

Stanisław A. Rybicki

Zalety i wady chemikaliów stosowanych w oczyszczaniu wody

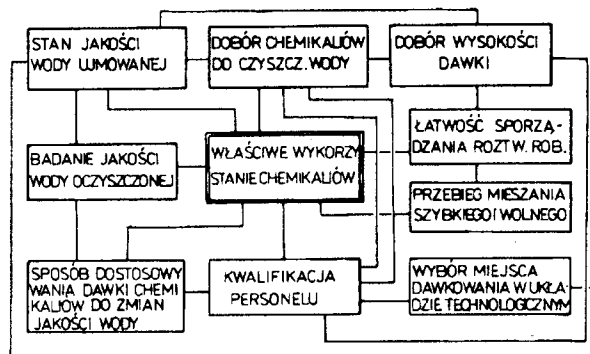
Każdym działaniem technicznym, obok efektów pożądanых, towarzyszą w różnym stopniu efekty niezamierzone. Nie są wyjątkiem procesy, w których dla poprawienia efektów oczyszczania wody dodaje się chemikalia. Rezultatem zamierzonym towarzyszą i tu skutki uboczne, często niekorzystne z różnych względów, w tym głównie zdrowotnych. Jednakże większą uwagę przywiązuje się do działań pozytywnych, które są celem dodawania chemikaliów. Następstwa niepożądane zwykle dopiero później stanowią przedmiot zainteresowań. Stwierdzenie niekorzystnego, ubocznego działania chemikaliów dodawanych do wody powoduje czasem generalny odwrót od wykorzystywania danej substancji czy też procesu do oczyszczania wody. Przykładem może tu być wstępne chlorowanie wód zawierających substancje organiczne [5]. Częściej wprowadza się jednak (w przypadku występowania negatywnych skutków ubocznych) ograniczenie zakresu stosowania chemikaliów oraz określenie uwarunkowań zmniejszających zagrożenie do wymaganego minimum.

Sprecyzowanie pożądanых zalet chemikaliów jest dość jednoznaczne. Powinny one być nieszkodliwe dla zdrowia, skuteczne, ekonomiczne, łatwe w stosowaniu (tu mieści się między innymi bezpieczna eksploatacja). Wady chemikaliów to cechy przeciwne do ich zalet. Niewątpliwie największe znaczenie ma zagrożenie dla zdrowia konsumentów wody. W tych sprawach praktycznie decydujące znaczenie mają ustalenia formalne, a mianowicie przepisy dotyczące jakości wody do picia, obowiązujące w danym państwie lub przepisy organizacji międzynarodowych, ale także sposób interpretacji tych przepisów. Wymagania dotyczące zawartości tej samej domieszki w wodzie różnią się w poszczególnych państwach czasem w sposób istotny. W jednych przepisach nie przewiduje się limitowania, zaś w innych żąda się niskiego stężenia danej substancji w wodzie [13, 19]. Znamienne jest odpowiedzialne podejście do stanu jakości wody ze strony przedstawicieli europejskich dostawców wody. Z jednej strony sugerują oni złagodzenie wymagań odnośnie wskaźników, dla których przeprowadzone badania toksykologiczne uzasadniają takie decyzje, a równocześnie proponują wprowadzenie obowiązku limitowania innych substancji, do tej pory nie ujętych w przepisach [15].

Uwarunkowania prawidłowego wykorzystania chemikaliów

Stopień oddziaływania danej substancji na przebieg procesu technologicznego, a także na jakość oczyszczanej wody, zależy

od właściwości tej substancji, a także od poprawności jej stosowania w tym procesie. Na rysunku 1 przedstawiono propozycję usystematyzowania ważniejszych czynników oddziałujących na efektywność wykorzystania określonej substancji.



Rys. 1. Schemat współzależności czynników oddziałujących na właściwe wykorzystanie chemikaliów

Ponieważ jakość wody, a szczególnie powierzchniowej, zmienia się czasem znacznie, więc i parametry procesów technologicznych oraz rodzaje i dawki chemikaliów powinny nadążać za tymi zmianami. Na ogół wymaga to zorganizowania sprawnego i szybkiego wykonywania oznaczeń analitycznych. Zależnie od rodzaju stosowanej substancji, bardziej niekorzystny może być jej nadmiar (np. koagulantu) lub też niedostateczna dawka (np. utleniacza), przy czym stopień przydatności utleniaczy zależy zarówno od charakterystyki wody jak i od miejsca ich wprowadzenia do układu technologicznego (tab.1, 2).

W niektórych przypadkach praktycznie nie jest możliwe dobranie właściwych dawek i zestawu chemikaliów bez automatycznego monitoringu jakości ujmowanej wody lub bez stosowania zbiorników wody surowej. Te ostatnie spełniają rolę wyrównawczą i są wprowadzane do praktyki wodociągowej w krajach rozwiniętych.

