

Maria Świdrska-Bróz, Małgorzata Wolska

Skuteczność procesów oczyszczania wody powierzchniowej w usuwaniu biodegradowalnych substancji organicznych

Wody powierzchniowe charakteryzują się zwykle dużą i zmienną w czasie zawartością substancji organicznych o różnych właściwościach, ciężarze cząsteczkowym i strukturze oraz różnej podatności na ich usuwanie. Skuteczne usunięcie tych zanieczyszczeń z wody jest niezbędne nie tylko z uwagi na wymagania, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi, ale również w celu zapewnienia stabilności biologicznej wody wprowadzanej do sieci. Spełnienie tego warunku (w przypadku wody poddawanej dezynfekcji) wymaga zmniejszenia ilości biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) i jego frakcji bezpośrednio przyswajalnej przez mikroorganizmy (PWO), odpowiednio do wartości $\leq 200 \text{ mgC/m}^3$ i $\leq 50 \text{ mgC/m}^3$ [1, 2]. Wystarczającej eliminacji niskocząsteczkowych związków organicznych niestety nie zapewniają konwencjonalne układy technologiczne oczyszczania wody (koagulacja, sedimentacja, filtracja pospieszna i dezynfekcja) [3]. Właściwie przebiegające procesy koagulacji i sedimentacji zawiesin pokoagulacyjnych usuwają przede wszystkim niebiodegradowalne hydrofobowe substancje organiczne, a stopień zmniejszenia zawartości BRWO i PWO jest zdecydowanie mniejszy [4, 5] i zależy od rodzaju koagulantu [6] oraz ilości i właściwości usuwanych zanieczyszczeń organicznych [1, 4, 7].

Filtracja pospieszna przez złoża piaskowe i antracyto-piaskowe praktycznie nie zmienia zawartości BRWO i PWO w oczyszczanej wodzie [1, 8], a utleniacze chemiczne (szczególnie ozon) zwiększają biodegradowalność substancji organicznych [3, 8–10]. Zmniejszenie zawartości organicznych substancji biogennych zapewniają adsorpcja na węglu aktywnym [11, 12], jonitowa deaminacja [3] oraz wysokociśnieniowe procesy membranowe [13–16]. Z uwagi na fakt, że jonitowa deanionizacja oraz nanofiltracja i odwrócona osmoza usuwają jednocześnie z wody składniki nieorganiczne niezbędne dla zdrowia konsumentów wody, wykorzystanie tych procesów jednostkowych w celu eliminacji z wody BRWO i PWO może być uzasadnione wówczas, gdy konieczne jest również usunięcie innych rozpuszczonych substancji szkodliwych dla zdrowia. W świetle powyższego oraz informacji literaturowych [1, 7, 10, 17–19] skutecznym i bezpiecznym sposobem usuwania organicznych substancji biogennych jest filtracja przez biologicznie aktywne złoża z węgla aktywnego poprzedzona ozonowaniem. Należy jednak zaznaczyć, że

transformacja refrakcyjnych substancji organicznych do form biodegradowalnych, a następnie ich biochemiczne utlenianie przez mikroorganizmy zasiedlające złoża adsorpcyjne nie zapewnia jednak całkowitej eliminacji biodegradowalnych substancji organicznych [20]. Potwierdziły to również omawiane w artykule wyniki badań, których celem było określenie skuteczności usuwania z wody powierzchniowej frakcji BRWO i PWO.

