

Wojciech Balcerzak, Wiesław Zymon

Wstępne ozonowanie w uzdatnianiu wód zeutrofizowanych

Skład ujmowanej wody wpływa na skuteczność procesów technologicznych i w konsekwencji na jakość wody uzdatnionej, a szczególnie na liczbę i jakość planktonu przechodzącego do sieci wodociągowej, którego obecność nie jest obojętna dla zdrowia konsumentów wody. Od 1988 r. w wodzie zbiornika zaporowego "Dobczyce" (stanowiącego główne źródło zaopatrzenia aglomeracji krakowskiej), zaczynają pojawiać się masowe zakwitów planktonu. Liczebność planktonu w trakcie zakwitów przekracza wartość 10^6 org./dm³. W roku 1991 plankton występował ciągle w ujmowanej wodzie w ilości od kilku do kilkuset tysięcy org./dm³. Biomasa planktonu wahała się w znacznych granicach, wpływając w sposób istotny na przebieg uzdatniania wody.

Na podstawie wyników badań jakości wody surowej w latach 1988+1991 (tab.1) stwierdzono, że oznaczane wskaźniki dzielą się na dwie grupy: do pierwszej grupy zaliczono wskaźniki obejmujące różne formy azotu, fosforany, detergenty, utlenialność i mętność (wartości tych wskaźników wykazują małe zróżnicowanie średnioroczne), natomiast do drugiej grupy zaliczono pH, fosfor ogólny, BZT₅ i liczbę kolonii bakterii. Przebieg zmian średnich stężeń tych wskaźników w czasie przedstawiono na rysunku 1.

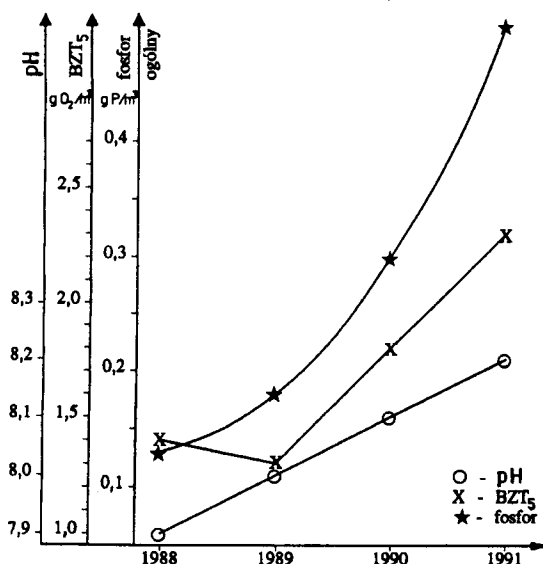
Analiza danych wskazuje, że w latach 1988+1991 następował liniowy wzrost pH wody oraz zawartości fosforu ogólnego, zaś w latach 1989+1991 nastąpił liniowy wzrost wartości BZT₅. Pozwala to na stwierdzenie, że jakość wody w zakresie wskaźników fizyczno-chemicznych jest jeszcze stosunkowo dobra, chociaż znaczny wzrost wartości średnich fosforu ogólnego, BZT₅, barwy i liczby kolonii bakterii oraz znaczna liczebność średnia różnych form planktonu wskazuje na szybkie pogarszanie się jakości ujmowanej wody w wyniku przemian zachodzących w zbiorniku dobczyckim.

Charakterystyka układu technologicznego ZUW "Raba II"

Woda z ujęcia wieżowego rurociągiem o średnicy 1.400 mm poprzez komorę rozdziału doprowadzana jest do dwóch akcelatorów. W komorze rozdziału znajduje się mieszadło mechaniczne oraz doprowadzenie chemikaliów. Woda wymieszana ze środkami chemicznymi przepływa do środka akcelatora, do tzw. komory wtórnego mieszania, w której następuje mechaniczne mieszanie wody z wytrąconym wcześniej osadem. Z komory wtórnego mieszania woda przepływa do komory sedimentacji, w której następuje oddzielenie osadu od wody. Osady na dnie akcelatora usuwane są zgarniaczem do lejów osadowych, z których odpływają do komory czerpalnej osadu i następnie tłoczone są do zagęszczaczy. Woda przepływa na pospieszne filtry piaskowe otwarte. W okresie badań pracowało osiem filtrów. Przetłoczona woda jest chlorowana chlorem gazowym i przepływa do dwóch zbiorników wody czystej, skąd poprzez pompownię główną przetłaczana jest do zbiorników pośrednich, zlokalizowanych w najwyższym miejscu trasy przesyłowej do Krakowa. Ze zbiorników woda dopływa do miasta grawitacyjnie.