Tabela 1. Skuteczność utleniaczy w stosunku do określonych wskaźników jakości wody [14]

Wskaźnik	Powietrze	Cl ₂	ClO ₂	O ₃	KMnO ₄
Żelazo	++	++	++	+++	+
Mangan	0	+	++	+++	+++
Barwa	0	+	+	++	0
Zapach i smak	+	±	+	+++	0
Grupa amonowa	0	+	0	0	0
Substancje organiczne	0	+	+	+	0
Substancje redukujące	0	++	++	++	+
Podatność na rozkład biologiczny	0	-	-	++	0

Tabela 2. Wykorzystanie utleniaczy w procesach oczyszczania wody [14]

Wskaźnik	Powie- trze	Cl ₂	O ₃	ClO ₂	Chlora- miny
Wstępne utlenianie	+	(+)	+	(+)	0
Pośrednie utlenianie	+	+	+	(+)	-
Końcowe utlenianie	0	+	+	+	-
Dezynfekcja	0	+	+	+	-
Dawka bezpieczeństwa (podtrzymanie dezynfekcji)	0	+	0	+	+

++ wykorzystanie zalecane
 + wykorzystanie możliwe
 (+) wykorzystanie warunkowe
 - wykorzystanie nie zalecane
 0 brak efektu lub efekt niewielki

Kolejnym istotnym czynnikiem jest pełne wykorzystanie pozytywnych właściwości substancji chemicznych. Ważne znaczenie ma tu dobór typu urządzenia mieszającego, które powinno być dostosowane do rodzaju chemikaliów oraz do proporcji ich ilości do oczyszczanej wody w punkcie dawkowania [14]. Ważne są też wielkości dawek oraz kolejność i odstęp czasu pomiędzy wprowadzeniem do wody poszczególnych substancji. Wszystko to powinno zapewnić optymalne wykorzystanie chemikaliów.

Wiele stacji oczyszczania wody, eksploatowanych w krajach zachodnich, w trakcie prowadzenia procesu dokonuje nawet kilkakrotnej korekty pH wody dla zapewnienia optymalnych warunków działania koagulantów lub innych chemikaliów. Oprócz tego zmiana charakterystyki ujmowanej wody niemal z zasady wywołuje zmianę zestawu stosowanych chemikaliów, wielkości dawek, intensywności mieszania (szybkiego czy w komorach flokulacji) oraz innych parametrów. Każda substancja jest dokładnie dawkowana i następnie mieszana z całą ilością oczyszczanej wody. Od pewnego czasu preferuje się dla wielu chemikaliów tzw. mieszacze statyczne. Są to różnego rodzaju przegrody lub mieszadła umieszczone w odcinku przewodu prowadzącego oczyszczaną wodę. Mieszacze te charakteryzują się bardzo wysokimi gradientami prędkości ($2+5 \text{ tys. s}^{-1}$, a nawet do 30 tys. s^{-1}) oraz bardzo krótkimi czasami mieszania (ok. 0,5 s) [14,17]. Nowsze dane preferują, nawet w tradycyjnych mieszaczach zbiornikowych z mieszadłami mechanicznymi, czasy mieszania w granicach $10+30 \text{ s}$ ($G=700+1.000 \text{ s}^{-1}$), a zatem znacznie krótsze niż tradycyjnie stosowane. W mieszaczach statycznych, bez mieszadeł mechanicznych, intensywność działania zależy od natężenia przepływu wody, co jest ich istotną wadą.

Chemikalia stosowane w oczyszczaniu wody

Dodawanie różnych substancji dla uzyskania odpowiedniej jakości wody stosowane było już w Egipcie około 2000 lat p.n.e. Według Pliniusza (77 r.) w celu oczyszczenia wody dodawano do niej wapno (a ściślej biorąc kredę pochodzącą z wyspy Rodos) oraz glinę kaolinową wydobywaną na terenie obecnych Włoch. Produkcja czystego alunu (siarczanu glinu) do XV wieku prowadzona była w małych zakładach. Papież Pius II próbował w roku 1461 uzyskać monopol na produkcję tej substancji, a jego manufaktura zatrudniała 8 tys. pracowników.

Pierwszym obiektem miejskim, w którym wprowadzono koagulację był wodociąg w Bolton w Anglii, a miało to miejsce w 1881 r. Dawka siarczanu glinu wynosiła wówczas 1 i 1/2 ziarna na 1 galon imperialny, czyli około 20 g/m^3 . Nieco później, bo w 1884 r., uzyskano patent na nowy koagulant czyli chlorowane żelazo, który wykorzystywano łącznie z filtracją pospieszną do oczyszczania mętnej wody. Władze sanitarne np. niektórych

miast w Ameryce Północnej oraz osoby wpływowe (w połowie XIX w.) protestowały przeciw stosowaniu do oczyszczania wody sposobu koagulacji i filtracji pospiesznej. Pod koniec XIX wieku do koagulacji wody wykorzystywano głównie siarczan glinu, a sole żelaza stosowano w znacznie mniejszym stopniu. W roku 1898 wprowadzono łączne dawkowanie siarczanu żelaza (II) i wapna, a następnie (1912 r.) chlorowanego siarczanu żelaza (II) [18].

