Vol. 31 **2009** **Nr 4**

Krzysztof Wilmański, Maciej Trzebiatowski

Usuwanie substancji organicznych z wody powierzchniowej w procesach koagulacji i sorpcji na pylistym węglu aktywnym

W latach 60. i 70. Szczecin był zaopatrywany w wodę z siedmiu ujęć o ogólnej wydajności ponad 98 tys.m^3/d. Dynamiczny – w tym czasie – rozwój aglomeracji miasta powodował stałe niedobory wody, więc konieczne stało się poszukiwanie nowych źródeł. Wybór padł na jezioro Miedwie (wg koncepcji prof. Bagińskiego), które jest piątym co do wielkości jeziorem w Polsce (pow. 3800 km^2, poj. 680 mln m^3). Ujęcie i stacja oczyszczania zostały uruchomione w 1976 r. dostarczając wodę w ilości 120 tys. m^3/d (docelowo 200 tys. m^3/d). Pobór wody z jeziora oddalonego o 32 km od Szczecina był rozwiązaniem idealnym z uwagi na zasoby wodne, a także usytuowanie jeziora wyżej o 34 m od Szczecina. Woda czerpana z jeziora przy pomocy pomp jest kierowana do stacji oczyszczania, natomiast układ technologiczny i drogę do Szczecina pokonuje grawitacyjnie. Ze względów ekonomicznych jest to układ bardzo oszczędny. Obecny pobór wody nie wpływa na naturalny stan wody w jeziorze Miedwie [1].

Woda ujmowana z jeziora Miedwie charakteryzuje się bardzo małą zawartością zawiesin, a jej mętność wynosi zwykle 1÷2 NTU. Jedynie podczas zakwitu planktonu mętność wody wzrasta do 2÷4 NTU. Ponadto woda charakteryzuje się średnią twardością i przeciętną zawartością mineralnych substancji rozpuszczonych. Stężenie substancji biogennych (związki azotu i fosforu) ulegało zmianom w ciągu ostatnich 20 lat. Ilość fosforanów zmalała w tym czasie i obecnie wynosi poniżej 0,1 gPO_4^{3-}/m^3. Stężenie azotanów i azotu amonowego natomiast wzrastało i obecnie wynosi odpowiednio 1 gNO_3^-/m^3 i 0,1 gNH_3/m^3. Stężenie azotu organicznego w wodzie było w przybliżeniu stałe na przestrzeni ostatnich 20 lat i wynosi 0,8÷2,0 gN/m^3. W drugiej połowie XX w. w jeziorze występowały częste i bardzo intensywne zakwity planktonu, co spowodowało wytworzenie dużej ilości osadów dennych i pojawienie się stref beztlenowych w niektórych rejonach jeziora. Obecnie, w wyniku poprawy jakości wody w jeziorze, zakwity planktonu są nieco rzadsze i trwają krócej.

Jakość wody i technologia oczyszczania

Charakterystyczne jest znaczne zanieczyszczenie ujmowanej wody związkami organicznymi (tab. 1). Zawartość ogólnego węgla organicznego wynosiła 8÷10 gC/m^3. Z przebiegu zależności na rysunku 1 widać, że zawartość

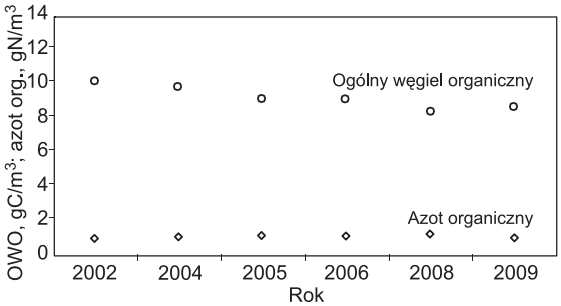
Dr inż. K. Wilmański: Aqua Konsulting, ul. Wysłouchów 44/71, 30–611 Kraków, *kwilma@o2.pl*
Inż. M. Trzebiatowski: Zakład Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o., ul. M. Golisza 10, 71–682 Szczecin