Analiza pracy układu technologicznego

Ujmowana woda charakteryzuje się stosunkowo niewielką ilością substancji stałych, tzn. zawieszin i koloidów. Substancje te w przeważającym okresie mają charakter organiczny i odznaczają się dużą stabilnością układu koloidalnego (fitoplankton). Skład tych substancji jest zmienny w ciągu roku, co wpływa na podatność wody na uzdatnianie, a jednocześnie tego typu substancje trudno ulegają koagulacji i w przypadku zastosowania urządzeń z zawieszonym osadem bardzo często następuje flotacja osadu pokoagulacyjnego. Osady te są lekkie i utrzymanie ich w warstwie zawieszony jest stosunkowo trudne z technologicznego punktu widzenia. Nagromadzenie dużej ilości biomasy stymuluje procesy chemiczne i biochemiczne, w wyniku których jakość wody ulega pogorszeniu. Na skutek tych przemian może następować



Rys. 1. Przebieg zmian średnich stężeń wybranych wskaźników jakości wody

Tabela 1. Skład wody surowej

Wskaźnik	Zakres zmian	Wartość średnia		
		1988	1989	1990
Mętność, g/m ³	4-40	11	17	12
Barwa, gPt/m ³	8-25	10	15	15
pH	7,4-8,4	7,9	8,0	8,1
Amoniak, gN/m ³	0,02+0,31	0,1	0,15	0,12
Azotyny, gN/m ³	0,001+0,021	0,01	0,02	0,01
Azotany, gN/m ³	0,65+2,7	1,7	2,0	1,8
Azot org., gN/m ³	0,33+1,9	0,8	0,75	0,69
Fosforany, gPO ₄ ³⁻ /m ³	0,02+0,13	0,03	0,05	0,07
Fosfor ogólny, gP/m ³	–	0,13	0,18	0,30
Detergenty, g/m ³	0,02+0,24	0,1	0,18	0,12
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	0,5+4,0	1,4	1,3	1,8
Utleniałość, gO ₂ /m ³	1,2+4,7	3,2	3,2	3,2
Liczba kolonii bakterii mezofilnych w 1 cm ³	0+850	70	61	42

masowe obumieranie fitoplanktonu i rozwój bakterii. Do wody przedostają się więc produkty przemian biochemicznych pogarszając istotnie jej jakość.

Proces koagulacji w niedostatecznym stopniu usuwa zanieczyszczenia planktonowe, które w dużych ilościach przedostają się na filtry. W trakcie filtracji substancje te, ze względu na wysoką stabilność układów koloidowych oraz ich rozmiar, przedostają się do filtratu. W zależności od formy występowania planktonu zdaje się, że na powierzchni filtru powstaje warstwa zawieszin skra-

Tabela 2. Wyniki badań ozonowania wody – seria 1 (dawka koagulantu 20 gAl₂(SO₄)₃·18H₂O/m³; zmiana składu wody)

Wskaźnik	Woda			
	surowa	ozonowana D=1,0 gO ₃ /m ³	koagulowana	ozonowana i filtrowana
Barwa, gPt/m ³	19	13	10	8
Mętność, g/m ³	19	7	1,0	0,4
pH	8,0	8,0	7,5	7,4
ChZT, gO ₂ /m ³	7,0	4,1	6,5	4,0
Miano coli	4	>20	>20	>20
Fitoplankton	110.600	70.000	–	–

Tabela 3 Wyniki badań ozonowania wody – seria 1 (dawka koagulantu 20 gAl₂(SO₄)₃·18H₂O/m³)

Wskaźnik	Woda							
	surowa	ozonowana dawką [gO ₃ /m ³]			koagulowana i filtrowana	ozonowana, koagulowana i filtrowana		
		1,1	1,4	2,4		1,1	1,4	2,4
Barwa gPt/m ³	30	14	16	15	20	9	9	7
Mętność g/m ³	15	15	12	11	1,2	0,6	0,5	0,4
pH	7,9	7,8	7,8	7,8	7,3	7,2	7,2	7,2
ChZT gO ₂ /m ³	7,5	5,1	4,8	4,3	7,2	4,6	4,2	7,4
Miani coli	2	>20	>20	20	>20	>20	>20	>20
Fitoplankton	82.800	40.000	50.500	44.300	–	–	–	–

cająca znacznie cykl filtracyjny, co w skrajnym przypadku może uniemożliwić racjonalne prowadzenie procesu filtracji.