Pierwszy polski zakład wodociągowy, w którym przewidziano proces koagulacji wody to prawdopodobnie Wodociąg Rzeszowski (1936 r.). Na początku lat pięćdziesiątych uruchomiono w Polsce kilka stacji oczyszczania wody, w których zastosowano proces koagulacji siarczanem glinu, sedymentacji oraz filtracji pospiesznej (np. "Goczałkowice", wodociąg z Pilicy dla Łodzi, zakład "Rudawa" dla Krakowa i inne).

Rezultaty pierwszych badań naukowych dotyczących działania siarczanu glinu jako koagulantu opublikowano w roku 1885, natomiast przy opracowywaniu naukowych podstaw procesu koagulacji istotną rolę odegrały prace prof. M. Smoluchowskiego (Kraków 1917 r.). Koagulacja wody jest obecnie procesem powszechnie stosowanym na całym świecie do oczyszczania wody przy zastosowaniu różnych chemikaliów.

Siarczan glinu

Siarczan glinu to od wielu lat podstawowy środek stosowany do koagulacji domieszek wody. Wykorzystywany jest do usuwania koloidów, zawiesin (głównie nieorganicznych), niektórych związków żelaza, manganu, substancji barwnych, a także niektórych bakterii i wirusów. Przez wiele lat był on wytwarzany i dostarczany w Polsce przede wszystkim luzem, w bryłach. Obecnie jest produkowany także w postaci rozdrobnionej (w workach) oraz w postaci roztworu o stężeniu $8,0+8,5 \%$ Al_2O_3 (w cysternach). Stosowane dawki wynoszą najczęściej w granicach $10+150 \text{ g/m}^3$, licząc na uwodniony siarczan glinu.

Istotną wadą tego środka chemicznego wynika z charakteru jego reakcji chemicznych z substancjami wywołującymi naturalną zasadowość wody. Ma wtedy miejsce zakwaszenie wody, potęgowane (przy produktach technicznych) zawartością resztkowego kwasu siarkowego. Nie jest także zaletą jego stosunkowo wąski zakres pH ($6,0+7,4$) [14], przy którym przebieg procesu jest optymalny (w środowisku zasadowym występują rozpuszczalne gliny). Polskie przepisy sanitarne dotyczące jakości wody do picia ograniczają zawartość glinu do $0,3 \text{ gAl/m}^3$. Przepisy niektórych krajów stawiają bardziej rygorystyczne wymagania ($0,05+0,2 \text{ gAl/m}^3$). Siarczan glinu jest zaliczany do kosztownych chemikaliów.

Glinian sodu

Koagulant ten nie powoduje zakwaszenia wody. Może być stosowany samodzielnie lub łącznie z siarczanem glinu. W naszym kraju nie znalazł dotąd szerszego zastosowania. Jest dobrze rozpuszczalny, stosowane dawki wynoszą $5+50 \text{ g/m}^3$; dostarczany jest w postaci krystalicznej lub cieczy. Zawiera do 40% Al_2O_3 .

Polimery glinu

W postaci handlowej są to substancje ciekłe charakteryzowane wzorem ogólnym $\text{Al}_n(\text{OH})_p(\text{Cl})_q(\text{SO}_4)_r$. Podstawową jednostką polimeru jest pierścień $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$. Produkty handlowe mają różne odmiany i nazwy zależne między innymi od przeznaczenia

i producenta [14]. We Francji zastosowano również polimery, które nie zawierają siarczanów, mianowicie zasadowy polichlorek glinu (PCBA). Do jego zalet zalicza się: szybką flokulację, dobre usuwanie substancji organicznych, dawki niższe w porównaniu z siarczanem glinu, mniejsze ilości osadów; ponadto stosowanie flokulantów często okazuje się zbędne. Badania podejmowane w Polsce nad wytwarzaniem z krajowych materiałów (w części odpadowych) modyfikowanych koagulantów glinowych dały zachęcające wyniki [4].

Sołe żelaza

Substancje te od pewnego czasu przeżywają wyraźny renesans w koagulacji. Jest on powodowany różnymi czynnikami. Niektóre związki żelaza mają korzystne właściwości technologiczne, np. szeroki zakres optymalnego pH, choć dane dotyczące granic tego zakresu, podawane w literaturze, nie są w pełni zgodne (niektóre źródła podają, że dla soli Fe(III) pH powinno być większe od 5) [14]. Zaletą soli żelaza jest niewielka zależność czasu kłaczkowania (przy pH od 5,5 do 7,5) od stężenia siarczanów w koagulowanej wodzie. Prócz tego aglomeraty soli żelaza są cięższe niż soli glinu, co przyspiesza ich sedymentację. W zakresie usuwania barwy efektywność soli żelaza może być jednak w niektórych przypadkach wyraźnie mniejsza niż soli glinu. Przy oczyszczaniu niektórych wód koagulanty zawierające tylko sole Fe(II) wymagają praktycznie dawkowania wapna, co obniża wyraźnie ich efektywność. Dla rozpowszechnionych w naszym kraju koagulantów zawierających żelazo nieobojętny jest również fakt, że od pewnego czasu można nabyć jeden z koagulantów – siarczan żelaza (III) – w postaci roztworu gotowego do wykorzystania bez potrzeby jego przygotowania. Istotne znaczenie ma także fakt, że sole żelaza są na ogół tańsze od soli glinu.

