

dr inż. Izabela ZIMOCH^{1,2}
inż. Barbara KOTLARCZYK²,
mgr inż. Katarzyna NADOLSKA²

¹ Politechnika Śląska,
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18

² Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów S.A.
40-026 Katowice, ul. Wojewódzka 19

DOŚWIADCZENIA LABORATORYJNE W ZASTOSOWANIU KOAGULANTÓW WSTĘPNIE ZHYDROLIZOWANYCH Z RODZINY PAX W SUW CZANIEC

Wstęp

Polskie przepisy określające jakość wody przeznaczonej do spożycia (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007r. Dz.U. nr 61, poz. 417) zaostrzają poziom dopuszczalnych wartości parametrów jakości wody, co powoduje konieczność zwiększenia skuteczności oczyszczania wody ujmowanej przez stacje wodociągowe. W przypadku oczyszczania wód powierzchniowych wiąże się to często z modernizacją stacji i wprowadzeniem nowych reagentów do koagulacji wody.

Proces koagulacji na filtrach kontaktowych jest skutecznym i efektywnym procesem uzdatniania wody pozwalającym, na usunięcie podstawowych zanieczyszczeń z wody do poziomu wymaganego przez obowiązujące przepisy. Ma on szerokie zastosowanie w przypadku źródeł wody charakteryzujących się stabilnymi parametrami jakości. Natomiast do wad filtrów kontaktowych należy zaliczyć ograniczoną zdolność przyjęcia ładunku zawiesin, co wiąże się z koniecznością skrócenia filtrocyklu i co za tym idzie wzrostem ilości wody przeznaczonej do płukania złożeń, co przekłada się na zwiększenie kosztów produkcji 1m³ wody.

Wzrost efektywności filtracji kontaktowej można osiągnąć przez zmianę klasycznych koagulantów na takie, których mechanizm działania jest bardziej dopasowany do prowadzenia tzw. koagulacji w złożu. Dzięki temu możliwe jest zmniejszenie obciążenia złożeń ładunkiem zawiesiny oraz lepsze wykorzystanie pojemności czynnej złoża. Reagentami, których mechanizm koagulacji jest odpowiedni do przebiegu koagulacji w złożu są koagulanty wstępnie zhydrolizowane, o wysokiej zasadowości. Ich zastosowanie w miejsce typowych

tw. koagulantów hydrolizujących jak np. siarczan glinu, pozwala na obniżenie dawek reagenta, uniezależnienie przebiegu koagulacji od czynników zewnętrznych (pH, temperatura) oraz zwiększa stabilność wody [1, 4].

W referacie przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych z zastosowaniem koagulantów z grupy PAX (PAX XL 19F, PAX XL 1905, PAX XL 69, PAX XL 60) przeprowadzonych w laboratorium SUW Czaniec w okresie od stycznia do września 2007r, w jednakowych warunkach temperatury oraz przy takiej samej mętności i barwie wody surowej, jak również przy jednakowych parametrach technologicznych procesu koagulacji i sedymentacji. W ocenie efektywności procesu zwracano szczególną uwagę na stopień redukcji takich parametrów jak: mętności, barwy, pH, glinu i przewodności. Istotnym parametrem w ocenie prób doświadczalnych było oznaczenie UV przy długości fali 254 nm i 272 nm, co pozwoliło na analizę zmian ilości związków organicznych, pozostałych po procesach z zastosowaniem różnych koagulantów.

Metodyka badań

Testy koagulacji przeprowadzono w zlewkach o pojemności 1 dm³ (napęlnionych wodą surową), do których dodawano odpowiednie dawki koagulantów, poddawano najpierw szybkemu (200 obrotów/30 sekund) a następnie wolnemu (60 obrotów/15 min) mieszaniu. Przyjęto w testach laboratoryjnych czas sedymentacji zawiesiny 30 min. Po zakończeniu sedymentacji przesączano próby przez sącze półtwardy Macherey-Nagel i następnie wykonano podstawowe analizy: mętności, barwy, pH, stężenia glinu i przewodności oraz UV.