Tabela 1. Jakość wody surowej i oczyszczonej podczas badań pilotowych w latach 2008–2009 (wartości średnie)
Table 1. Quality of raw and treated water, determined during pilot plant studies in the time span of 2008–2009 (mean values)

Wskaźnik, jednostka	Woda surowa	Woda oczyszczona*
Temperatura, °C	6,1	6,4
Azot amonowy, gNH_3/m^3	0,11	0,06
Barwa, gPt/m^3	12,1	1,6
Mętność, NTU	1,4	0,23
pH	7,96	7,69
Glin, gAl/m^3	0,01	0,04
Utlenialność, gO_2/m^3	6,18	2,98
ChZT, gO_2/m^3	21,4	11,74
Absorbancja w $UV_{254\,nm}^{1\,m}$	17,26	5,05
OWO, gC/m^3	8,31	4,33

*Dawka koagulantu 7,7 gAl/m^3, dawka węgla aktywnego 6,6 g/m^3

OWO uległa nieznacznemu zmniejszeniu, jednocześnie jego większość występowała w postaci rozpuszczonych związków organicznych (RWO). Uwagę zwraca duży stosunek stężenia azotu organicznego do OWO, który w ujmowanej wodzie wynosił 1:10÷1:4, co oznacza, że znaczna część zawartych w wodzie związków organicznych ma charakter amin i aminokwasów.



Rys. 1. Średnia zawartość ogólnego węgla organicznego i azotu organicznego w wodzie ujmowanej z jeziora Miedwie
Fig. 1. TOC and organic nitrogen content in the water taken in from Lake Miedwie (average values)

Związki humusowe stanowią niewielką grupę zanieczyszczeń organicznych wody, o czym świadczy stosunkowo mała intensywność barwy i niewielka wartość absorbancji w nadfiolecie. Największy udział zanieczyszczeń wody stanowią słabo rozkładalne biologicznie lub całkowicie nierozkładalne organiczne składniki ścieków, a równie

znaczącą grupą substancji organicznych w wodzie są produkty rozkładu osadów dennych stanowiących głównie obumarły plankton. Wskaźnikiem tych grup zanieczyszczeń jest ChZT, którego wartość była znaczna (20÷25 gO_2/m^3), przy małym BZT_5 (1,5÷2,5 gO_2/m^3).

Woda powierzchniowa ujmowana z jeziora Miedwie jest oczyszczana w bardzo rozbudowanym układzie technologicznym, modernizowanym w ciągu 30 lat pracy stacji. Cały system poboru, oczyszczania i dystrybucji wody składa się z następujących elementów:

– czerpnia wody z jeziora Miedwie usytuowana na jego zachodnim brzegu, przy północnej granicy wsi Żelewo, 255 m od linii brzegowej na głębokości 16÷18 m (ok. 6 m nad dnem),

– pompownia pierwszego stopnia,

– ozonowanie wstępne dawką 1,0÷2,5 gO_3/m^3,

– koagulacja chlorkiem poliglinu (PAX-XL1905) dawką 80÷140 g/m^3, wspomagana polielektrolitem (mieszacze mechaniczne, labiryntowe mieszacze wolne, 6 osadników poziomych),

– filtracja pospieszna przez złoża antracytowo-piaskowe,

– ozonowanie pośrednie,

– adsorpcja w filtrach z granulowanym węglem aktywnym WG-12,

– dezynfekcja dwutlenkiem chloru.

Koagulacja ma na celu usunięcie zawiesin i przede wszystkim zmniejszenie zawartości substancji organicznych w wodzie. Z uwagi na niewielką mętność ujmowanej wody w procesie koagulacji ma miejsce przede wszystkim adsorpcja rozpuszczonych w wodzie zanieczyszczeń organicznych na kłaczkach wodorotlenku glinu wytworzonych w wyniku hydrolizy koagulantu. Większość substancji organicznych zawartych w ujmowanej wodzie wykazuje ograniczoną podatność na adsorpcję. Jest to spowodowane obecnością atomów azotu i tlenu w cząsteczkach, które wpływają na ich duży moment dipolowy. Dlatego skuteczność koagulacji związkami glinu była niezadowalająca. W celu poprawy skuteczności oczyszczania wody konieczne było zastosowanie optymalnego koagulantu oraz użycie pylistego węgla aktywnego.