Niektóre koagulanty zawierające żelazo mogą być wytwarzane w oparciu o produkty odpadowe pochodzące z różnych fabryk. Nasuwa to obawy (w sporadycznych przypadkach już potwierdzone) o stopień czystości takich chemikaliów, co może mieć decydujące znaczenie praktyczne. Odnosząc się pozytywnie do prób podjęcia produkcji nowych koagulantów w naszym kraju trudno nie podać informacji, że w niektórych krajach produkty odpadowe nie mogą stanowić surowca do wytwarzania odczynników chemicznych stosowanych do oczyszczania wody przeznaczonej do picia.

Siarczan żelaza (II) dawkowany jest w ilości od 5 do 150 g/m³ w przeliczeniu na produkt uwodniony (FeSO₄·7H₂O). Jeśli zachodzi konieczność stosowania wapna, to jego dawka wynosi około 30 % ilości uwodnionego siarczanu żelaza (II). Koagulant ten jest bardzo tanim reagentem.

W przypadku chlorowanego siarczanu żelaza (II) dawka chloru wynosząca około 12 % uwodnionego siarczanu żelaza (II) może być wprowadzana oddzielnie. W następstwie utlenienia chlorem powstaje także chlorosiarczan żelaza (III). Substancja ta jest produkowana również jako koagulant i stosowana w dawkach podobnych do chlorku żelaza (w przeliczeniu na żelazo).

Siarczan żelaza (III) dawkowany jest najczęściej w ilości od 10 do 250 g/m³ produktu handlowego w postaci Fe₂(SO₄)₃·9H₂O. W Polsce obecnie dość popularny jest produkt handlowy PIX, stanowiący około 40 % roztwór wodny siarczanu żelaza (III). Zaleca się jego dawkowanie w postaci nierozciefczonej, co stanowi może utrudnienie w matych zakładach wodociągowych.

Chlorek żelaza często bywa wykorzystywany do koagulacji domieszek wody w krajach zachodnich, gdzie jest dostarczany

w postaci roztworu zawierającego około 40 % tej substancji. Stosowane dawki do oczyszczania wody wynoszą od 5 do 150 g/m³ uwodnionego chlorku żelaza. W kraju czynione są obecnie próby uruchomienia produkcji tego koagulantu w Zakładach Chemicznych Rokita SA w Brzegu Dolnym z przeznaczeniem do oczyszczania wody.

Flokulanty

Substancje te są bardzo rozpowszechnione w wielu krajach do wspomaganie procesu koagulacji, a niektóre z nich (kationowe) do samodzielnego działania, np. przy dodatkowej koagulacji prowadzonej w filtrach pospiesznych. Obniżają one dawki koagulantu i zapewniają dobre efekty także przy niskich temperaturach wody.

Dość często stosowana jest w Polsce krzemionka aktywna należąca do grupy flokulantów nieorganicznych (kationowych). Jest stosowana w ilościach określanych zależnie od dawki koagulantu, np. przy siarczanie glinu od 5 do 10 % lub też od 0,5 do 4,0 g/m³ w przeliczeniu na SiO₂ [14]. W określonych warunkach (charakterystyka jakościowa wody, szybkość zmian tej jakości, rodzaj aktywatora) krzemionka jest efektywnym flokulantem, dodawanym zwykle z pewnym przesunięciem czasowym w stosunku do koagulantu. Przy gwałtownych zmianach jakości wody i tylko okresowym użytkowaniu krzemionka może być uciążliwa w praktyce eksploatacyjnej. Ocena oddziaływania krzemionki aktywnej na charakterystykę osadu, który opadł już na dno osadnika pokoagulacyjnego, a w szczególności problem adhezji, nie jest jeszcze jednoznacznie wyjaśniony. Jak wszystkie flokulanty, krzemionka aktywna powoduje zmniejszenie potrzebnych dawek koagulantu, a także wyraźnie zwiększa efektywność procesu koagulacji i sedymentacji przy niskich temperaturach wody.

Flokulantem organicznym pochodzenia naturalnego jest skrobia, która jak się zdaje nie znalazła szerszego zastosowania.

We Francji chętnie stosowane są flokulanty wytwarzane w oparciu o wyciąg z glonów morskich (alginy), szczególnie do wspomaganie koagulacji prowadzonej solami żelaza. Dawki alginatów wynoszą od 0,5 do 2,0 g/m³ [14].

Najczęściej stosowane są organiczne flokulanty pochodzenia syntetycznego, których liczba produktów handlowych sięga tysięcy. Przez szereg lat dominowały na rynku flokulanty zawierające poliakrylamid [7], jak się okazało niedawno, należący do substancji rakotwórczych. Zgodnie z zaleceniami Państwowego Zakładu Higieny obecnie wykorzystywanie flokulantów zawierających poliakrylamid do oczyszczania wody przeznaczonej do konsumpcji jest zakazane. Tym samym nie mogą być stosowane krajowe chemikalia zawierające poliakrylamid (Gigtar, Rokrysol).