Wszystkie analizy wykonywano według normowych procedur, przy użyciu aparatury:

- mętność – mętnościomierz Nephla firmy Dr Lange o zakresie 0,001 – 1000 NTU zgodnie z normą PN-EN ISO 7027 (V 2003);
- pH – wielofunkcyjny przyrząd komputerowy CX – 731 firmy Elmetron o zakresie pH 0 – 14 z rozdzielczością 0,001 wg normy PN-90 C-04540/01;
- przewodność - wielofunkcyjny przyrząd komputerowy CX – 731 firmy Elmetron elektrodą typu EPS-2 ZE o stałej czujnika C= 0,487 cm⁻¹ wg normy PN EN 27888/1999;
- barwa – wizualnie na wzorach zgodnie z normą PN-EN ISO 7887;
- UV – spektrofotometr DR 5000 firmy Hach Lange przy długościach fali 254 i 272 nm;
- glin - spektrofotometr DR 5000 firmy Hach Lange procedura badawcza wg normy PN-92 C-04605/02.

Charakterystyka zastosowanych koagulantów w testach laboratoryjnych

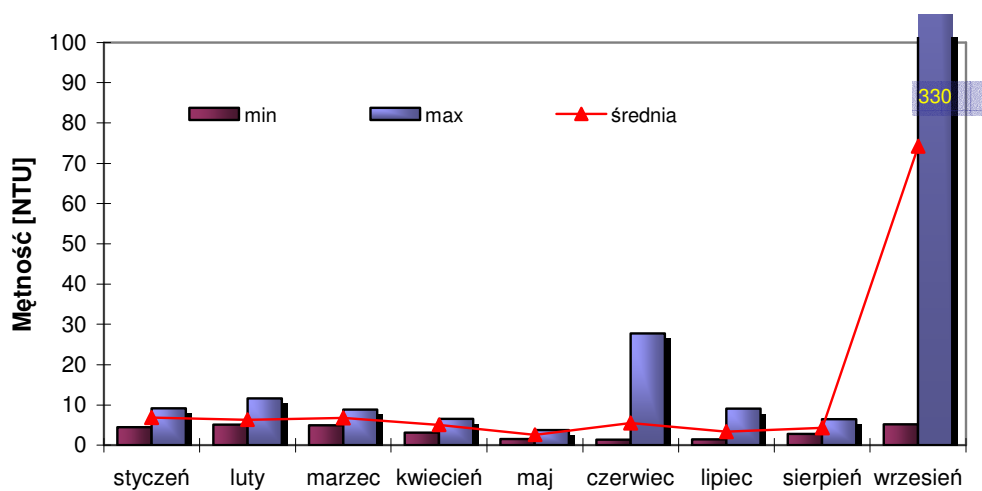
Badania przeprowadzono z wykorzystaniem pięciu rodzajów koagulantów: czterech z grupy reagentów PAX oraz siarczan glinu, przy uwzględnieniu serii badawczych o różnych dawkach reagentów. Badania obejmowały łącznie jedenaście serii testów laboratoryjnych. Podstawowe informacje techniczne dotyczące reagentów (wg kart charakterystyk producenta) wytypowanych do badań przedstawiono w tabeli nr 1.

Tabela 1. Własności chemiczne koagulantów (wg kart charakterystyk)