Przedmiot i zakres badań

Badania przeprowadzone w skali technicznej w zakładzie oczyszczania wody powierzchniowej trwały 11 miesięcy. Układ technologiczny oczyszczania wody składał się z koagulacji objętościowej (szybkie mieszanie 2,1÷3,1 min, flokulacja 62÷90 min) chlorkiem poliglinu (PAX-XL3 w ilości 1,31÷3,45 gAl/m³), sedimentacji w czasie 9,3÷13,5 h (osadniki o przepływie poziomym), filtracji pospiesznej (złoża piaskowe), utleniania ozonem (0,8÷2,0 gO₃/m³ przez 49,4÷72,0 min), sorpcji (biologicznie aktywne złoża granulowanego węgla WG, Gryfskand), alkalizacji wodorotlenkiem sodu (13÷38 gNaOH/m³) oraz dezynfekcji chlorem (1,0÷2,3 gCl₂/m³) i dwutlenkiem chloru (<0,5 gClO₂/m³) przy czasie kontaktu 35÷78 min. Proces filtracji pospiesznej realizowany był z zachowaniem stałego poziomu zwierciadła wody nad złożami filtracyjnymi – piaskowym o wysokości 1,2 m oraz węglowym o wysokości 1,5 m. Z uwagi na zmienną jakość ujmowanej wody, zastosowane dawki reagentów chemicznych były różne, a zmienna wydajność zakładu oczyszczania wody (2000÷2916 m³/h) decydowała o różnym czasie trwania poszczególnych procesów oraz o prędkości filtracji, która w przypadku złożów filtracyjnych i sorpcyjnych była taka sama i wynosiła 2,2÷3,2 m/h.

W badaniach wykorzystano próbki ujmowanej wody powierzchniowej oraz po kolejnych procesach jej oczyszczania. Z uwagi na brak możliwości poboru próbek wody po flokulacji, jak również po alkalizacji, pobrano je po koagulacji objętościowej i sedimentacji oraz po alkalizacji i dezynfekcji. W związku z tym, w interpretacji wyników badań skuteczność koagulacji i sedimentacji potraktowano łącznie (jako skuteczność koagulacji), a zmiany wartości wskaźników jakości wody zachodzące w wyniku jej alkalizacji i dezynfekcji oceniono jako skuteczność dezynfekcji. W próbkach wody oznaczono zawartość ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego (OWO, RWO), biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO), przyswajalnego węgla organicznego (PWO), a także wartości wybranych pozostałych wskaźników jakości wody.

Pobór próbek i analizę jakości wody wykonano zgodnie z Polskimi Normami, natomiast zawartość BRWO i PWO oznaczono według Standard Methods. Zawartość nierozpuszczonego węgla organicznego (NWO) oraz niebiodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (NBRWO) obliczono jako różnicę między odpowiednio zawartością OWO i RWO oraz RWO i BRWO. Jako graniczne ilości BRWO i PWO w wodzie stabilnej biologicznie (woda po dezynfekcji) przyjęto wartości wynoszące odpowiednio $\leq 0,200 \text{ gC/m}^3$ i $\leq 0,050 \text{ gC/m}^3$ [1, 2].

Omówienie wyników badań

Ujmowana woda powierzchniowa charakteryzowała się zmiennym składem fizyczno-chemicznym i zawierała organiczne substraty pokarmowe dla mikroorganizmów (tab. 1).

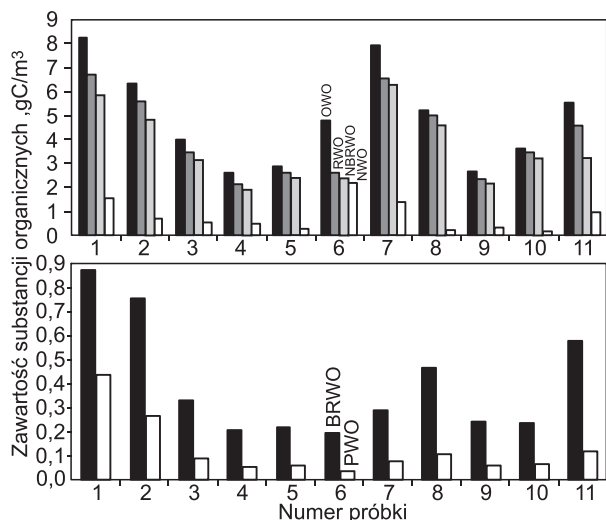
Tabela 1. Charakterystyka jakości wody
Table 1. Water quality characteristics