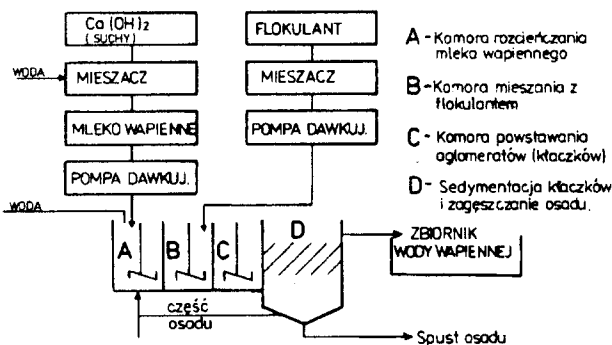
Wiele syntetycznych flokulantów organicznych stosowanych w krajach zachodnich nie zawiera poliakrylamidu (czy innych substancji szkodliwych). Ich popularność w Polsce do tej pory jest niewielka. Oznaczanie niektórych form poliakrylamidu w wodzie nie jest proste, co utrudnia kontrolę jego dawkowania.

Przyrządzanie roztworów roboczych flokulantów wymaga ścisłego przestrzegania zaleceń, a przede wszystkim szeregu warunków wytwórcy dotyczących ich stosowania. Na ogół sugeruje się wykorzystywanie mieszań o stosunkowo niewielkiej prędkości obrotowej (ok. 400 obr/min), wyklucza się też stosowanie pomp odśrodkowych do transportu rozpuszczonych flokulantów. Zwraca się także uwagę na zmniejszanie ich trwałości w miarę obniżania stężeń substancji czynnej [9].

Wapno

Niektóre substancje dodawane do wody podczas koagulacji mają szersze działanie niż klasyczne floculanty przeznaczone w zasadzie do wspomagania procesu łączkowania [7]. Np. wapno koryguje pH oczyszczanej wody do wartości optymalnej dla efektywnego działania określonego koagulantu, lecz w niektórych formach (mleko wapienne) jest także obciążnikiem. Czasem powoduje to trudności eksploatacyjne, których stopień zależy od szeregu czynników i ma różne rozmiary. Wymienić tu można zaburzenia podczas przyrządzania, transportu i dawkowania mleka wapiennego, czy też niezamierzony wzrost mętności i natężenia barwy oczyszczanej wody. Z wielu względów stężenie mleka wapiennego często musi być znacznie niższe od zalecanego (5 %). Równocześnie wapno jest najtańszym reagentem, lecz źle rozpuszcza się w wodzie.

Korekta pH wody prowadzona jest w różnych punktach procesu technologicznego, między innymi na jego końcu, np. przy wlocie do zbiorników wody czystej [3], a zatem stopień czystości wprowadzanego reagentu może być zróżnicowany, lecz niekiedy wymagania dotyczące jego czystości są bardzo wysokie. Aby zmniejszyć lub wykluczyć negatywne skutki stosowania mleka wapiennego, przy konwencjonalnych sposobach sporządzania suspensji wprowadza się szereg usprawnień, poczynając od wykorzystania surowca o wysokim stopniu czystości i takim przygotowaniu mleka wapiennego, by nie występowała w nim szybka stratyfikacja. Przyrządzanie mleka wapiennego z wapna palonego daje reagent o lepszych właściwościach niż w przypadku wodorotlenku wapnia. Znacznie wyższy stopień czystości ma woda wapienna, która jest sporządzana w klasycznych sytnikach stożkowych, a w niektórych większych stacjach oczyszczania wody w urządzeniach stanowiących odmianę akceleratorów [20]. Wodę wapienną o bardzo wysokiej czystości (możliwą do dawkowania także na końcu całego układu) zapewnia jej wytwarzanie przy użyciu floculantów. Układ urządzeń do przygotowania wody wapiennej tym sposobem w jednym z zakładów oczyszczających wodę o niskiej zasadowości przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat wysoce efektywnego urządzenia do wytwarzania wody wapiennej

Wysoka wartość pH wody wapiennej (12,6) powoduje powstawanie (w strefie A) łączków wodorotlenku magnezu, z którymi łączą się nierozpuszczone cząstki wapna. Do tej strefy doprowadza się część osadu wytrąconego w osadniku (strefa D). Osad działa tu jak masa kontaktowa, przyczyniając się do bardzo wysokiego (98 %) stopnia wykorzystania wodorotlenku wapnia. W strefie C następuje (przy pomocy umiarkowanego mieszania) wykształcenie łączków o znacznych wymiarach, które łatwo opada-

ją w strefie D. Stężenie wody wapiennej sporządzonej w opisany sposób wynosi $1,2+1,4 \text{ g Ca(OH)}_2/\text{m}^3$, jej mętność jest mniejsza niż 1 NTU, a zawartość zawiesin nie przekracza 1 g/m^3 . Czas przepływu wody przez zespół urządzeń wynosi 20 min. Przy wydajności do 80 m^3 wody wapiennej na godzinę potrzebna powierzchnia pomieszczenia wynosi 30 m^2 , tj. przeszło trzy razy mniej niż w przypadku klasycznych sytników [3].

