

Edyta Łaskawiec, Mariusz Dudziak, Joanna Wyczarska-Kokot

Ocena skuteczności procesu koagulacji w oczyszczaniu popłuczyn z układu cyrkulacji wody basenowej

Dane rządowe z 2015 r. wskazują, że na łączną liczbę 380 powiatów w Polsce, 316 z nich ma na swoim terenie krytą pływalnię, a ogólna liczba ogólnodostępnych obiektów tego typu w Polsce wynosi 736 [1]. Pływalnie różnią się od siebie zarówno przeznaczeniem, jak i geometrią niecek, jednak każda poszukuje rozwiązań w zakresie ograniczenia kosztów poboru wody i odprowadzania ścieków. Ponieważ wymagania w zakresie jakości wody basenowej stale się zwiększają [2, 3], dlatego źródło oszczędności coraz częściej upatrywane jest w popłuczynach powstających w czasie płukania złożeń filtracyjnych. Do prawidłowego przeprowadzenia procesu płukania wymaga się $4\div 6\text{ m}^3$ wody na m^2 powierzchni złoża [2]. System oczyszczania wody basenowej, obejmujący 4 filtry ciśnieniowe o średnicy 1800 mm płukane średnio co 2 d, wymaga miesięcznego zużycia wody o objętości $600\div 900\text{ m}^3$. Jakość popłuczyn zależy przede wszystkim od częstości płukania złożeń i liczby osób korzystających z pływalni. W popłuczynach charakterystyczne jest występowanie dużej ilości zawiesin oraz wysoka zawartość chloru, azotu i fosforu [4–8].

Popłuczyny odprowadzane są najczęściej wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi do kanalizacji sanitarnej. Jedną z możliwości, która pozwala na ograniczenie ilości popłuczyn jest ich oczyszczenie, a następnie – w zależności od stopnia oczyszczenia – wykorzystanie do uzupełnienia strat w układzie technologicznym lub też do podlewania zieleni na terenach obiektów basenowych. W tym wypadku niezbędną jest jednak kontrola oddziaływania związków chemicznych obecnych w popłuczynach na rozwój roślin. Inną możliwością w tym zakresie jest ograniczenie ładunku zanieczyszczeń w popłuczynach do wartości umożliwiających ich odprowadzenie bezpośrednio do środowiska [9].

Celem prowadzonych badań była ocena skuteczności usuwania zanieczyszczeń z popłuczyn w procesie koagulacji, przy wykorzystaniu wybranych koagulantów o nazwach handlowych PAX i PIX. Ponadto oceniono fitotoksyczność popłuczyn przed i po procesie koagulacji, a także osadów powstających w tym procesie.

Metody analityczne i badawcze

Ocenę jakości badanych popłuczyn przed i po oczyszczaniu metodą koagulacji przeprowadzono na podstawie analizy wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych. Pomiar przewodności właściwej oraz wartości pH próbek

wykonano miernikiem wieloparametrowym inoLab® 740 (WTW). Absorbancję w nadfiolecie ($\lambda=254\text{ nm}$) mierzono z użyciem aparatu UV VIS Cecil 1000 (Analytik Jena AG) przy długości drogi optycznej równej 1 cm [10]. Do określenia mętności próbek zastosowano aparat Turbidimeter TN-100 (Eutech Instruments). Do pomiaru intensywności barwy wykorzystano spektrofotometr UV VIS Spectroquant® Pharo 300 ($\lambda=340\text{ nm}$) (Merck). Pomiar zawartości chloru (całkowitego oraz wolnego) wykonano metodą kolorymetryczną przenośnym urządzeniem Pocket Colorimeter™ II (Hach®). Oznaczenia ilości azotu ogólnego, azotu amonowego, fosforu ogólnego, glinu pozostałego, a także wartości wskaźnika fenolowego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) i zawartości zawiesin ogólnych wykonano metodą fotometryczną w testach kuwetowych wykorzystując spektrofotometr UV VIS Spectroquant® Pharo 300 (Merck). Twardość ogólną oznaczono metodą wersenianową, a zawartość chlorków metodą argentometryczną.