Wskaźnik, jednostka	Woda z ujęcia	Woda oczyszczona
Temperatura, °C	0,5÷21,6	0,2÷22,0
pH	7,20÷8,00	7,40÷7,90
OWO, gC/m ³	2,61±8,27	0,70±3,02
RWO, gC/m ³	2,12±6,70	0,65±2,90
NWO, gC/m ³	0,19±2,20	0,01±1,08
NBRWO, gC/m ³	1,91±6,26	0,44±2,70
BRWO, gC/m ³	0,195±0,876	0,098±0,225
PWO, gC/m ³	0,040±0,435	0,015±0,095
Tlen rozpuszczony, gO ₂ /m ³	3,89±12,06	5,55±14,06

Wśród substancji organicznych dominowały formy rozpuszczone (rys. 1), których udział w ilości OWO wynosił:

- $[\text{NWO}]/[\text{OWO}] = 4,0 \div 45,8$,
- $[\text{RWO}]/[\text{OWO}] = 54,2 \div 96,0$,
- $[\text{NBRWO}]/[\text{OWO}] = 50,1 \div 88,2$,
- $[\text{BRWO}]/[\text{OWO}] = 3,6 \div 12,0$,
- $[\text{PWO}]/[\text{OWO}] = 0,8 \div 5,3$.

We wszystkich próbkach wody obecne były BRWO i PWO, stanowiące odpowiednio $4,4 \div 13,5\%$ i $1,2 \div 6,5\%$ RWO. Mimo że o zawartości RWO w wodzie decydowały



Rys. 1. Zawartość frakcji substancji organicznych w ujmowanej wodzie

Fig. 1. Concentrations of organic fractions in raw surface water

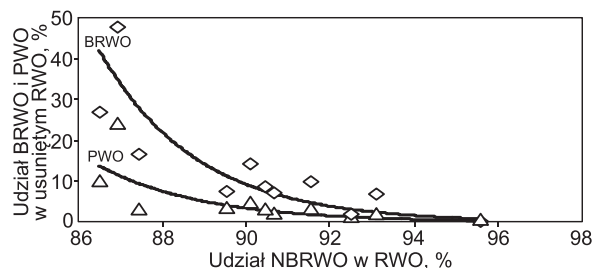
substancje refrakcyjne ($[\text{NBRWO}]/[\text{RWO}] = 86,5 \div 95,6\%$), to warunek stabilności biologicznej spełniła tylko jedna próbka ujmowanej wody ($[\text{BRWO}] = 0,195 \text{ gC/m}^3$, $[\text{PWO}] = 0,040 \text{ gC/m}^3$). Proces koagulacji zapewnił usunięcie z wody wszystkich frakcji substancji organicznych ($\Delta[\text{OWO}] = 0,34 \div 3,50 \text{ gC/m}^3$). O ilości usuniętego OWO decydowało głównie zmniejszenie zawartości jego frakcji niebiodegradowalnej, które zmieniło się od $0,27 \text{ gC/m}^3$ do $3,30 \text{ gC/m}^3$. Konsekwencją wyraźnie mniejszych ilości BRWO i PWO w ujmowanej wodzie (tab. 1), a także ich mniejszej podatności (niż pozostałych frakcji OWO) na usuwanie podczas koagulacji było zmniejszenie zawartości tych biodostępnych substancji organicznych, wynoszące odpowiednio tylko $0,010 \div 0,487 \text{ gC/m}^3$ i $0,000 \div 0,245 \text{ gC/m}^3$. Mimo to po koagulacji wzrosła liczba próbek wody spełniających wymagania stawiane wodzie biologicznie stabilnej do pięciu, tj. do 45,5%.