W mniejszych zakładach, przy określonej charakterystyce wody, bardzo dobre efekty daje wykorzystanie złóż alkalicznych. Stosując np. złożę z preparowanego dolomitu, oprócz zwiększenia zasadowości osiąga się także dodatkową poprawę jakości wody [6]. Oprócz wapna do korekty pH wody stosowane są także wodorowęglany i wodorotlenek sodu. Potrzebne dawki tych reagentów są wyższe niż wapna, również ich cena jest wyższa. Natomiast ich przygotowanie jest łatwiejsze niż wapna, lecz NaOH wymaga dużej ostrożności w eksploatacji.

Do korekty pH stosowany jest w niektórych zakładach wodociagowych dwutlenek węgla dostarczany w naczyniach (butle, beczki, cysterny) pod ciśnieniem. Wprowadzanie gazu do oczyszczanej wody następuje przed mieszaczem statycznym, który zapewnia bardzo efektywne wymieszanie.

Utleniacze

Silne utleniacze wykorzystywane są do dezynfekcji wody, a także do poprawy jej smaku, zapachu, usuwania niektórych substancji oraz wspomagania innych procesów, np. koagulacji, filtracji czy sorpcji. Stosowanie tych substancji, oprócz efektów pożądanых, wywołuje nierzadko także zjawiska niekorzystne. Zagadnienia związane z tą tematyką od kilkunastu lat stanowią temat intensywnych badań naukowych i technicznych oraz licznych publikacji [1, 2, 5, 8, 12, 14]. Wiele stacji wodociagowych wykorzystuje równocześnie lub przemiennie kilka utleniaczy, zależnie od potrzeb, determinowanych przez jakość wody ujmowanej i wymagania stawiane wodzie oczyszczonej. W tabeli 3 zestawiono wartości potencjału utleniającego najczęściej stosowanych reagentów. Kinetyka procesu utleniania, np. przy pomocy chloru, nie zawsze jednak określa wielkość potencjału utleniająco-redukcyjnego. Trafny dobór rodzaju i dawki utleniacza do dezynfekcji i procesów technologicznych może być przeprowadzony w sposób doświadczalny dla konkretnej wody. Zmiany charakterystyki wody wpływają na oba czynniki.

Tabela 3. Potencjał utleniający wybranych reagentów [17]

Nazwa	Symbol	Potencjał utleniający, V
Rodnik hydroksylowy	OH^\cdot	2,80
Ozon*	O_3	2,07
Nadtlenek wodoru	H_2O_2	1,76
Jon nadmanganowy	MnO_4^-	1,68
Kwas podchlorawy*	HOCl	1,49
Chlor*	Cl_2	1,36
Brom*	Br_2	1,07
Dwutlenek chloru*	ClO_2	0,95
Tlen	O_2	0,40

* środki dezynfekujące o najwyższej jakości

Chlor i jego związki są najbardziej rozpowszechnionymi utleniaczami wykorzystywanymi najczęściej do dezynfekcji wody, między innymi ze względu na niską cenę. Dostarczane są one w postaci sprężonego gazu lub cieczy (np. podchloranu sodu). Są efektywne przy usuwaniu testowych bakterii, natomiast znacznie mniej skuteczne przy usuwaniu innych zanieczyszczeń biologicznych i organicznych wody (tab. 4). Wartości iloczynu c-t podane

w tabeli 4 na ogół zapewniają 99 % inaktywacji w temperaturze 5 °C. Wyjątek stanowią *Giardia lamblia* i *Cryptosporidium parvum*. Wartość (a) oznacza, że przy pH=6+ 9 inaktywacja wynosi 99,9 %, wartość (b) – że przy pH=7 i temperaturze 25 °C inaktywacja wynosi 99 %, zaś wartość (c) – że w tych samych warunkach inaktywacja wynosi 90 %.

Tabela 4. Wartości iloczynu c·t zapewniające inaktywację biologicznych wskaźników jakości wody [8]

Wskaźnik	Wolny chlor pH=6+ 7	Chloramina pH=8+ 9	Dwutlenek chloru pH=6+ 7	Ozon pH=6+ 7
<i>Escherichia coli</i> <i>Polio 1</i>	0,034 + 0,05 1,1 + 2,5	95 + 180 768 + 3.740	0,40 + 0,75 0,2 + 6,7	0,02 0,1 + 0,2
<i>Giardia lamblia</i> (cysty)	47 + 150	2.200 (a)	26 (a)	0,5 + 0,6
<i>Cryptosporidium</i> <i>parvum</i>	7.200 (b)	7.200 (c)	78 (c)	5 + 10 (b)
Trwałość (1 =maks.)	3	1	2	4

c – stężenie substancji, g/m³; t – czas kontaktu, min

Chlor wymaga dla uzyskania dobrego efektu bakteriobójczego określonego nadmiaru i czasu kontaktu. Ważne jest pH wody, a także jej temperatura. Eksploatacja urządzeń wykorzystujących chlor pod ciśnieniem nasuwa znane trudności, lecz pomimo to ten rodzaj urządzeń dominuje w kraju. Oprócz dezynfekcji, chlor jest wykorzystywany do wspomagania koagulantów, usuwania żelaza, manganu, obniżania barwy. Nie jest zaliczany do dezynfekantów o najwyższej trwałości.