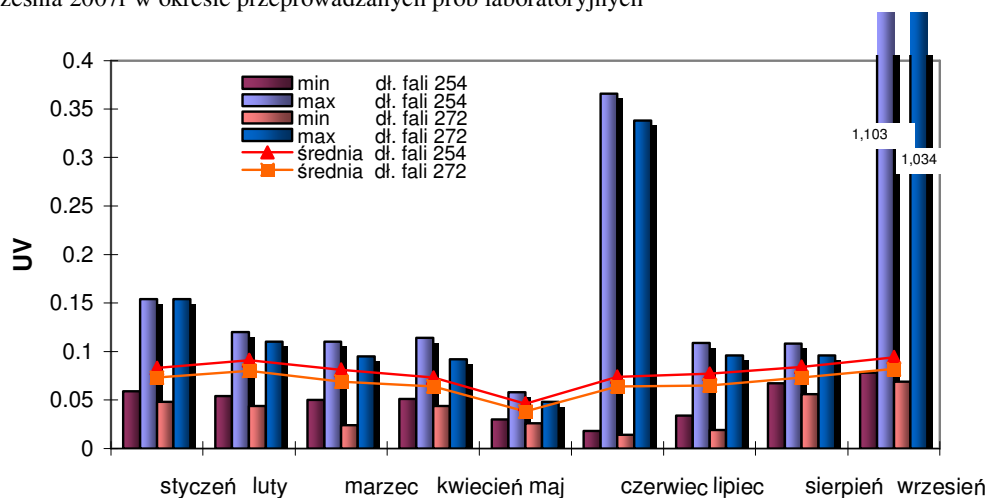
Koagulat	pH	Glin [%]	Tlenek glinu Al_2O_3 [%]	Chlorki [%]	Żelazo ogólne [%]	Zasadowość
PAX XL 19F	4,0±0,5	8,5±0,3	-	5,5±0,5	-	85±5
PAX XL 1905	3,6±0,4	6,00±0,5	-	5,0±1,0	-	85±5
PAX XL 69	2,5±0,5	6,0±0,5	-	11,0±2,0	-	60±10
PAX XL 60	1,5±0,5	7,5±0,3	-	17,0±2,0	-	40±10
Siarczan glinu	-	9,2±0,2	17,2±0,2	-	max 0,01	-

Jakość wody surowej

Woda surowa w SUW Czaniec w Kobiernicach ujmowana ze zbiornika Czaniec zaliczana jest do tzw. grupy wód górskich. Analiza parametrów wody surowej wykazuje, iż jakość wody ujmowanej do produkcji przez większą część roku jest stosunkowo dobra, zakwalifikowana do kategorii A2 [2]. Jedynie po gwałtownych opadach atmosferycznych lub topnieniu śniegu, charakterystycznych dla obszarów górskich, wzrasta wskaźnik mętności i barwy, co wymusza krótkotrwałe postoje stacji (rys.1, 2 tab.2).



Rys. 1. Zmienność mętności wody ujmowanej - wartości średnie, minimalne oraz maksymalne od stycznia do września 2007r w okresie przeprowadzanych prób laboratoryjnych



Rys. 2. Zmienność wartości UV przy długości fali λ 254 nm oraz λ 272 nm wody ujmowanej - wartości średnie, minimalne oraz maksymalne od stycznia do września 2007r w okresie przeprowadzanych prób laboratoryjnych

Tabela 2. Wybrane parametry wody surowej podczas badań (2007r)

Onaczenia	Jednostki	Wartość		
		Minimum	Średnia	Maksimum
Temperatura	°C	2,7	11,1	21
Mętność	NTU	1,5	7,1	285
Barwa	mg/dm ³ Pt	10	15	120
Odczyn pH		7,1	7,4	7,7
ChZT (KMnO ₄)	mg/dm ³ O ₂	1,8	2,7	4,1
Żelazo	mg/dm ³ Fe	0,03	0,10	0,23
Mangan	mg/dm ³ Mn	0,02	0,09	0,29

Chlorki	mg/dm ³ Cl	7	8	11
Zasadowość ogólna	mval/dm ³	1,0	1,3	2,2
Siarczany	mg/dm ³ SO ₄	7	16	27
Glin	mg/dm ³ Al	0,00	0,08	0,31
BZT5	mg/dm ³ O ₂	0,6	1,5	2,4