Jednym ze sposobów usprawnienia procesu uzdatniania takich wód jest proces wstępnego utleniania, który umożliwi ograniczenie aktywności życiowej planktonu i efektywne jego usunięcie w procesie koagulacji i filtracji. Środkiem szeroko stosowanym w tym celu jest chlor, lecz obecnie w jego miejsce wprowadza się często ozon, ze względu na możliwość powstawania w trakcie chlorowania szkodliwych dla zdrowia związków nieusuwalnych w dalszych etapach konwencjonalnego uzdatniania wody. Docelowa technologia uzdatniania wody w zakładzie "Raba II" przewidywała zastosowanie wstępnego chlorowania. Obecnie koncepcja ta została zmieniona i zamierza się wprowadzić w miejsce chloru ozon, z wykorzystaniem budowanej komory kontaktowej, przeznaczonej pierwotnie do procesu wstępnego chlorowania.

Badania technologiczne

Ze względu na fakt, że komora kontaktowa jest już w fazie budowy, przyjęto następujące warunki prowadzenia procesu:

- maksymalny czas zatrzymania wody: 0,5 h,
- robocza wysokość napełnienia komory: 6,0 m,
- ilość ozonu pozostałego po procesie: minimalna ze względu na stalową konstrukcję akcelatora,
- czas kontaktu wody z ozonem: 15 min.

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej w warunkach przepływowych. Układ doświadczalny składał się z urządzenia do przygotowania powietrza, rotametu, ozonatora, dwóch pomp perystaltycznych oraz kolumny kontaktowej z urządzeniem do wprowadzania ozonu do wody. Kolumna zasilana była przeciwprądowo, z odbiorem wody w jej dolnej części. Mieszanina powietrza i ozonu resztkowego ujmowana była w górnej części kolumny. Warunki ozonowania były następujące:

- wysokość czynna kolumny: 5,5 m,
- przepływ wody: 390 dm³/h,
- czas kontaktu (liczony na pustą kolumnę): 15 min,
- natężenie przepływu mieszaniny wodno-powietrzno-ozonowej: 80+100 dm³/h,
- objętość czynnej części kolumny: 99 dm³,
- ciśnienie na wyjściu z ozonatora: 0,05+0,50 atm,
- dawki ozonu: 1,0+2,4 gO₃/m³,
- stężenie ozonu w powietrzu: 5+10 gO₃/m³.

Wymienione warunki prowadzenia procesu zostały wymuszone przez rodzaj ozonatora zastosowanego w badaniach i ograni-

Tabela 4. Wyniki badań ozonowania wody – seria 2 (dawka koagulantu 20 gAl₂(SO₄)₃·18 H₂O/m³)

Wskaźnik	Woda									
	surowa	ozonowana dawką [gO ₃ /m ³]				koagulowana i filtrowana	ozonowana, koagulowana i filtrowana			
		1,0	1,1	1,5	2,3		1,0	1,1	1,5	2,3
Barwa gPt/m ³	20	16	14	13	13	15	10	8	8	8
Mętność g/m ³	4,5	3,0	4,0	4,0	3,0	1,0	0,6	0,8	0,6	0,7
pH	7,9	7,8	7,8	7,8	7,8	7,5	7,4	7,4	7,4	7,4
ChZT gO ₂ /m ³	7,7	7,6	6,0	6,5	4,2	7,5	7,3	5,5	7,0	4,3
Utlenialność gO ₂ /m ³	4,5	3,0	3,2	3,0	2,3	4,0	3,0	2,8	2,9	2,0
Miano coli	0,2	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20	20	>20
Fitoplankton	435.000	280.000	300.000	320.000	25.000	–	–	–	–	–