Analiza wyników badań nie wykazała jednoznacznego wpływu dawki koagulantu i czasu sedimentacji zawieszin pokoagulacyjnych, jak również pH oczyszczanej wody, na skuteczność usuwania BRWO i PWO. Zasadniczym wskaźnikiem decydującym o zmniejszeniu zawartości tych organicznych substancji biogenych była ich ilość w ujmowanej wodzie – wraz z jej wzrostem zwiększała się zarówno ilość usuniętego BRWO, jak i PWO, o czym świadczą równania:

$$\Delta[\text{BRWO}] = 0,585[\text{BRWO}] - 0,114 \quad (R^2 = 0,861) \quad (1)$$

$$\Delta[\text{PWO}] = 0,592[\text{PWO}] - 0,027 \quad (R^2 = 0,960) \quad (2)$$

Odwrotny skutek spowodował natomiast zwiększający się udział NBRWO w RWO w oczyszczanej wodzie (rys. 2).

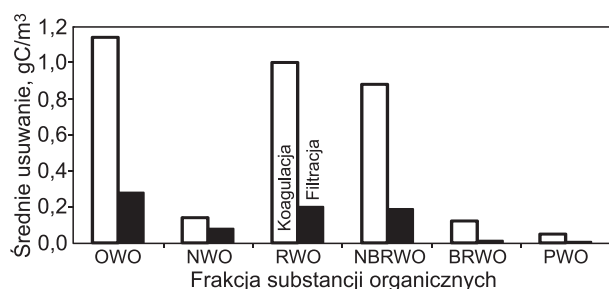


Rys. 2. Wpływ udziału frakcji niebiodegradowalnej w RWO na udział frakcji biodegradowalnej w RWO usuniętym podczas koagulacji

Fig. 2. Effect of the proportion of nonbiodegradable organic fraction in DOC on the proportion of biodegradable organic fraction in the DOC removed during coagulation

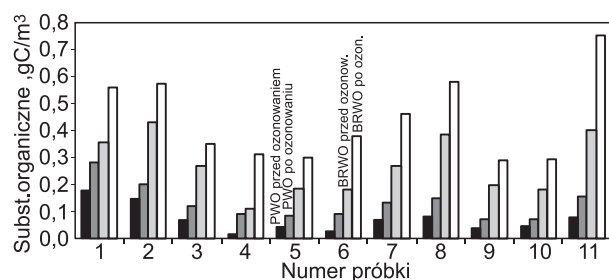
Skuteczność filtracji pospiesznej przez złoża piaskowe w usuwaniu BRWO i PWO, bez względu na ich zawartość w wodzie po koagulacji (odpowiednio $0,121 \div 0,435 \text{ gC/m}^3$ i $0,025 \div 0,190 \text{ gC/m}^3$) oraz prędkość filtracji ($2,2 \div 3,2 \text{ m/h}$) była bardzo mała. Ilość usuniętego BRWO jedynie w przypadku 4 próbek była równa lub większa niż $0,01 \text{ gC/m}^3$, a w wypadku PWO aż w 9 z 11 próbek nie przekroczyła tej wartości, a więc mieściła się w granicach błędów analizy. W rezultacie filtracja pospieszna przez złoża piaskowe nie zwiększyła liczby próbek spełniających warunki stawiane wodzie stabilnej biologicznie. Średnia skuteczność filtracji pospiesznej w zmniejszaniu zawartości OWO i pozostałych jego frakcji (poza NWO) była wielokrotnie mniejsza niż skuteczność koagulacji (rys. 3).

Utlenianie ozonem spowodowało zwiększenie ilości BRWO i PWO we wszystkich próbkach wody do wartości większych niż uznane za wartości graniczne w wodzie stabilnej biologicznie (rys. 4) oraz zwiększyło ich udział w RWO odpowiednio o $5,2 \div 18,7\%$ i $1,7 \div 5,7\%$.