Do przeprowadzenia procesu koagulacji popłuczyn zastosowano wybrane koagulanty glinowe i żelazowe o oznaczeniach handlowych PAX i PIX – polichlorek glinu (PAX 16), mieszanina polichloru glinu i chlorku żelaza(II) (PAX 25), chlorosiarczan żelaza(III) (PIX 110) oraz chlorek żelaza(III) (PIX 116) (Kemipol, Police). Koagulanty te stosowano w dawkach $1,5\div 6,0\text{ mg/dm}^3$. W celu oceny skuteczności koagulacji wykonano standardowe testy naczyniowe obejmujące procesy szybkiego mieszania (200 obr./min przez 1 min), flokulacji (20 obr./min przez 25 min) i sedymentacji (30 min), w których wykorzystano czterostanowiskowy koagulator laboratoryjny (Velp Scientifica). Proces koagulacji prowadzono przy pH równym $7,8\pm 0,2$, stosując do jego korekty odpowiednio HCl ($0,1\text{ mol/dm}^3$) lub NaOH ($0,2\text{ mol/dm}^3$).

Metoda oceny fitotoksyczności produktów koagulacji

Ocenę fitotoksyczności popłuczyn przed (przesącz) i po procesie koagulacji (ciecz nadosadowa) prowadzono według metodyki własnej na podstawie zaleceń Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) [11]. W serii badawczej przygotowano próbkę kontrolną, w której hodowano wybraną do badań roślinę wskaźnikową – rzęsę drobną (*Lemna minor*). Ocenę fitotoksyczności próbek dokonano na podstawie obserwacji stymulacji bądź inhibicji wzrostu liczby frondów w teście siedmiodniowym w temperaturze 23°C , przy oświetleniu 25 W (224 lm). Przedstawione wyniki stanowią wartości średnie z trzech

powtórzeń. Wartości współczynników wzrostu (R_f) oraz inhibicji wzrostu (IR_f , %) frondów określono na podstawie równań:

$$R_f = \frac{\ln f_2 - \ln f_1}{\Delta t} \quad (1)$$

$$IR_f = \frac{R_{fc} - R_{ft}}{R_{fc}} 100 \quad (2)$$

w których:

f_2 – liczba frondów w ostatniej dobie badań

f_1 – liczba frondów w pierwszej dobie badań

Δt – czas prowadzenia badań ($\Delta t = t_2 - t_1$), d

R_{fc} – współczynnik inhibicji wzrostu frondów w próbie kontrolnej

R_{ft} – współczynnik inhibicji wzrostu frondów w kolejnych próbkach

Ocenę fitotoksyczności osadów pokoagulacyjnych prowadzono z wykorzystaniem rzeżuchy (*Lepidium sativum*) metodą testu Phytotoxkit® [12]. Porównawczo badano również osady wydzielone z popłuczyn przed koagulacją. Ponieważ popłuczyny te zawierały dużą ilość trudnego sedymentujących zawiesin, dlatego próba ich grawitacyjnego zagęszczania nie pozwoliła na uzyskanie wymaganej ilości osadu do przeprowadzenia badań toksyczności. Z tego względu osady zostały odwodnione na średnich sączkach jakościowych (Chemland). Test fitotoksyczności ostrej prowadzono przez 3 d w cieplarni laboratoryjnej w temperaturze 25 °C. Przedstawione wyniki tego testu stanowią wartości średnie z trzech powtórzeń. Inhibicje wzrostu korzenia (I_{WK} , %) oraz kiełkowania nasion rośliny (I_{KR} , %) oceniono na podstawie zależności:

$$I_{WK} = \frac{K_K - K_P}{K_K} 100 \quad (3)$$

$$I_{KR} = \frac{L_K - L_P}{L_K} 100 \quad (4)$$

w których:

K_K – długość korzenia w próbce kontrolnej, mm

K_P – długość korzenia w próbce badanej, mm

L_K – liczba roślin wysianych w pierwszej dobie badań ($L_K = 10$)

L_P – liczba roślin wykiełkowanych w ostatniej dobie badań

Jako inhibicję wzrostu roślin przyjęto wartości współczynników o wartościach dodatnich ($>0\%$), a o stymulacji wzrostu świadczyły wartości ujemne ($<0\%$). Do oceny fitotoksyczności zastosowano powszechny system klasyfikacji próbek [13–15], przy czym wartość obserwowanego efektu inhibicji przekraczająca 25% klasyfikuje próbkę jako fitotoksyczną.