Wady procesu chlorowania są różnorakie, zależnie od charakterystyki oczyszczanej wody. Po chlorowaniu wody zawierającej fenole powstają chlorofenole, odczuwalne już przy wielokrotnie niższych stężeniach niż fenol. W chlorowanej wodzie zawierającej amoniak powstają chloraminy o znacznie mniejszej sile bakteriobójczej niż chlor, lecz za to bardzo trwałe. Przy niskim pH może pojawiać się w wodzie trichloroazot o nieprzyjemnym zapachu. Odkrycie trihalometanów [10] uwiidocznio dalsze wady chloru dodawanego do wody zawierającej określone substancje organiczne (prekursory THM-ów) i pozostające z nimi w kontakcie przez dłuższy czas. Wśród THM-ów za najbardziej groźny (rakovotwórczy) przyjmowany jest chloroform. Nie spowodowało to np. w Stanach Zjednoczonych generalnego odwrótu od dezynfekcji wody chlorem, natomiast bardzo ograniczono jego wykorzystywanie do wstępnego utleniania. Wnikliwie analizuje się stosowane dawki dążąc do ich minimalizacji, miejsca wprowadzania chloru do wody, koryguje się pH do wartości optymalnych i ogranicza czas kontaktu z wodą. W wielu przypadkach daje to, przy zachowaniu pożądaných efektów technologicznych, zmniejszenie zawartości THM-ów i innych niekorzystnych związków do wymaganých granic [16].

Ozon pierwotnie dodawano na końcu procesu uzdatniania wody do celu usuwania bakterii, wirusów, poprawy barwy, smaku i zapachu wody. Przy takim wykorzystaniu istotną wadą ozonu jest jego nietrwałość. Postęp w zakresie badań jakości wody, zmiany charakterystyki wód ujmowanych i doświadczenia eksploatacyjne wykazały wady tego miejsca dawkowania. Przy wprowadzeniu ozonu na końcu procesu technologicznego produkty ozonowania, w tym niepożądane w wodzie przeznaczonej do picia, już nie są zatrzymywane w procesie oczyszczania. Nie są także wykorzystywane wówczas inne korzystne cechy ozonu. Od kilkunastu lat jest realizowana zasada, iż przy oczyszczaniu wód wyraźnie zanieczyszczonych po utlenianiu ozonem powinna nastąpić sorpcja, zwykle na złożach węgla aktywnego. Przy takim układzie ozon dodatkowo stymuluje biologiczną aktywność filtrów węglowych,

w których występować może nityfikacja oraz usuwanie niektórych substancji organicznych na drodze biologicznej. Ozon dawkowany jest także na początku układu oczyszczania wody i/lub w jego miejscach pośrednich. Dawka ozonu powinna być dobrana bardzo wnikliwie, gdyż zbyt małe dawki mogą powodować zwiększenie zawartości niektórych substancji, a stężenie innych (np. aldehydów) rosna wraz ze zwiększaniem dawki ozonu. Ozon nie tworzy trihalometanów. Jest produkowany z powietrza lub czystego tlenu. Jego wybór wymaga wnikliwej analizy niezawodnościowej (pewność nieprzerwanej dostawy tlenu) i ekonomicznej.

Dwutlenek chloru wykorzystywany jest w oczyszczaniu wody od pięćdziesięciu lat do jej dezynfekcji, a także do wstępnego utleniania [8]. Jest wytwarzany z chlorynu sodowego i kwasu solnego albo z chlorynu sodowego i chloru, lub też przy wykorzystaniu wszystkich trzech środków. Zależnie od sposobu przygotowania, po dodaniu dwutlenku chloru do wody zawierającej prekursorów THM-ów powstają niewielkie stężenia THM-ów (kilkakrotnie niższe od wywołanych chlorowaniem), lub prawie nie powstają. Dwutlenek chloru w wodzie jest stabilny. Jako gaz jest wybuchowy. Na ogół wytwarza się go w stacjach oczyszczania wody. Praktykowane są różne sposoby jego sporządzania. Jeden z nich polega na sporządzeniu roztworu wodnego ClO₂, gromadzeniu go w zbiorniku i dawkowaniu. Drugi sposób to dawkowanie poszczególných składników wprost do wody, co ogranicza niebezpieczeństwo powstania gazowego dwutlenku chloru. Niekorzystne jest powstawanie chlorynów i chloranów, co jest przyczyną zróżnicowanego podejścia do wykorzystania dwutlenku chloru. W niektórych krajach (USA, Francja) jest on stosowany do utleniania i dezynfekcji. Dla zmniejszenia stężeń chlorynów i chloranów ogranicza się jego dawkę do 1,5 g/m³. Przepisy niemieckie nie dopuszczają wykorzystywania dwutlenku chloru do wstępnego utleniania, zaś przy dezynfekcji ograniczają jego dawkę do 0,4 g/m³. W Niemczech większość dużých stacji oczyszczania wykorzystuje dwutlenek chloru do dezynfekcji wody.