Cel i zakres badań

W 2008 r. podjęto modernizację układu do koagulacji, której głównym celem było poprawienie skuteczności usuwania z wody substancji organicznych oraz usprawnienie klarowania wody w osadnikach. W ramach modernizacji zakładu oczyszczania wody Miedwie wykonano badania pilotowe, które miały na celu dobór najkorzystniejszych reagentów oraz optymalizację parametrów operacyjnych tego procesu. W niniejszej pracy przedstawiono najważniejsze wyniki badań procesów koagulacji i sorpcji na pylistym węglu aktywnym w skali pilotowej, które dotyczyły przede wszystkim usuwania substancji organicznych z wody.

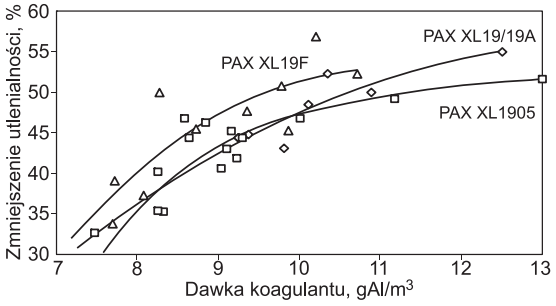
Do stacji dopływała woda surowa ujmowana przez zakład oczyszczania wody Miedwie. Stacja pilotowa była wyposażona w układ ozonowania wstępnego, komorę mieszania mechanicznego, komorę labiryntową do II stopnia mieszania wody, osadnik poziomy wyposażony we wkładkę lamela, filtr pospieszny ze złożem antracytowo-piaskowym płukanym powietrzem i wodą oraz układy przygotowania i dawkowania koagulantu, polielektrolitu i pylistego węgla aktywnego. Układ stacji pilotowej odzwierciedlał obiekty zakładu oczyszczania wody Miedwie z uwzględnieniem planowanych korekt.

Dyskusja wyników

Podczas badań przetestowano pięć koagulantów glinowych oraz dziesięć typów pylistych węgli aktywnych o wysokiej zdolności adsorpcyjnej. Badania wstępne wykazały, że wpływ pH wody na przebieg koagulacji jest ograniczony. Zakwaszenie wody do pH=6,5÷7,0 dało poprawę skuteczności usuwania substancji organicznych z wody o kilka (kilkanaście) procent. Analiza kosztów związanych z zakwaszaniem wody i jej dalszą neutralizacją wykazała, że proces ten jest nieopłacalny ekonomicznie. Przyjęto, że usuwanie substancji organicznych będzie następowało podczas koagulacji przy naturalnym pH wody, a środkiem wspomagającym ten proces będzie pylisty węgiel aktywny.

Początkowo badania skupiono na doborze optymalnego koagulantu oraz ustaleniu jego dawki. Koagulanty glinowe (chlorki poliglinu) były zdecydowanie skuteczniejsze w oczyszczaniu wody z jeziora Miedwie niż koagulanty żelazowe. Ponadto, ze względu na małą mętność wody surowej i brak zarodków do tworzenia kłaczków, najkorzystniejsze było stosowanie koagulantów o dużej zasadowości, częściowo zhydrolizowanych. Takie koagulanty szybko hydrolizują w wodzie, a kłaczki budowane są z cząstek samego wodorotlenku glinu.