Dyskusja wyników

Charakterystyka jakości popłuczyn

Popłuczyny użyte w badaniach pochodziły z płukania wielowarstwowych złóż filtrów ciśnieniowych stanowiących element układu oczyszczania wody w krytej pływalni. W przeprowadzonych testach wykorzystano mieszaninę popłuczyn pochodzącą z układu cyrkulacji basenu pływackiego. Średnie wartości analizowanych wskaźników fizyczno-chemicznych wód popłuczyn przedstawiono w tabeli 1. Badane popłuczyny charakteryzowały się znaczną zawartością zawiesin ogólnych, a także chloru ogólnego

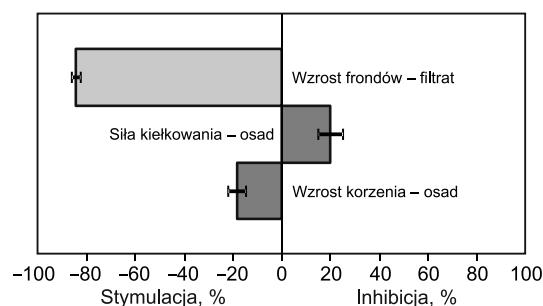
Tabela. 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna popłuczyn z układu cyrkulacji wody basenowej

Table. 1. Results of physicochemical analysis of backwash water from swimming pool circulation system

Wskaźnik, jednostka	Wartość średnia
pH	7,61
Barwa, mgPt/dm ³	224
Mętność, NTU	45,5
Absorbancja w UV ^{1cm} _{254nm}	12,3
Chlor ogólny, mgCl ₂ /dm ³	1,46
Chlor wolny, mgCl ₂ /dm ³	0,23
Chlor związany, mgCl ₂ /dm ³	1,23
Azot ogólny, mgN/dm ³	22,8
Azot amonowy, mgN/dm ³	0,8
Fosfor ogólny, mgP/dm ³	6,3
Przewodność właściwa, μS/cm	988
Indeks fenolowy, mgC ₆ H ₅ OH/dm ³	1,48
Twardość ogólna, mgCaCO ₃ /dm ³	232
Chlorki, mgCl ⁻ /dm ³	291
Zawiesiny ogólne, mg/dm ³	82
ChZT, mgO ₂ /dm ³	69
Glin pozostały, mgAl/dm ³	0,32

i fosforu ogólnego. Na podstawie porównania wartości analizowanych wskaźników z wartościami dopuszczalnymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [9] stwierdzono, że bezpośrednie odprowadzenie tych popłuczyn do środowiska jest niemożliwe.

Jednocześnie ocena fitotoksyczności filtratu z popłuczyn i wydzielonego osadu nie wskazała na ich toksyczny charakter w stosunku do roślin wskaźnikowych (rys. 1). Składniki filtratu z popłuczyn wykazywały duże zdolności do stymulacji wzrostu rzęsy drobnej. W przypadku osadów odnotowano stymulację wzrostu korzeni rzeżuchy (około –20%), przy jednoczesnej nieznacznej inhibicji siły kiełkowania nasion tej rośliny (około 20%).



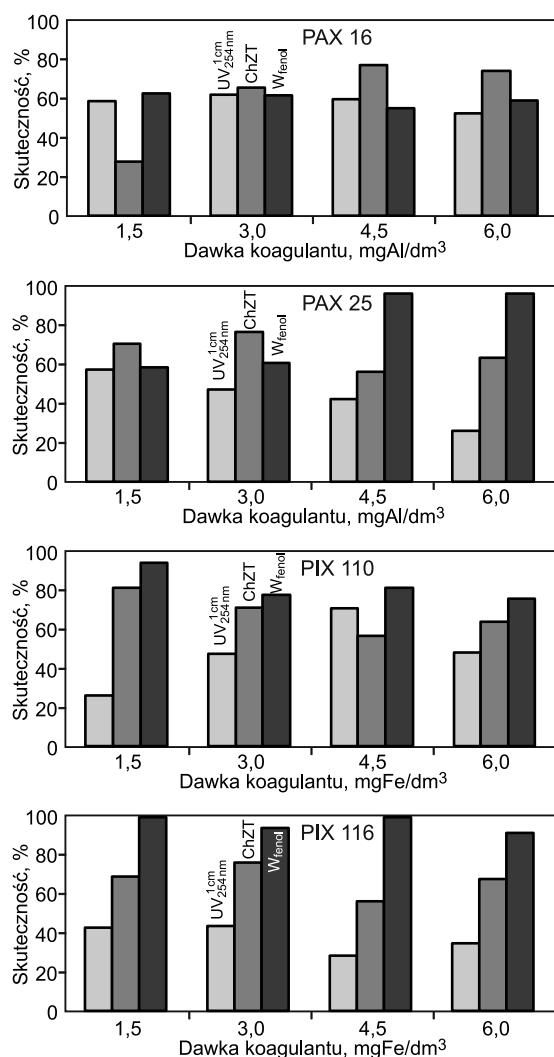
Rys. 1. Fitotoksyczność składników popłuczyn z układu cyrkulacji wody basenowej