Analizując wyniki wody surowej można zauważyć, że nawet duże zmiany mętności i barwy nie powodują znaczącego wzrostu stężenia związków organicznych wyrażanych, jako CHZT (KMnO₄), które w okresie badań nie przekraczały wartości 5 mgO₂/dm³. Czyli w odniesieniu do zawartości związków organicznych wodę w ujęciu można zaliczyć do wysokiej jakości. Jednym z problemów eksploatacyjnych, z jakim boryka się zakład Czaniec, wynika z faktu udziału w zanieczyszczeniach organicznych niewielkiej ilości związków zaliczanych do prekursorów THM, trudno usuwalnych w obecnym układzie technologicznym uzdatniania wody. Skutkami powyższego są okresowe podwyższone wartości THM na wyjściu ze stacji do poziomu nawet 15 µg/dm³. W okresie prowadzenia badań, przy wielkości utlenialności w wodzie surowej z zakresu 1,8 – 4,1 mgO₂/dm³, woda uzdatniona na wyjściu ze stacji zawierała THM na średnim poziomie 6,6 µg/dm³, a zakres zmienności wahał się w granicach 2,4 µg/dm³– 16,8 µg/dm³ [3].

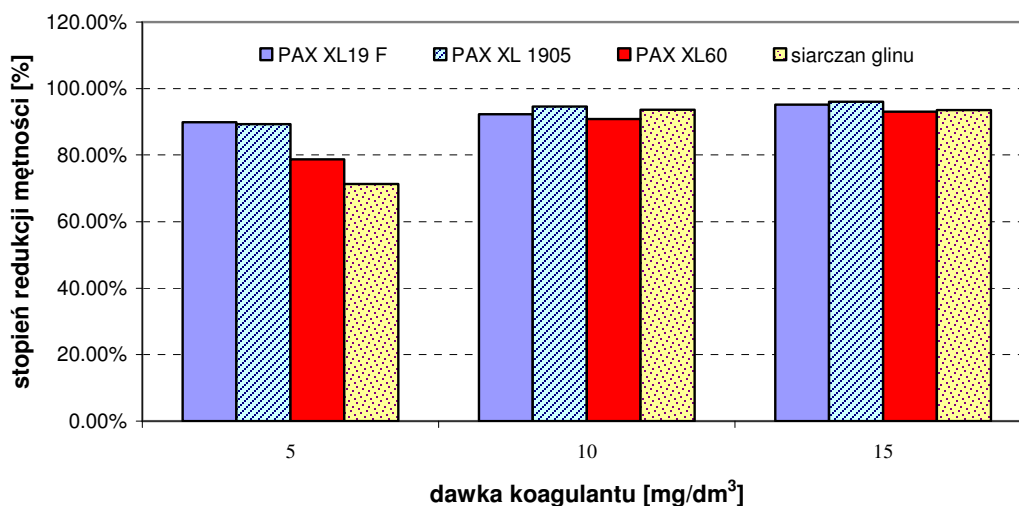
Zmienność zawartości glinu w badanej wodzie przyjmowała wartości z zakresu od wielkości 0,00 mgAl/dm³ do 0,31 mgAl/dm³, w efekcie czego woda surowa charakteryzowała się średnią wartością stężenia glinu 0,08 mgAl/dm³. Tak więc zmienność jakości surowca, w odniesieniu do stężenia glinu wymusza staranne dobranie odpowiedniej dawki koagulantu i jej bieżącą korektę, w celu związania związków glinu zawartych w wodzie jak i wprowadzonych z koagulantem na filtrach kontaktowych do wielkości nieprzekraczającej wartości NDS 0,2 mgAl/dm³ w wodzie uzdatnionej (RMZ Dz.U. 61 poz.417).

W dniu 12 września odnotowano ponadto istotny dla tego ujęcia gwałtowny wzrost mętności wody do poziomu 285 NTU, co jednocześnie skutkowało podniesionym poziomem barwy - 120 mgPt/dm³. Takie gwałtowne pogorszenia jakości surowca, wymuszają podejmowanie szybkich decyzji zmian technologicznych parametrów eksploatacji SUW Czaniec, a w skrajnych przypadkach nawet jej okresowe zamknięcie. Woda w źródle, w całym okresie badań od stycznia do lipca charakteryzowała się w większości przypadków niskim poziomem mętności – średnio 7,1 NTU oraz średnią wielkością barwy 15 mg/dm³.