W trakcie badań wytypowano trzy koagulanty – PAX XL1905, PAX XL19A i PAX XL19F. Wszystkie te reagenty charakteryzują się dużą zasadowością wynoszącą ponad 80%. Koagulanty te były testowane na stacji pilotowej wiosną, latem i jesienią 2008 r. Dawki koagulantów zmieniano w granicach 7,5÷13 gAl/m^3. Ze względu na różną zawartość glinu w koagulantach, stosowane dawki przeliczono na ilość wprowadzanego czystego glinu. Na rysunku 2 przedstawiono skuteczność zmniejszania utlenialności wody podczas koagulacji. Ustalono, że przebieg skuteczności usuwania substancji organicznych z wody (mierzonych jej utlenialnością) miał charakter nieliniowy. Przy dawkach powyżej 10 gAl/m^3 skuteczność ta praktycznie nie ulegała zmianie. Była to maksymalna dawka, przy której uzyskano skuteczne usunięcie zanieczyszczeń organicznych z wody. Dalsze zwiększanie dawek koagulantów nie miało uzasadnienia ekonomicznego.



Rys. 2. Wpływ dawek koagulantów na skuteczność zmniejszania utlenialności wody

Fig. 2. Effect of coagulant doses on the extent of COD removal

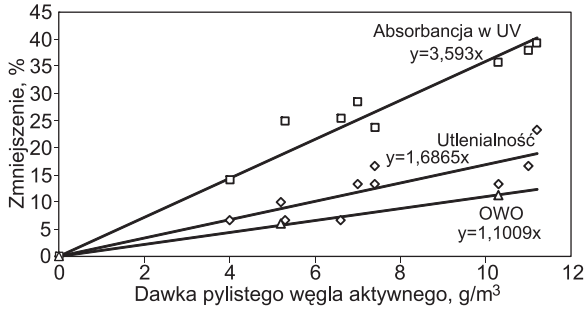
Spośród trzech wybranych koagulantów największą skuteczność usuwania substancji organicznych miał PAX XL19F. Do uzyskania 50% zmniejszenia utlenialności wody dawka tego koagulantu była mniejsza o około 10% od dawki PAX XL19A oraz o 15% od dawki PAX XL1905. Jednakże cena koagulantu PAX XL19F (odniesiona do czystego glinu) jest wyższa od ceny pozostałych reagentów o 33%. Dlatego nie został on wybrany do oczyszczania wody w zakładzie Miedwie. Wytypowano tańszy koagulant PAX XL1905, który jest już od kilku lat stosowany

w tym zakładzie. Przyjęto, że wymagana wartość utlenialności wody po koagulacji i filtracji powinna być nie większa niż 3 gO_2/m^3. Przy tej utlenialności wody zawartość OWO nie przekracza 5 gC/m^3. Średnia utlenialność wody surowej wynosi 6,2 gO_2/m^3, a maksymalna wartość przekracza 7 gO_2/m^3. Aby osiągnąć wymaganą utlenialność wody oczyszczonej, konieczne było uzyskanie skuteczności koagulacji powyżej 50%. Przy zastosowaniu samego koagulantu uzyskanie tego wyniku było często nieosiągalne, dlatego w procesie oczyszczania wody zastosowano dodatkowo pylisty węgiel aktywny.

Testowane pyliste węgle aktywne charakteryzowały się różnymi właściwościami. W wyniku wykonanych testów wybrano dwa węgle o dużej zdolności sorpcyjnej, których liczba jodowa wynosiła 1000÷1100 mg/g, a liczba metylenowa 200÷220 mg/g. Węgle aktywne dawkowano do wody w postaci wodnej zawiesiny. W trakcie badań wprowadzono węgiel pylisty w dwóch punktach układu oczyszczania – przed koagulacją oraz między osadnikiem i filtrem pospiesznym. Uzyskane wyniki potwierdziły, że skuteczność usuwania substancji organicznych z wody była znacznie większa w przypadku dawkowania węgla aktywnego do wody przed filtrem pospiesznym w porównaniu z wersją tradycyjną, tj. dawkowaniem węgla przed koagulacją [2–5]. W obu seriach badań zastosowano takie same dawki koagulantu i węgla aktywnego. Zmiana miejsca dawkowania węgla aktywnego spowodowała poprawę skuteczności zmniejszenia utlenialności wody z 42% do 50%, a absorbancji w nadfiolecie z 55% do 64%.