W krajach rozwiniętych do wstępnego utleniania jest także stosowany nadmanganian potasowy, nie powodujący powstawania niekorzystnych produktów ubocznych. Poprawia on smak wody, utlenia niektóre substancje, wspomaga procesy koagulacji, odżelaziania i odmanganiania wody. Wydaje się być przydatnym środkiem chemicznym w przypadkach jego okresowego stosowania [16].

Od kilku lat wykorzystuje się równocześnie kilka środków utleniających, tak dobranych, aby ograniczyć do minimum niekorzystne produkty uboczne procesu utleniania. W niektórych przypadkach korzystne jest stosowanie ozonu do utleniania, a chloramin do dezynfekcji [5]. Równoczesne utlenianie ozonem i wodą utlenioną daje w określonych układach technologicznych bardzo dobre wyniki, możliwe jest przy tym obniżenie dawki ozonu nawet do połowy [11].

Podsumowanie

Z uwagi na korzystne i niekorzystne właściwości chemikaliów stosowanych w procesach oczyszczania wody podstawowe znaczenie ma prawidłowa dawka poszczególných reagentów. Przy zmieniającej się jakości wody powszechnie powinny być stosowane urządzenia automatycznie korygujące dawkę chemikaliów, zależnie od rzeczywistých potrzeb. Niektóre przedsiębiorstwa wodociągowe w Polsce są w trakcie wdrażania takich urządzeń do praktyki eksploatacyjnej. Pełne wykorzystanie chemikaliów następuje wówczas, gdy są one dostosowane do potrzeb wynikających z jakości oczyszczanej wody.

LITERATURA

1. J. A. GOODRICH et.al.: Safe drinking water from small systems: Treatment options. Journal AWWA, 1992, No. 5, pp. 49-55.
2. B. HÖRSGEN, G.GANTEFÖR: Neue Prozessleittechnik im Wasserwerk Essen der Gelsenwasser AG. GWF Wasser-Abwasser, 1992, Nr. 2, S. 69-72.
3. H.HUBERT: Aufbereitung von weichen, sauren Wässern mit hochreinen Kalkwasser. GWF Wasser-Abwasser, 1993, Nr. 4, S. 199-202.
4. M. JANKOWSKA: Zastosowanie zmodyfikowanych koagulantów glinowych do koagulacji wody o wysokiej mętności. Mat. konf. "Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi", PZITS, Poznań 1992.
5. A. L. KOWAL, M.ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Problemy i tendencje w oczyszczaniu wody. Mat. konf. "Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi", PZITS Poznań, 1992.
6. T. KOWALSKI: Oczyszczanie wód powierzchniowych metodą koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. Mat. konf. "Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi", PZITS, Poznań 1992.
7. R. D. LETTERMAN, R.W.PERO: Contaminants in polyelectrolytes used in water treatment. Journal AWWA, 1990, No. 11, pp. 87-97.
8. B.W.LYKINS, J.A.GOODRICH, J.C.HOFF: Concerns with using chlorine-dioxide disinfection in the USA. AQUA, 1990, No. 6, pp. 377-386.
9. G. R. MACE: Specifiers guide to polymer systems. Pollution Engng., 1990, No. 5, part 1 and No. 6, part 2.
10. S. S. ROOK: Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Wat. Treatm. Exam., 1974, 23, pp. 234-243.
11. J. E.TOBIASON et.al.: Pilot study of the effect of ozone and PEROXONE on in-line direct filtration. Journal AWWA, 1992, No. 12, pp. 72-84.
12. A. WILCZAK et.al.: How preoxidation affects particle removal during clarification and filtration. Journal AWWA, 1992, No. 12, pp. 85-94.
13. Dyrektywa Rady Wspólnot Europejskich z dnia 15 lipca 1980 r. dotycząca jakości wody przeznaczonej do konsumpcji przez ludzi (80/778/EEC). GWiTS, 1993, nr 4, ss. 94-101.
14. Memento Technique de l'Eau. Degremont 1989.
15. M. ROMAN: Propozycje modyfikacji Dyrektywy Rady Wspólnot Europejskich dotyczącej jakości wody do picia opracowane przez EUREAU. GWiTS, 1993, nr. 4, ss. 102-103.
16. Water Quality Division Committee: Survey of water utility disinfection practices. Journal AWWA, 1992, No. 9, pp. 121-128.
17. Technologies for upgrading existing or designing new drinking water treatment facilities. EPA/625/4-89/023, 1990.
18. Water Quality and Treatment: A Handbook of Public Water Supplies. AWWA, third edition.
19. M.ROMAN: Wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) dotyczące jakości wody do picia. GWiTS, 1993, nr 4, ss. 103-105.
20. M. ŠEDIVÝ: Vápenné hospodářství II. Provozní zkušenosti. Vodní Hospodářství, 1990, nr 11, ss. 475-479.

ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF THE CHEMICALS USED IN WATER TREATMENT PROCESSES

The paper provides a detailed account of chemicals with a list of advantages and drawbacks, when applied to water treatment. Particular consideration is given to the problem of how each chemical in question affects the sanitary quality of drinking water. Taking into account the ad-

vantageous and disadvantageous properties of the chemicals (mainly coagulants, oxidizers and stabilizing agents), the conditions determining their appropriate use have been discussed.