Rys. 3. Średnia ilość substancji organicznych usuniętych podczas koagulacji i filtracji pospiesznej

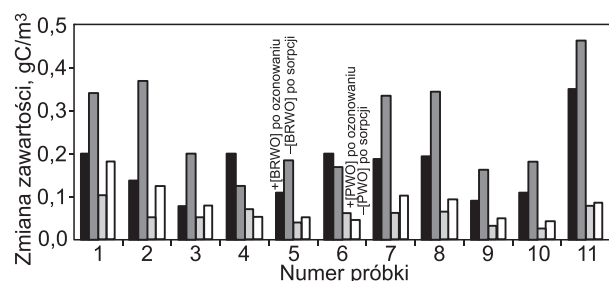
Fig. 3. Average quantity of organic substances removed by coagulation and rapid filtration



Rys. 4. Zawartość frakcji substancji organicznych w wodzie przed i po ozonowaniu

Fig. 4. Concentrations of organic fractions in the water before and after ozonation

Jednocześnie stwierdzono zmniejszenie zawartości NBRWO wynoszące $0,38 \pm 1,65 \text{ gC/m}^3$. Było ono kilkakrotnie ($1,9 \div 8,25$) większe niż wzrost ilości BRWO i świadczyło o tym, że ozon, poza degradacją organicznych substancji refrakcyjnych do form biodegradowalnych, spowodował również utlenienie NBRWO. Brak jednoznacznego wpływu dawki ozonu oraz czasu jego kontaktu z substancjami organicznymi na zmianę ich zawartości w wodzie spowodowany był prawdopodobnie obecnością w poszczególnych próbkach wody związków organicznych, charakteryzujących się różną reaktywnością w kontakcie z ozonem. Duży stopień zmniejszenia ilości BRWO ($40,1 \div 72,8\%$) i PWO ($50,0 \div 77,3\%$) zapewniła filtracja przez biologicznie aktywne złoża węglowe. W przypadku dwóch próbek wody usunięte ilości tych organicznych substancji biogenych były jednak mniejsze niż zwiększenie ich zawartości w wyniku utleniania ozonem (rys. 5).



Rys. 5. Zmiana zawartości BRWO i PWO w wodzie podczas ozonowania i sorpcji na biologicznie aktywne złoża węglowe

Fig. 5. Changes in the BDOC and AOC content of the water during ozonation and sorption on biologically active carbon beds

Pozostała zawartość BRWO i PWO w 7 z 11 próbek filtratu spełniała wymagania stawiane wodzie stabilnej biologicznie, a we wszystkich próbkach zmniejszył się udział tych frakcji w zawartości RWO – BRWO średnio o 7,3%,

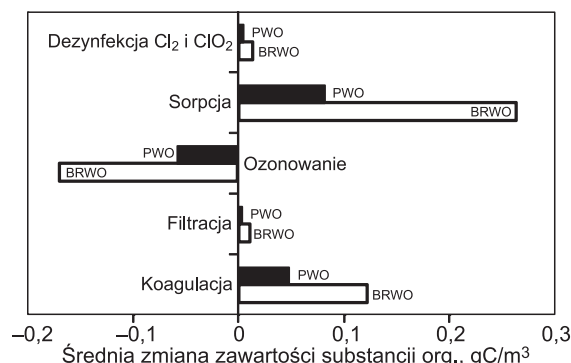
a PWO średnio o 2,5%. Usunięte ilości biodostępnych substancji organicznych były wprost proporcjonalne do ich zawartości w wodzie przed filtrami sorpcyjnymi (BRWO_o, PWO_o), co obrazują równania:

$$\Delta[\text{BRWO}] = 0,685[\text{BRWO}_o] - 0,038 \quad (R^2=0,916) \quad (3)$$