czoną możliwość przystosowania go do zmiennych warunków pracy. Ograniczenia dotyczyły w szczególności dawki ozonu. Nie istniała możliwość zwiększenia dawki ozonu bez naruszenia parametrów technologicznych narzuconych przez gabaryty budowanej komory kontaktowej. Ponieważ badania obejmowały stosunkowo krótki przedział czasu, uniemożliwiło to sprawdzenie wpływu sezonowych zmian jakości wody surowej na skuteczność procesu wstępnego ozonowania. Wykonano trzy serie badań. W wodzie surowej i po procesie uzdatniania oznaczano: mętność, barwę, pH, ChZT, miano coli i zawartość fitoplanktonu. Dodatkowo w trzeciej serii oznaczono liczbę kolonii bakterii w temperaturze 20 i 37 °C. Przeprowadzono również testowe badania nad wpływem ozonowania na procesy koagulacji z filtracją modelową poprzez sączenie wody przez średni sączonek bibułowy – seria 1 i 2. W serii 3 próby koagulowano i pozostawiono do dwugodzinnej sedymentacji. Wybrane wyniki badań zawierają tabele 2+5.

Tabela 5. Wyniki badań ozonowania wody – seria 3

Wskaźnik	Woda				
	surowa	ozonowana dawką [gO ₃ /m ³]			
		1,0	1,1	1,3	2,3
Barwa, gPt/m ³	10	8	4	5	4
Metność, g/m ³	4,0	3,5	2,5	2,5	2,2
ChZT, gO ₂ /m ³	13	10	9	8	6
Utlenialność, gO ₂ /m ³	3,1	2,8	2,5	2,3	2,1
Miano coli	0,4	20	20	20	20
Bakterie: 20 °C po 72 h	2.100	1.500	700	200	30
37 °C po 24 h	60	35	20	5	3
Fitoplankton	180.000	105.000	80.000	83.000	70.000
Fitoplankton skoagulowany dawką 10 g/m ³ +2h sedyment.	54.000	40.000	40.000	36.000	2.000

Dyskusja wyników

Ozonowanie wody niskimi dawkami pozwoliło na 20+50 % obniżenia barwy, natomiast przy dawkach wyższych uzyskano 30+60 % obniżenia barwy. Nie stwierdzono istnienia zależności pomiędzy dawką ozonu a procentowym obniżeniem barwy. Zawartość związków organicznych wyrażona przez ChZT i utlenialność spadała wraz ze wzrostem dawki ozonu. Uzyskane

obniżenie stężenia ChZT w seriach 1 i 2 było stosunkowo wysokie jak na zastosowaną dawkę czynnika utleniającego, lecz nie korelowało z ilością usuwanego fitoplanktonu, który usuwany był w 40+60 %. Np. w serii 3, uśrednionej na podstawie wyników czterech badań, zawartość fitoplanktonu obniżała się w granicach od 30 do 60 % wraz ze wzrostem dawki ozonu. Stwierdzono, że miano coli przy stosowanych dawkach ozonu było zawsze poniżej 20. W serii 3 wykonano oznaczenia liczby kolonii bakterii w temperaturze 20 °C po 72 h i w temperaturze 37 °C po 24 h. Uzyskano bardzo znaczny spadek liczby kolonii bakterii wraz ze wzrostem dawki ozonu, a przy dawce ozonu 2,3 gO₃/m³ woda uzyskała parametry wody przeznaczonej do picia w zakresie bakteriologicznym. Koagulacja wody surowej oraz filtracja modelowana na sączku bibułowym usuwała praktycznie całą mętność do poziomu około 1 g/m³, barwę o około 30 %, miano coli do wartości 20; brak było w wodzie fitoplanktonu. Wodę ozonowaną różnymi dawkami skoagulowano dawką 20 g/m³ siarczanu glinu, a następnie filtrowano przez sączonek bibułowy. W wyniku tak przeprowadzonego procesu uzdatniania uzyskano dalsze znaczne obniżenie barwy wody wynoszące 40+50 % w stosunku do wody poddanej tylko ozonowaniu wstępnemu oraz w stosunku do wody koagulowanej i filtrowanej. Mętność wody po procesie wynosiła poniżej 1 g/m³, miano coli było większe od 20, przy praktycznym braku fitoplanktonu.