Fig. 1. Phytotoxicity of components of backwash water from swimming pool circulation system

Skuteczność koagulacji popłuczyn

Proces koagulacji umożliwił znaczącą poprawę wskaźników fizyczno-chemicznych popłuczyn, przy czym nie stwierdzono wyraźnej zależności pomiędzy rodzajem (PAX, PIX) i dawką koagulantu (1,5÷6,0 mg/dm³) a zmniejszeniem wartości takich wskaźników, jak barwa, mętność, zawiesiny ogólne, chlor ogólny i fosfor ogólny. Odnotowano ponad 75% zmniejszenie intensywności barwy popłuczyn

oraz znaczące ograniczenie ich mętności (>89%). Uzyskano także zmniejszenie ilości zawiesin ogólnych o ponad 73%, a chloru ogólnego do wartości poniżej dopuszczalnej ($0,20 \text{ mgCl}_2/\text{dm}^3$) [3]. Usunięcie fosforu ogólnego przekroczyło 95%. Stopień zmniejszenia wartości pozostałych wskaźników (absorbancja w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{1\text{cm}}$, ChZT i wskaźnik fenolowy) zależał od rodzaju i dawki koagulantu (rys. 2). W przypadku indeksu fenolowego, 100% usunięcie tego wskaźnika odnotowano podczas koagulacji z zastosowaniem PIX 116 w dawkach $1,5 \text{ mgFe}/\text{dm}^3$ i $4,5 \text{ mgFe}/\text{dm}^3$, natomiast najmniejszą skuteczność miał PAX 16 (zmniejszenie wartości indeksu fenolowego w zakresie $55\div 62\%$). Ponadto proces koagulacji pozwolił na zmniejszenie wartości absorbancji w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{1\text{cm}}$ w przypadku PAX 16 w zakresie $52\div 62\%$, PAX 25 – $26\div 58\%$, PIX 116 – $29\div 44\%$, a PIX 110 – $26\div 71\%$. Usunięcie zanieczyszczeń oznaczonych jako ChZT wyniosło od 28% (dawka PAX 16 – $1,5 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$) do 81% (dawka PIX 110 – $1,5 \text{ mgFe}/\text{dm}^3$). Należy zaznaczyć, że konsekwencją stosowania większych dawek koagulantów glinowych z rodzaju PAX był wzrost ilości glinu pozostałego w oczyszczonych popłuczynach. Początkowa wartość $0,32 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$ wzrosła do $0,72 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$ po koagulacji dawką $6 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$ PAX 25 i do $1,2 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$ w przypadku tej samej dawki PAX 16. Jednak ilości te nie przekraczały wartości dopuszczalnej $3 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$ [9].



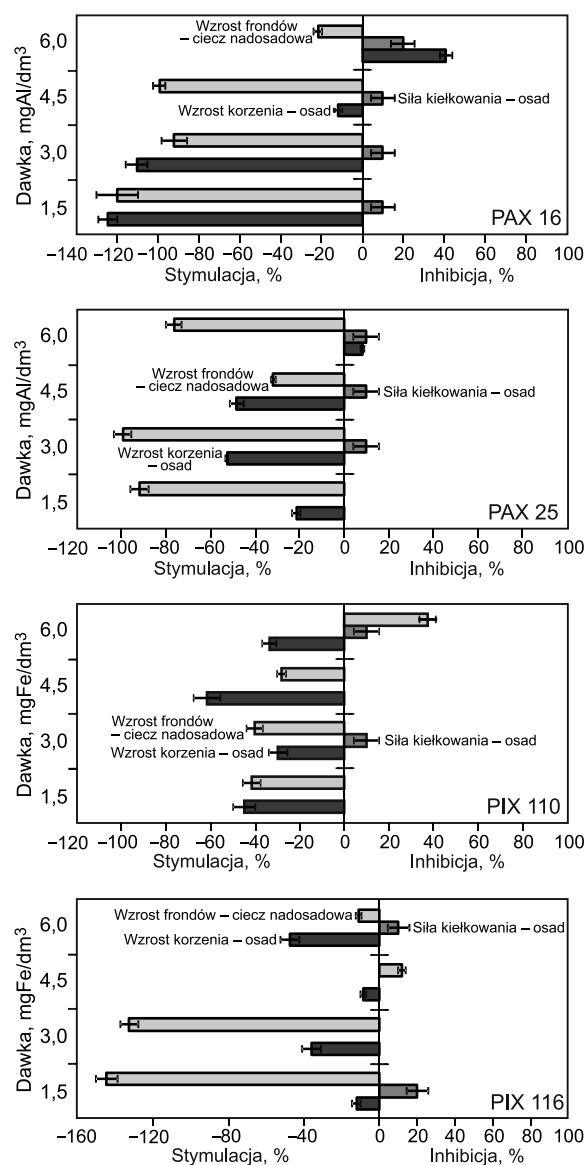
Rys. 2. Porównanie skuteczności koagulantów w oczyszczaniu popłuczyn

