWO – 45,5%.

## Wnioski

- ◆ Ilość usuniętego ogólnego węgla organicznego oraz jego frakcji podczas koagulacji objętościowej była wprost proporcjonalna do ich zawartości w wodzie przed koagulacją.

- ◆ Wpływ początkowej ilości substancji organicznych w wodzie na skuteczność koagulacji był większy niż wpływ dawki koagulantu.

- ◆ Zwiększenie dawki koagulantu poprawiło stopień usuwania z wody OWO, RWO i NBRWO oraz substancji organicznych mierzonych jako utlenialność i absorbujący promień UV, lecz nie wpłynęło na usuwanie NWO oraz frakcji OWO decydujących o stabilności biologicznej wody.

- ◆ O zmniejszeniu zawartości OWO w wodzie decydowała głównie ilość usuniętego NBRWO, którego zawartość korelowała z wartością absorbancji w nadfiolecie.

- ◆ Badania wykazały, że skuteczność analizowanego procesu koagulacji była niewystarczająca, głównie w zakresie usuwania niskocząsteczkowych biodegradowalnych substancji organicznych.

## LITERATURA

1. U. TUHKANEN, A. KETONEN, L. GILLBERG, J. JOKE-LA: Removal of different size fractions of natural organic matter in drinking water by optimized coagulation. *Chemical Water and Wastewater Treatment VII*, IWA Publishing, London 2004, pp. 201–208.
2. J.I. WEISHAAR, G.R. AIKEN, B.A. BERGAMASCHI, M.S. FRAM, R. FUJII, K. MOPPER: Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology* 2003, Vol. 37, No. 20, pp. 4702–4708.

3. C. CHARNOCK, O. KJØNNØ: Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking waters. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 10, pp. 2629–2642.
4. A.D. ARCHER, P.C. SINGER: Effect of SUVA and enhanced coagulation on removal of TOX precursors. *Journal of the American Water Works Association* 2006, Vol. 98, No. 8, pp. 97–107.
5. F. RIBAS, J. FRIAS, J.M. HUGUET, F. LUCENA: Efficiency of various water treatment processes in the removal of biodegradable and refractory organic matter. *Water Research* 1997, Vol. 31, No. 3, pp. 639–649.
6. J. SOHN, G. AMY, Y. YOON: Process-train profiles of NOM through a drinking water treatment plant. *Journal of the American Water Works Association* 2007, Vol. 99, No. 6, pp. 145–153.
7. B. EIKEBROKK, R. FABRIS, M. DRIKAS, C. CHOW: NOM characteristics and treatability by coagulation: Comparison of Norwegian and Australian waters. *Chemical Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London 2007, pp. 207–219.
8. D.A. RECKHOW, P.C. SINGER, R.L. MALCOLM: Chlorination of humic materials: Byproduct formation and chemical interpretations. *Environmental Science and Technology* 1990, Vol. 24, No. 11, pp. 1655–1664.
9. H. GALLARD, U. von GUNTEN: Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and THM formation. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 1, pp. 65–74.
10. I. ZIMOCZ, A. STOLARCZYK: Raman spectroscopy in estimating THM formation potential in water pipe network. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 1, pp. 55–64.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417.
12. 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.
13. 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.
14. J.P. CHANDY, M.L. ANGLES: Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 11, pp. 2677–2682.
15. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ, M. WOLSKA: Skuteczność koagulacji kontaktowej w usuwaniu substancji biogennych z wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 2, ss. 3–7.
16. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ, M. RAK: Znaczenie alkaliczności koagulantów glinowych w intensyfikacji agresywności kwasowęglowej wody. *Archiwum Ochrony Środowiska* 2004, vol. 30, nr 2, ss. 39–49.

**Swiderska-Bróz, M., Wolska, M. Removal of Total Organic Carbon Fractions from Surface Water by Coagulation. *Ochrona Środowiska* Vol. 33, No. 1, pp. 9–12.**

**Abstract:** Efficient removal of organic matter from surface waters is a key issue in treatment technologies where use is generally made of the coagulation process. Among the various decisive factors in the applicability of coagulation to organic substance removal, the type of the pollutant and the mode of its occurrence in the water being treated are of particular significance. In this paper consideration is focused on the removal of total organic carbon, as well as its biodegradable and refractive fractions, from surface water *via* volume coagulation with poly-aluminium chloride (PAX-XL3) and sedimentation. The efficiencies of the

two unit processes are referred to as "efficiency of coagulation". Analysis of the results of studies has revealed that the quantity of organic substances removed was primarily influenced by the initial organic matter content, and in the case of TOC, DOC, and NBDOC also by the coagulant dose applied (although the latter influence was found to be weaker). It has been demonstrated that the efficiency of organic fraction removal decreased in the following order:  $\Delta[\text{TOC}] > \Delta[\text{DOC}] > \Delta[\text{NBDOC}] > \Delta[\text{NDOC}] > \Delta[\text{BDOC}] > \Delta[\text{AOC}]$ . The extent of removal for the biodegradable fractions, however, was insufficient in terms of the biological stability of the water being treated.

**Keywords:** Organic matter, biodegradable dissolved organic carbon, assimilable organic carbon, refractive substances.