Na podstawie wyników średnich z trzeciej serii, w której wodę koagulowano dawką 10 g/m³ i sedymentowano przez 2 godziny można stwierdzić, że znaczny spadek zawartości fitoplanktonu nastąpił przy najwyższej stosowanej dawce ozonu. We wszystkich seriach zawartość ozonu po procesie ozonowania była niewielka i nie przekraczała dziesiątych części grama O₃ w 1 m³ wody. Wzrost dawki ozonu nie powodował znacznego wzrostu zawartości ozonu po procesie. Przy niskich dawkach ozon pozostały występował w ilościach śladowych. Przy stężeniach wyższych zawartość ozonu po czasie 20 min nie przekraczała wartości 0,03 gO₃/m³. Proces ozonowania prowadzony był w sposób ciągły z jednoczesną flotacją fitoplanktonu, lecz bez możliwości jego odbioru. Podczas badań fitoplankton migrował wewnątrz kolumny wpływając na niejednoznaczność wartości takich wskaźników jak mętność, ChZT i utlenialność.

W procesie ozonowania w pierwszej kolejności ozon zużywany jest na utlenienie związków wywołujących barwę wody. Przyjmuje się, że dla wód o barwie około 20 gPt/m³ dawka ozonu po-

winna wynosić powyżej $3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ w celu skutecznego zniszczenia życia biologicznego. Potwierdzeniem tego faktu są wyniki w serii 3, gdzie woda posiadała wyższą jakość i uzyskano poprawne efekty pod względem usuwania barwy oraz liczby kolonii bakterii. W badaniach nie udało się uzyskać jednoznacznej korelacji pomiędzy liczebnością pozostałego planktonu a stosowaną dawką ozonu. Analiza wyników w zakresie usuwania wskaźników charakteryzujących zawartość związków organicznych wskazuje, że znaczny spadek wartości omawianych wskaźników następuje przy zastosowaniu najwyższych dawek ozonu. Zastosowanie procesu koagulacji i filtracji po ozonowaniu dało niskie efekty w zakresie usuwania substancji organicznych określanych przez ChZT i utlenialność. W procesie tym uzyskano jednocześnie znaczne usunięcie fitoplanktonu. Proces wstępnego ozonowania wraz z koagulacją i filtracją pozwolił na prawie całkowite usunięcie mętności oraz fitoplanktonu. Na podstawie badań dawkę ozonu dla średniego składu wody przyjęto na poziomie $2,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. W przypadku, gdy w wodzie wystąpią dalsze niekorzystne procesy powodujące wzrost zawartości substancji łatwo utleniających się, wywołujących barwę, a także silne zakwity wody, to dawka ta powinna wzrosnąć przynajmniej dwukrotnie.

Wytyczne technologiczne

Przeprowadzone badania wykazały, że proces wstępnego ozonowania w warunkach zakładu "Raba II" należy prowadzić dwustopniowo. W pierwszym stopniu proponuje się zastosowanie powietrza lub mieszaniny powietrzno-ozonowej z niewielką dawką ozonu. Na tym etapie należy doprowadzić do nasycenia wody tlenem i spowodować wstępną flotację łatwo flotujących części stałych (planktonu) wraz z usuwaniem powstającego kożucha. Usunięcie części planktonu w pierwszym stopniu pozwoli na zmniejszenie dawki ozonu w drugim stopniu, co będzie oznaczać obniżenie łącznej dawki ozonu.

W drugim stopniu ozonowania zostaną stworzone warunki do intensywnego prowadzenia procesu flotacji planktonu, co wymagać będzie również jego usuwania. W celu intensyfikacji procesu flotacji wskazana jest analiza możliwości poprzedzenia ozonowania procesem destabilizacji układu koloidalnego poprzez zastosowanie koagulacji. Należy przewidzieć możliwość zbierania wyflotowanego planktonu w komorze kontaktowej oraz intensyfikacji procesu sedymentacji wraz z usuwaniem i zagospodarowaniem powstałego osadu.

TECHNOLOGICAL INVESTIGATIONS OF PRE-OZONATION AS PART OF THE TREATMENT OF EUTROPHICATED WATER

The water under treatment is drawn from the dam reservoir of Dobczyce for the municipal supply system of Cracow. Water quality variations are analyzed according to the seasonal pattern. There are episodes of plankton occurrence which is a serious hindrance to the operation of the treatment plant. One of the methods for upgrading the efficiency of the treatment process in that particular case is pre-oxidation (with chlorine or ozone) which exhausts the activity of the plankton to enable its removal by

coagulation/filtration. Pilot-scale technological investigations were run to determine the utility of pre-ozonation as part of the treatment of eutrophicated water. The ozone dose required, as well as the contribution of the ozone dose to the efficiency of coagulation/filtration, was established. The potentiality for including ozonation into the technological system, which is in use now, was considered.