Fig. 2. Comparison of coagulants effectiveness in the process of washings purification

Fitotoksyczność popłuczyn i osadów

Oczyszczone popłuczyny (ciecz nadosadowa) po koagulacji z udziałem koagulantów z grupy PAX przyczyniły się do znaczącej stymulacji wzrostu frondów rzęsy drobnej, natomiast w przypadku koagulantów z grupy PIX zaobserwowano nieznaczną inhibicję wzrostu frondów wraz ze wzrostem dawki (rys. 3). Jednak żadna z badanych próbek nie była fitotoksyczna (inhibicja <25%).

Ocena fitotoksyczności osadów pokoagulacyjnych powstałych z udziałem PAX 16 wykazała ich wysokie zdolności stymulujące wzrost korzeni rzeżuchy, przy czym wraz ze wzrostem dawki tego koagulantu efekt stymulacji malał, lecz w przypadku dawki $6 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$ stwierdzono już fitotoksyczność próbek ($I_{\text{WK}} \approx 50\%$). Jednocześnie obserwowano nieznaczną inhibicję kiełkowania nasion rzeżuchy w zakresie od 10% do 20%. W przypadku osadów otrzymanych po procesie koagulacji reagentami z grupy PIX stwierdzono stymulację wzrostu roślin w badanym zakresie dawek, z wyjątkiem koagulantu PIX 116 w ilości $6 \text{ mgFe}/\text{dm}^3$. Jednocześnie wystąpiła inhibicja kiełkowania nasion rzeżuchy, która nie przekraczała 20% (rys. 3).



Rys. 3. Fitotoksyczność cieczy nadosadowej i osadów po koagulacji popłuczyn

Fig. 3. Phytotoxicity of supernatant liquid and sediments following backwash water coagulation

Podsumowanie

Wykazano wysoką skuteczność procesu koagulacji w oczyszczaniu popłuczyn z systemu cyrkulacji wody basenowej. Już najmniejsza dawka koagulantów ($1,5 \text{ mg/dm}^3$) bez względu na ich rodzaj (PAX, PIX) pozwoliła na oczyszczenie popłuczyn do stopnia umożliwiającego ich bezpieczne odprowadzanie do środowiska. Tak oczyszczone popłuczyny mogą być również wykorzystane do nawadniania zieleni na terenach obiektów basenowych, ponieważ nie stwierdzono ich fitotoksyczności.

Najskuteczniejszym koagulantem spośród badanych (PAX 16, PAX 25, PIX 110, PIX 116) okazał się PAX 25 (mieszanina polichlorku glinu i chlorku żelaza(II)), który można zalecić do stosowania w procesie odzyskiwania wody nadosadowej z popłuczyn w celu zasilenia nią technologicznego obiegu basenowego. Zastosowanie niewielkich dawek tego koagulantu ($1,5 \text{ mgFe/dm}^3$ i $3,0 \text{ mgFe/dm}^3$) pozwoliło na znaczące zmniejszenie wartości większości wskaźników jakości wody basenowej (barwa, zawiesiny ogólne, mętność, chlor ogólny, fosfor ogólny, absorbancja w $\text{UV}_{254 \text{ nm}}^{1 \text{ cm}}$, ChZT i wskaźnik fenolowy). Ponadto w przypadku tego koagulantu nie odnotowano efektu fitotoksycznego w odniesieniu do osadów pokoagulacyjnych.

Badania zostały sfinansowane z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonej na działalność statutową.