$$\Delta[\text{PWO}] = 0,645[\text{PWO}_o] - 0,002 \quad (R^2=0,955) \quad (4)$$

Nie stwierdzono natomiast jednoznacznego wpływu prędkości filtracji, temperatury oczyszczanej wody oraz zużycia tlenu rozpuszczonego na skuteczność usuwania BRWO i PWO. O zmniejszeniu ilości substancji organicznych współdecydowały biologiczne utlenianie form biodegradowalnych oraz adsorpcja pozostałych związków organicznych na węglu aktywnym. O przebiegu pierwszego procesu świadczyła duża skuteczność usuwania organicznych substratów pokarmowych ($40,1 \div 72,8\%$), a o drugim zmniejszenie ilości NBRWO, wynoszące $0,13 \div 1,14 \text{ gC/m}^3$.

Wpływ procesów alkalizacji i dezynfekcji na zmianę zawartości BRWO, a głównie PWO, w zdecydowanej większości próbek był pomijalny i porównywalny ze stwierdzonym podczas filtracji pospiesznej przez złoża piaskowe. W żadnej próbce wody nie stwierdzono zwiększenia ilości tych substancji organicznych, a średnie zmniejszenie zawartości BRWO i PWO było minimalne i wyniosło odpowiednio $0,012 \text{ gC/m}^3$ oraz $0,005 \text{ gC/m}^3$ (rys. 6). Porównanie średnich ilości usuniętych biodegradowalnych frakcji OWO w omawianych procesach oczyszczania wody powierzchniowej wskazuje jednoznacznie, że procesami decydującymi o usuwaniu z wody BRWO i PWO były koagulacja oraz adsorpcja na węglu aktywnym poprzedzona ozonowaniem.

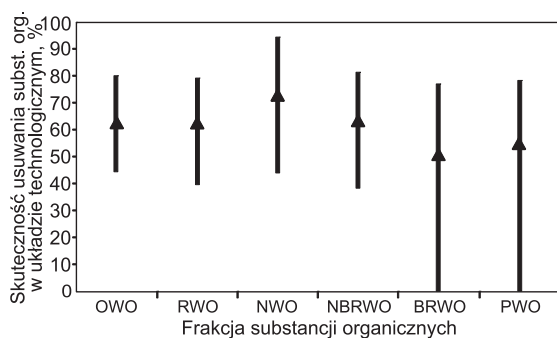


Rys. 6. Średnia zmiana zawartości substancji organicznych w wodzie podczas procesów jednostkowych

Fig. 6. Average change in the BDOC and AOC content of the water during particular unit processes

Znaczenie procesów filtracji pospiesznej przez złoża piaskowe oraz dezynfekcji w przypadku większości próbek wody było w tym aspekcie pomijalnie małe. Skuteczność całego układu technologicznego oczyszczania wody w usuwaniu PWO oraz BRWO zmieniała się w szerokim zakresie, zaś średni stopień usunięcia tych biodegradowalnych substancji organicznych był mniejszy niż substancji nierozpuszczonych oraz rozpuszczonych niebiodegradowalnych (rys. 7).

Mimo że we wszystkich próbkach wody wprowadzanej do sieci wodociągowej zawartość OWO była znacznie mniejsza od 5 gC/m^3 , to tylko w 7 z 11 próbek zawartość BRWO i PWO nie przekroczyła wartości uznanych jako graniczne w wodzie stabilnej biologicznie.



Rys. 7. Skuteczność usuwania frakcji substancji organicznych z wody w całym układzie technologicznym

Fig. 7. Efficiency of organic fraction removal for the entire water treatment train

Wnioski

♦ O skuteczności usuwania frakcji BRWO i PWO z wody decydowały procesy koagulacji i filtracji przez biologicznie aktywne złoża adsorpcyjne.

♦ Ilość usuniętych biodegradowalnych substancji organicznych zwiększała się wraz ze wzrostem ich zawartości w ujmowanej wodzie, a skuteczność ich usuwania była mniejsza niż niebiodegradowalnych rozpuszczonych związków organicznych.