Punkt dawkowania węgla aktywnego ma istotne znaczenie w procesie usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w zakładzie Miedwie. Jak wcześniej ustalono, substancje organiczne zawarte w ujmowanej wodzie mają małą i średnią zdolność do adsorpcji na powierzchni fazy stałej. W przypadku równoczesnego dawkowania do wody koagulantu i węgla aktywnego następuje szyba adsorpcja łatwo usuwanych związków organicznych na węglu aktywnym. Po zakończeniu hydrolizy koagulantu i wytworzeniu zawiesin niewielka część pozostałych zanieczyszczeń jest usuwana na kłaczkach pokoagulacyjnych. W efekcie słabo adsorbowane substancje organiczne nie są skutecznie usuwane z wody. W warunkach, kiedy na początku procesu oczyszczania do wody wprowadzany jest sam koagulant, na kłaczkach pokoagulacyjnych usuwane są zanieczyszczenia łatwo adsorbowane. Po usunięciu z wody zawiesin dawkowany jest węgiel aktywny, na którego powierzchni zatrzymywane są zanieczyszczenia o małej podatności na adsorpcję. W efekcie sumaryczna skuteczność oczyszczania była najbardziej korzystna z punktu widzenia usuwania substancji organicznych z wody. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ węgla aktywnego dawkowanego przed filtrem na stopień zmniejszenia utlenialności wody, absorbancji w nadfiolecie i zawartości OWO w wodzie. Najtrudniej usuwany był OWO, natomiast zanieczyszczenia wielkocząsteczkowe oznaczane przy pomocy absorbancji w nadfiolecie adsorbowane były stosunkowo łatwo.

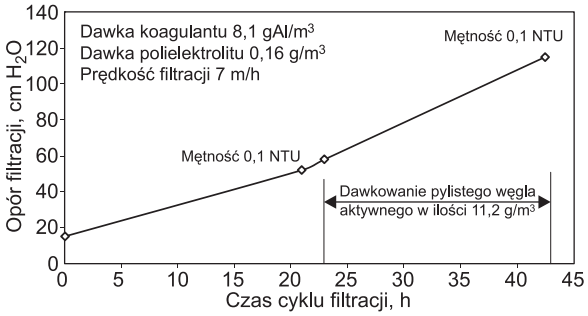
Oczekiwane wartości wskaźników jakości wody (utlenialność poniżej 3 gO_2/m^3 i OWO poniżej 5 gC/m^3) uzyskiwano zwykle przy zastosowaniu optymalnej dawki koagulantu i węgla aktywnego w ilościach 5÷8 g/m^3. Dawkowanie pylistego węgla aktywnego do wody przed filtrami pospiesznymi wiązało się z niebezpieczeństwem przebicia złoża filtracyjnego. W trakcie badań przebicie takie występowało zwykle po około 24 h trwania cyklu filtracyjnego. Jedną z przyczyn tak małej pojemności złoża



Rys. 3. Wpływ węgla aktywnego dawkowanego przed filtrem na jakość wody

Fig. 3. Effect of the active carbon dose applied before the filter on the quality of the water