LITERATURA

1. Pływalnie kryte w Polsce – inwentaryzacja bazy sportowej. Departament Infrastruktury Sportowej Ministerstwa Sportu i Turystyki, Warszawa 2015.
2. DIN 19643: Aufbereitung von Schwimm und Badebeckenwasser. Berlin-Düsseldorf 1997, 2012.
3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 9 listopada 2015 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda na pływalniach. *Dziennik Ustaw RP* 2015, poz. 2016.
4. E. ŁASKAWIEC, M. DUDZIAK, J. WYCZARSKA-KOKOT: Assessment of the possibility of recycling backwashing water from the swimming pool water treatment system. *Ecological Chemistry and Engineering A* 2016, No. 4, pp. 401–410.
5. J. WYCZARSKA-KOKOT: The study of possibilities for reuse of washings from swimming pool circulation systems. *Ecological Chemistry and Engineering S* 2016, No. 3, pp. 447–459.
6. A. KORKOSZ, M. JANCZAREK, R. ARANOWSKI, J. RZETCHUŁA, J. HUPKA: Efficiency of deep bed filtration in treatment of swimming pool water. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2010, Vol. 44, pp. 103–113.
7. F.G. REISSMANN, E. SCHULZE, V. ALBRECHT: Application of a combined UF/RO system for the reuse of filter backwash water from treated swimming pool water. *Desalination* 2005, Vol. 178, No. 1–3, pp. 41–49.
8. M. G. A. KEUTEN, M. C. F. M. PETERS, H. A. M. DAANEN, M. K. de KREUK, L. C. RIETVELD, J. C. van DIJK: Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. *Water Research* 2014, Vol. 53, pp. 259–270.
9. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *Dziennik Ustaw RP* 2014, poz. 1800.
10. B. B. POTTER, J. WIMSATT: Method 415.3, Rev. 1.2: Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254 nm in Source Water and Drinking Water. U. S. EPA, Washington 2009.
11. I. SIMS, P. WHITEHOUSE, R. LACEY: The OECD Lemna growth inhibition test. Report No. EA 4784, U.S. EPA, Office of Prevention Pesticides and Toxic Substances, Washington 1999.
12. Phytotoxkit. Seed germination and early growth microbioassay with higher plants. Standard operational procedure, MicroBioTest Inc., 24p. Mariakerke 2004.
13. G. RICCO, M. C. TOMEI, R. RAMADORI, G. LAERA: Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: Comparison between respirometry and Microtox. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 8, pp. 2103–2110.
14. L. PÖLLUMAA, A. KAHRU, L. MANUSADZIANAS, Biotest – and chemistry – based hazard assessment of soils, sediments and solid wastes. *Journal of Soils and Sediments* 2004, Vol. 4, No. 4, pp. 267–275.
15. M. MILES, R. DUTTON, Testing the effects of spinosad to predatory mites in laboratory, extended laboratory, semi-field and field studies. *IOBC-WPRS Bulletin* 2003, Vol. 26, No. 5, pp. 9–20.

Laskawiec, E., Dudziak, M., Wyczarska-Kokot, J. Evaluation of Coagulation Process Effectiveness in Purification of Filter Washings from Swimming Pool Circulation System. *Ochrona Środowiska* 2018, Vol. 40, No. 1, pp. 57–60.

Abstract: Applicability of coagulation technique in purification of filter washings from the swimming pool circulation system was evaluated. Removal of some of the contaminants from washings would allow for their discharge directly into the environment (e.g., for irrigation of greenery) and limiting the amount of sewage entering the sewer. In the laboratory studies, four different coagulants were used – aluminum (PAX) and ferric (PIX) – in doses ranging $1.5\text{--}6.0 \text{ mg/dm}^3$. In addition, the analysis of fluctuations of the values of selected physicochemical parameters (color, general suspensions, turbidity, total chlorine, total phosphorus, ultraviolet absorbance, COD and phenol index) was accompanied by the analysis of washing components

(supernatant liquid and sediments) phytotoxicity against the selected indicator plants – eyelash (*Lemna minor*) and cress (*Lepidium sativum*). The jar tests conducted throughout the coagulation process resulted in washings of quality adequate to be introduced directly into the environment. Regardless of the type of coagulant used, the improvement of physicochemical parameters of washings was achieved already at doses in the range of $1.5\text{--}3.0 \text{ mg/dm}^3$, with PAX 25, polyaluminum chloride and iron chloride(II) mixture, being the most effective. In addition, no phytotoxic effect of both the supernatant and post-coagulation sediments was noted. Such purified washings could be employed for example in watering greenery at swimming pool areas.

Keywords: Swimming pool waters, backwash water, purification, phytotoxicity, coagulation, aluminum salts, iron salts, *Lemna minor*, *Lepidium sativum*.