Omówienie wyników badań

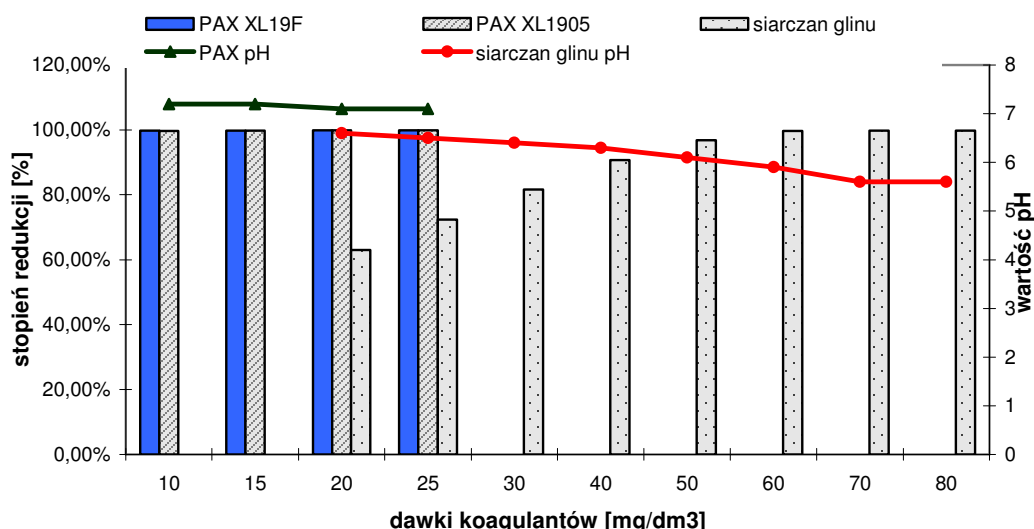
Pierwsze serie testów pozwoliły na wyłonienie do dalszych badań czterech koagulantów: 3 reagenty z grupy PAX (PAX XL19F, PAX 1905 i PAX XL60) oraz siarczan glinu, jako reagent porównawczy. Przyczyną wyeliminowania z kolejnych testów laboratoryjnych PAX - u 69 był stosunkowo niewielki stopień redukcji mętności średnio o 17% niższy w odniesieniu do stosowanego na stacji siarczanu gliny.

Badane koagulanty wykazują zmienną efektywność koagulacji w zależności od mętności wody surowej. Analizując efektywność koagulacji w przeprowadzonych kolejnych seriach badawczych, zaobserwowano, w przypadku niskich mętności wody surowej (1,44-27,8 NTU), niewielkie różnice w stopniu usunięcia mętności między wszystkimi zastosowanymi koagulantami z grupy PAX w granicach 78,7 – 96,1%, jak również dużą efektywność procesu dla siarczanu glinu - redukcja mętności 71,3% - 93,6%. Zauważono ponadto, że przy niższych dawkach, dla koagulantów z grupy PAX (5 mg/dm³) uzyskiwano większą redukcję mętności w porównaniu do siarczanu glinu, a przy dawkach z zakresu 10-15 mg/dm³ uzyskiwano bardzo zbliżone efekty technologiczne redukcji mętności (rys. 3). Powyższa seria badawcza w ocenie efektywności procesu w funkcji barwy (barwa wody surowej 8 - 40 mgPt/dm³) charakteryzowała się stopniem jej redukcji na poziomie 70,0-76,9%.



Rys.3. Wpływ dawki koagulantu na stopień redukcji mętności podczas pierwszej serii testów laboratoryjnych styczeń- czerwiec 2007 – mętność wody surowej 1,44-27,8 NTU

W przypadku dużych wartości mętności wody surowej (285 NTU) oraz wysokiej barwy 120 mgPt/dm³ różnice efektywności procesu są bardziej zauważalne (rys. 4).