♦ Utlenianie ozonem zapewniło nie tylko transformację refrakcyjnych związków organicznych do form biodegradowalnych, ale także utlenienie znacznej ilości niebiodegradowalnych substancji organicznych.

LITERATURA

1. 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.
2. 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.
3. C. CHARNOCK, O. KJØNNØ: 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.
4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ, M. WOLSKA: Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 9–12.
5. M. WOLSKA: Skuteczność koagulacji i sedymentacji w usuwaniu substancji biogennych. *Przemysł Chemiczny* 2008, nr 5, ss. 476–478.
6. C.J. VOLK, M.W. LeCHEVALLIER: Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels. *Journal American Water Works Association* 2002, Vol. 32, No. 6, pp. 112–123.
7. 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.
8. B. EIKEBROKK, R. FABRIS, M. DRIKAS, C. CHOW: NOM characteristics and treatability by coagulation: Comparison of Norwegian and Australian waters. *Chemicals Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London 2007, pp. 207–219.
9. J. ŚWIETLIK, U. RACZYK-STANISŁAWIAK, J. NAWROCKI: The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation. *Water Research* 2009, Vol. 43, No 2, pp. 463–473.
10. V. CAMEL, A. BERMOND: The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research* 1998, Vol. 32, No. 11, pp. 3208–3222.
11. K. WILMAŃSKI: Usuwanie substancji organicznych z wód podziemnych na pylistym węglu aktywnym. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 3, ss. 13–16.
12. K. WILMAŃSKI, M. TRZEBIATOWSKI: Usuwanie substancji organicznych z wody powierzchniowej w procesach koagulacji i sorpcji na pylistym węglu aktywnym. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 39–42.
13. I. YLI-KUIVILA, I.T. MIETTINEN, R. LAUKKANEN: Potential of ferric and polyaluminium coagulants for nanofiltration pretreatment. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer 2000, pp. 181–190.
14. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, A. URBANOWSKA: Przydatność membran ceramicznych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 15–19.
15. W. ADAMSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 3–8.
16. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, A. URBANOWSKA: Comparison of polymeric and ceramic ultrafiltration membranes for separation of natural organic matter from water. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 1, pp. 125–135.
17. C.J. VOLK, M.W. LeCHEVALLIER: Impacts of reduction of nutrient level on bacterial water quality in distribution systems. *Applied and Environmental Microbiology* 1999, Vol. 65, No. 11, pp. 4957–4966.
18. U. RACZYK-STANISŁAWIAK, E. CIEMNIECKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Usuwanie prekursorów biodegradowalnych substancji organicznych w procesie biofiltracji. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 3, ss. 59–64.
19. M.W. LeCHEVALLIER, N.J. WELCH, D.B. SMITH: Full-scale studies of factor related to coliform regrowth in drinking water. *Applied and Environmental Microbiology* 1996, Vol. 62, No. 7, pp. 2201–2211.
20. E. TOIVANEN, V.P. VUORILEHTO: Changes in AOC during water treatment – A case study of Helsinki Water. *Chemical Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London 2004, pp. 219–224.

Swiderska-Bróz, M., Wolska, M. Efficiency of Surface Water Treatment Processes at Removing Biodegradable Organic Substances. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 4, pp. 77–80.

Abstract: The focus of this work is on changes in the biodegradable organic matter content of surface water during particular unit processes and in the entire treatment train. It has been found that volume coagulation and sorption on biologically active carbon beds provided the highest removal of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) and its assimilable fraction (AOC). Rapid

sand filtration and disinfection with chlorine had no influence on the organic matter content of the water. The ozonation process brought about an increase in the concentrations of both BDOC and AOC, which were efficiently removed by sorption on the biologically active carbon bed following the ozonation process. Analysis of the experimental results shows that the organic matter removal obtained with the treatment train applied is insufficiently high to provide biostable tap water.

Keywords: Water treatment, biodegradable dissolved organic carbon, assimilable organic carbon, water biostability.