filtracyjnego na zawiesiny była jego niewielka wysokość. Filtry pospieszne zasypane były piaskiem o granulacji 0,8÷1,4 mm na wysokość 60 cm i antracytem o granulacji 1,4÷2,5 mm na wysokość 40 cm. W celu poprawienia warunków pracy filtrów zalecono dosypanie 10 cm warstwy piasku o granulacji 0,71÷1,0 mm. Konstrukcja komór filtracyjnych uniemożliwia obecnie zastosowanie wyższej warstwy złoża filtracyjnego. Uzupełnienie warstwy złoża filtru doświadczalnego piaskiem nieznacznie poprawiło skuteczność jego pracy. Jednakże czas trwania cyklu filtracyjnego był nadal niezadowalający, wynosił około 30 h. Dlatego zastosowano nowy tryb pracy filtrów, który polegał na tym, iż do filtru po płukaniu złoża przez kilkanaście do dwudziestu godzin doprowadzano wodę bez dodatku węgla aktywnego. W tym czasie następowało „uszczelnienie" złoża zawiesinami pokoagulacyjnymi. Kiedy opór filtracji wzrósł do około 50 cm H_2O (5 kPa) rozpoczęto dawkowanie węgla aktywnego w ilości 10÷12 g/m^3. Następnie filtr pracował do osiągnięcia oporu 120÷160 cm H_2O. Sumaryczny czas trwania cyklu filtracyjnego w tym trybie pracy wynosił 48÷72 h. W tych warunkach nie następowało przebicie złoża filtracyjnego. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowy przebieg zmian oporu filtracji uzyskany na filtrze doświadczalnym eksploatowanym w opisanym trybie pracy. Mętność wody odpływającej z filtru wynosiła przez cały czas trwania cyklu 0,1 NTU.



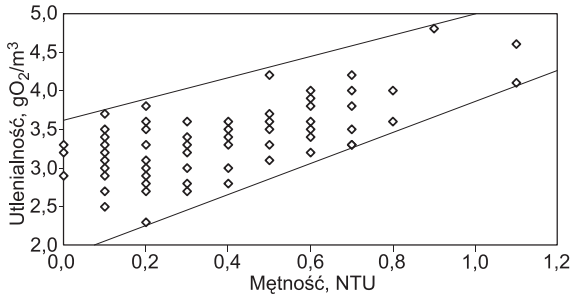
Rys. 4. Zmiana oporu filtracji w cyklu filtracyjnym w warunkach dawkowania pylistego węgla aktywnego

Fig. 4. Variations in head loss during filtration cycle involving dosage of powdered active carbon

Na podstawie uzyskanych wyników zalecono wprowadzenie tego trybu pracy filtrów technicznych po modernizacji zakładu, przy czym połowa filtrów będzie pracowała w trybie „uszczelniania" złoża, a pozostałe filtry będą w tym czasie zasilane wodą z węglem aktywnym. Po osiągnięciu maksymalnego oporu filtracji, złoża filtrów zasilanych wodą z węglem zostaną wypłukane, a na filtry „uszczelnione" będzie dawkowany węgiel aktywny. Dawka węgla wprowadzanego na filtry będzie taka, aby woda

zmieszana z obu ciągów filtrów spełniała wymagania jakościowe. Dawkowanie węgla w ilości powyżej 10 g/m^3 nie powinno spowodować nadmiernego wzrostu oporu filtracji, co zapewnia warstwa antracytu w filtrach. Jak pokazano na rysunku 4, przyrost oporu filtracji w warunkach dawkowania węgla aktywnego wynosił około 3 cmH_2O/h.

Duże znaczenie w usuwaniu substancji organicznych z wody miała mętność wody przefiltrowanej. Drobne zawiesiny pozostałe w wodzie po filtracji zawierały zanieczyszczenia organiczne zaadsorbowane na powierzchni. Na rysunku 5 pokazano wpływ mętności wody przefiltrowanej na jej utlenialność.



Rys. 5. Wpływ mętności wody po filtrze pospiesznym na jej utlenialność

Fig. 5. Effect of water turbidity after filtration on the COD value

Stwierdzono, że zależność ta w przypadku wody w zakładzie Miedwie była bardzo istotna. Przy mętności wody powyżej 0,5 NTU jej utlenialność wynosiła nie mniej niż 3 gO_2/m^3, nawet przy zastosowaniu dużych dawek reagentów w procesie koagulacji. Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że dodatkowym kryterium pracy filtrów pospiesznych powinna być mętność wody. W warunkach, kiedy jej wartość wzrośnie powyżej 0,5 NTU, złoże filtru powinno być płukane. W celu zapewnienia bieżącej kontroli jakości wody mętność w odpływie z filtrów będzie kontrolowana w sposób ciągły. Aby sprawdzić skuteczność proponowanej modernizacji technologii oczyszczania wody przeprowadzono próbę z pylistym węglem aktywnym w skali technicznej. Zawiesinę węgla aktywnego dawkowano do wody kierowanej na jeden z filtrów pospiesznych. Przy średniej prędkości filtracji 5 m/h i dawce węgla aktywnego 10 g/m^3 uzyskano 48-godz. cykl filtracyjny. W tym czasie mętność oczyszczonej wody wynosiła 0,05÷0,4 NTU. Utlenialność wody została zmniejszona o około 0,3 gO_2/m^3 w porównaniu z wynikami uzyskanymi na filtrze, do którego nie podawano węgla aktywnego. Koszty reagentów stosowanych w procesie oczyszczania wody w zmodernizowanym zakładzie Miedwie wyniosą 0,17÷0,20 zł/m^3.