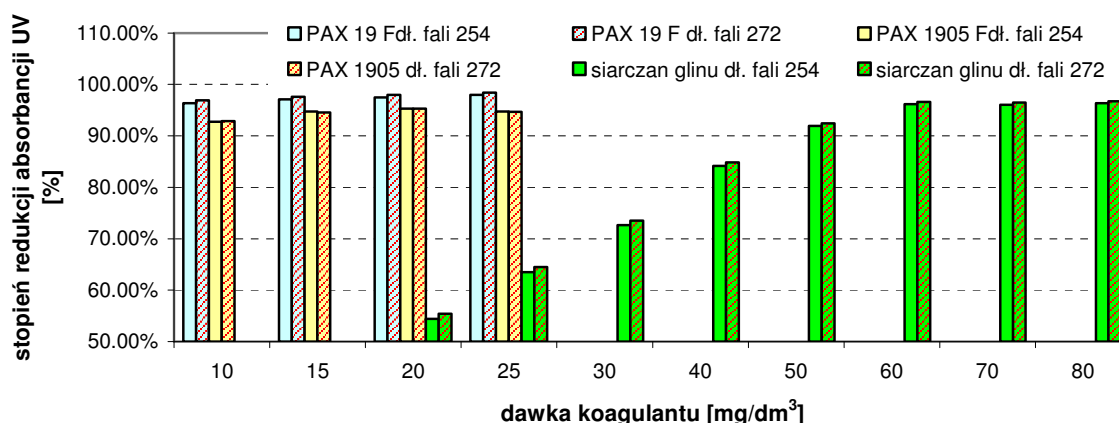
Rys.4. Wpływ dawki koagulantu na stopień redukcji mętności oraz poziom pH w czasie serii testów laboratoryjnych sierpień - wrzesień 2007 – mętność wody surowej 285NTU

Dla wody o dużej mętności koagulanty zhydrolizowane wykazują podobny stopień redukcji mętności - 99,9% oraz barwy - 97,6%, dla dawek reagentów w zakresie 10 – 25 mg/dm³, przy zachowaniu odczynu wody na poziomie wody surowej, której wartość pH wynosiła 7,1. W tym zakresie dawek siarczan glinu okazał się zupełnie nieskutecznym reagentem, bowiem uzyskany stopień redukcji mętności nie przekraczał 75%. Powyższy fakt był przyczyną zastosowania w kolejnych testach, dla wody o mętności 285NTU, wyższych dawek siarczanu glinu z zakresu 30 - 80 mg/dm³. Przeprowadzone testy pokazały, że dla dawek 30, 40 i 50 mg/dm³ siarczanu glinu, efekt technologiczny uzdatniania nie zapewnił wymaganego stopnia redukcji mętności (rys.4.), a co za tym idzie uzdatniona woda nie posiadała parametrów jakości zgodnych z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 (Dz.U. nr 61, poz. 417 Załączniki 1-4). Maksymalna wartość stopnia redukcji mętności, dla powyższych dawek siarczanu glinu wynosiła 96,8% (średnia 89,7%, zmienność 81,6% - 96,8%) co zapewniło usunięcie mętności do poziomu 8,8 NTU. Dopiero dla dawkach powyżej 60 mg/dm³ uzyskiwano zadawalającą redukcję mętności na średnim poziomie 99,1%. Jednak tak wysokie dawki, użyte w procesie koagulacji skutkowały gwałtownym obniżeniem pH poniżej 6,0 (rys.4). W powyższych seriach badawczych, w odniesieniu do barwy wody uzyskano stopień jej redukcji na średnim poziomie 88,2% (zmienność 83,3-91,7%).

W przeprowadzonych testach laboratoryjnych badano ponadto poziom UV w wodzie uzdatnionej, jako wskaźnika zawartości związków organicznych. Ocena stopnia usunięcia związków organicznych wyrażonych absorbancją w UV charakteryzował się istotnymi rozbieżnościami efektów technologicznych. Dla niskiego poziomu absorbancji w UV wody

surowej ($UV_{254nm}^{1cm} - 0,044$; $UV_{272nm}^{1cm} - 0,038$) uzyskana skuteczność oczyszczania była stosunkowo mała. Zmniejszenie absorbancji w UV_{254} wynosiło dla reagentów z grupy PAX 34-43%, oraz dla siarczanu glinu zaledwie 11,4%. Podobne wartości odnotowano w przypadku absorbancji UV_{272} (PAX 34-42%, siarczan glinu 22,7%) [3].

Natomiast dla wody o wysokiej mętności 285 NTU, charakteryzującej się podwyższoną absorbancją w UV ($UV_{254nm}^{1cm} - 1,103$; $UV_{272nm}^{1cm} - 1,034$) uzyskano zdecydowanie lepszą skuteczność oczyszczania. Zastosowanie reagentów z grupy PAX (rys. 5.) przyniosło efekty już przy niskich dawkach 10-20 mg/dm^3 dając zmniejszenie absorbancji UV_{254} w zakresie 92,8-98,0%, podczas gdy dla siarczanu glinu uzyskano porównywalny efekt technologiczny dopiero dla większych dawek 50 - 80 mg/dm^3 . Porównywalne rezultaty uzyskano przy absorbancji UV_{272} (PAX 92,8-98,5% dla dawek 10-25 mg/dm^3 , siarczan glinu 55,4-96,7%).



Rys.5. Wpływ dawki koagulantu na stopień redukcji absorbancji UV w czasie serii testów laboratoryjnych sierpień - wrzesień 2007 – mętność wody surowej 285NTU

Efektywność procesu koagulacji w testach laboratoryjnych w odniesieniu do stężenia glinu w wodzie surowej dla koagulantów wstępnie zhydrolizowanych była porównywalna. Stopień usunięcia glinu z wody, przy średniej zawartości jego w wodzie surowej na poziomie $0,14 mgAl/dm^3$ (zakres zmienności $0,08-0,26 mgAl/dm^3$) wynosił przeciętnie dla grupy reagentów PAX – 35,7%, i jego średnie stężenie kształtowało się na poziomie $0,09 mgAl/dm^3$. Natomiast średnia redukcja glinu w przypadku zastosowania siarczanu glinu wynosiła 21,4%, co pozwoliło na utrzymanie jego stężenia na średnim poziomie $0,11 mgAl/dm^3$.

Wnioski

Przeprowadzone testy laboratoryjne z zastosowaniem koagulantów z grupy PAX, pozwoliły stwierdzić, że dla wody czystej o mętności nie przekraczającej 30 NTU, efektywność technologiczna wyrażana redukcją mętności i barwy jest porównywalna w odniesieniu do

stosowanego w SUW Czaniec siarczanu glinu. Natomiast dla koagulantów wstępnie zhydrolizowanych uzyskano wyższy stopień redukcji związków organicznych wyrażanych absorbancją w UV.

W przypadku wód o dużej mętności koagulanty z grupy PAX okazały się skuteczniejsze, już przy niskich stosowanych dawkach reagentów. Dla tych wód wymaganą skuteczność technologiczną koagulacji za pomocą siarczanu glinu uzyskano dla dawek średnio dwukrotnie wyższych.

Niezbędnym wydaje się być kontynuacja badań laboratoryjnych pozwalająca na określenie skuteczności omawianych reagentów w procesie technologicznym w odniesieniu do poziomu generowanych THM na wyjściu ze stacji jak i w rozległej sieci dystrybucji. Dopiero tak pełny obraz badań pozwoli na wybór rozwiązań technologicznych przynoszących oczekiwane efekty produkcji wody o wysokiej jakości.

Literatura:

- [1] Duan J., Gregory J., *Coagulation by hydrolyzing metal salts*, Advances in Colloid and Interface Science, (2003)
- [2] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. (Dz. U. Nr 204, poz. 1728)
- [3] I. Zimoch, B. Kotlarczyk „*Doświadczenia z zastosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w SUW Czaniec jako narzędzie wytyczające kierunki modernizacji układu technologicznego*”, Ochrona Środowiska 3/2007.
- [4] M. Kłós, W. Sawiniak „*Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w modernizacji układów koagulacji kontaktowej*”. Mat. Konf. Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody, Szczyrk 2005.