Wnioski

♦ W procesie oczyszczania wody powierzchniowej o dużej zawartości rozpuszczonych substancji organicznych stosowanie procesu tzw. głębokiej koagulacji może być niewystarczające. Wówczas oczyszczanie wody może być wspomagane sorpcją na pylistym węglu aktywnym.

♦ Korzystne jest rozdzielenie procesów koagulacji i sorpcji na węglu aktywnym, przy czym adsorbent może być wprowadzony do wody po osadniku, przed filtrami pospiesznymi.

♦ W celu uniknięcia szybkiego przebicia złoża filtrów zawiesinami węgla aktywnego dawkowanego do wody można zastosować tryb pracy polegający na wstępnym „uszczelnieniu" złoża zawiesinami pokoagulacyjnymi przez około 20 h po płukaniu, po czym rozpocząć dawkowanie węgla aktywnego.

♦ Skuteczne usuwanie substancji organicznych z wody powierzchniowej poprzez głęboką koagulację i zastosowanie pylistego węgla aktywnego może być osiągane przy stosunkowo niskich nakładach na reagenty stosowane w tych procesach.

LITERATURA

1. M. TRZEBIATOWSKI: Materiały informacyjne IV Zjazdu Projektu „Europejska Sieć Jezior Nizinnych", Szczecin 2009 (praca niepublikowana).
2. K. WILMAŃSKI: Usuwanie substancji organicznych z wód podziemnych na pylistym węglu aktywnym. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 3, ss. 13–16.
3. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych z wody w procesie koagulacji objętościowej. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 3, ss. 9–13.
4. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Mathematical model of PAC-adsorption and its application in water technology. *Env. Prot. Engng.* 2008, Vol. 34, No. 2, pp. 5–14.
5. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Wykorzystanie adsorpcji na pylistym węglu aktywnym do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 2, ss. 61–66.

Wilmanski, K., Trzebiatowski, M. Organic Matter Removal from Surface Water by Coagulation and Sorption onto Powdered Active Carbon. *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 4, pp. 39–42.

Summary: Pilot plant studies were conducted into organic matter removal from the water taken in from Lake Miedwie. In the course of the studies several types of aluminum coagulants (PAX) and different kinds of powdered active carbons of high adsorptive capacity were tested. The results obtained have demonstrated that the highest removal efficiencies are obtained when the processes of coagulation and active carbon adsorption are performed separately. Another finding produced by the study is that the water should be dosed with powdered active carbon after passage through the settling tank and before being sent to the anthracite-sand filter. New operating parameters were determined for filter cycles involving dosage of powdered active carbon. In order to avoid a breakthrough of the filter bed by the active carbon suspensions being added to the water, use was made of filter cycles which involved an approx. 20-hour 'preliminary packing' of the filter bed with solids from the coagulation process after backwash, followed by treating the water with appropriate powdered active carbon doses. Upon optimization of the reagent doses for the coagulation and adsorption processes, the required efficiency of organic matter removal from the lake water was attained. The study has shown that an efficient organic matter removal from surface water by deep coagulation and powdered active carbon adsorption can be achieved at a relatively low cost of the reagents used in the two processes.

Keywords: Surface water, organic matter, water treatment, coagulation, adsorption, powdered active carbon.