

Apolinary Leszek Kowal

KIERUNKI ROZWOJU SYSTEMÓW OCZYSZCZANIA WÓD

Rozwój aglomeracji miejskich i miejsko-przemysłowych oraz ogólny rozwój cywilizacyjny zwiększają potrzeby komfortu życia ludności. Konieczność centralnego zaopatrzenia w wodę coraz mniejszych jednostek osiedleńczych jest ogólnie uznawana, gdyż stanowi ona zarówno o poziomie życia ludności jak i o możliwości intensyfikowania produkcji. Wzrost zużycia wody zwiększa poziom zanieczyszczenia wód zarówno powierzchniowych jak i podziemnych.

Znane są przykłady takiego zanieczyszczenia wód podziemnych przez odprowadzane do gruntu ścieki (po osadnikach gnilnych), iż musiano w trybie awaryjnym dostarczać wodę do picia dla całych przedmieść. Wody podziemne zostały skażone głównie substancjami powierzchniowo-czynnymi w stopniu uniemożliwiającym ich wykorzystanie. Zanieczyszczenia i skażenia wód podziemnych obejmują niestety bardzo długą listę przykładów, na której prym wiodą zakłady przemysłowe, nieuporządkowane wysypiska odpadów stałych i ciekłych oraz w niektórych krajach — gospodarka rolna.

Zanieczyszczenie wód podziemnych stwarza zagrożenie dla samej możliwości ujmowania wody, gdyż w drastycznych przypadkach trzeba zrezygnować z ujęcia wód podziemnych na wiele lat.

Nowym zjawiskiem w zanieczyszczeniu wód podziemnych jest intensyfikacja produkcji rolnej. Wadliwe zagospodarowanie gnojowicy powoduje przyrost stężenia azotu amonowego i azotanów w wodach podziemnych. Nawożenie zaś łatwo rozpuszczalnymi nawozami mineralnymi może zwiększyć stężenie azotanów w wodach podziemnych do takiego stopnia, iż będą one wymagały specjalnych technik oczyszczania.

Nawadnianie upraw rolnych zwiększa również ogólne zasolenie wód drenażowych, a w konsolidacji wód powierzchniowych. Niebezpieczeństwo takie jest realne dopiero przy wielokrotnym wykorzystaniu wód danej rzeki do nawodnień.

Usuwanie zarówno azotu amonowego jak i azotanowego z wód nie zostało opanowane dotychczas w stopniu zadowalającym. Azot amonowy stwarza również kłopoty w oczyszczaniu wód powierzchniowych. Obserwuje się prawie we wszystkich rzekach istotny wzrost stężenia

azotu amonowego w okresach spadku temperatury wód poniżej 278 K. Jest to wynikiem obniżenia intensywności procesów biochemicznych w wodach, wobec czego nie dochodzi do końcowej fazy rozkładu związków organicznych (tj. do nitryfikacji).

Wzrost zasolenia wód powierzchniowych obserwuje się we wszystkich rzekach stanowiących odbiorniki ścieków. W przypadku odprowadzania oczyszczonych ścieków komunalnych, wzrost zasolenia jest zauważalny w okresie wielolecia, natomiast odprowadzanie niektórych ścieków przemysłowych i wód dołowych kopalń powoduje drastyczny przyrost zasolenia w stosunkowo krótkim okresie.

Przykładami mogą być Odra, w której średnie stężenie chlorków, w przekroju Wrocławia, w ciągu 75 lat wzrosło 4,5 krotnie, oraz Wisła w Krakowie, w której wodach stężenie chlorków wzrosło kilkakrotnie w ciągu około 25 lat.

Wzrostowi zanieczyszczenia wód związkami, oznaczanymi w normalnej praktyce laboratoryjnej, towarzyszy rosnący poziom stężeń mikrozanieczyszczeń, które wymagają specjalnych technik oznaczania.

Ścieki miejskie po biologicznym oczyszczaniu wprowadzają do odbiornika zarówno ładunek związków organicznych, trudno podatnych na dalszy rozkład biochemiczny, jak i związki mineralne oraz wirusy i bakterie. Około 50% związków organicznych w odpływie z biologicznej oczyszczalni ścieków stanowią związki trudno podatne na biodegradację. Związki mineralne w oczyszczonych ściekach mają stężenie od 100 do 300 g/m³ wyższe niż w wodzie wodociągowej, z której one powstały.

Zanieczyszczenie wód następuje również przez wzrost stężenia związków mineralnych, a głównie: chlorków, siarczanów, azotu amonowego, azotanów, fosforanów oraz metali ciężkich i sodu.

Związki organiczne określone wskaźnikami tlenowymi stanowią obecnie zanieczyszczenia drugorzędne, natomiast związki mineralne oraz mikrozanieczyszczenia (a w tym związki refrakcyjne) są najbardziej uciążliwymi domieszkami obcymi. Mikrozanieczyszczenia są transportowane znanymi drogami w środowisku, są często niezauważane i lekceważone, przechodzą nieoczekiwane przemiany chemiczne. Ich wpływ może być niezauważany przez lata. Zaniepokojenie wzrosło dopiero gdy udoskonalono metody analityczne.

Mikrozanieczyszczenia można podzielić według ich chemicznej natury na:

- metale
- kompleksy metalo-organiczne
- syntetyki organiczne
- radionuklidy
- substancje mineralne (np. azbest).

Mikrozanieczyszczenia pochodzą z następujących źródeł:

- 1) chemiczne związki syntetyczne (np. związki ochrony roślin)
- 2) syntezowane w środowisku, np. chaloformy
- 3) związki pochodzące ze ścieków, odpadów i osadów
- 4) związki z przeróbki minerałów i paliw.

Trwałość w środowisku jest istotnym miernikiem szkodliwości mikrozanieczyszczeń dla środowiska. Niezniszczalne są metale, wchodzące w łańcuch pokarmowy, akumulują się w glebie i ulegają biokoncentracji. Bardzo trwałe są związki humusowe i ligniny, ale są one biologicznie obojętne, natomiast silnie toksyczne związki chloroorganiczne są bardzo stabilne, rozpuszczalne w tłuszczach i łatwo akumulujące się w organizmach żywych. Ich niepodatność na rozkład wynika z braku zdolności do ich biodegradacji przez istniejące w naturze systemy enzymatyczne.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) uznawane są za silnie rakotwórcze. W latach 1976–77 w wodach Renu stwierdzono 200 ng/dm³ WWA. Jest to poziom stężenia dopuszczalny w wodach do picia wg WHO. WWA są w znacznym stopniu adsorbowane na zawiesinach, zatem po konwencjonalnym oczyszczaniu pozostaje ich w wodzie niewiele. 99% WWA dostaje się do organizmu ludzkiego z żywnością.

Badania prowadzone w Holandii wykazały, że wody opadowe zawierały 10-krotnie wyższe stężenia WWA od wód Renu. Stężenia WWA oraz kadmu w wodzie wykazują dobrą korelację, gdyż i WWA i Cd pochodzą z tego samego źródła, tj. spalania węgla. Zatem można posługiwać się analizą stężenia kadmu w wodzie dla oceny przybliżonego stężenia WWA w wodach, co przede wszystkim ogromnie upraszcza analizę. W wodzie Oławy pod Wrocławiem stężenia WWA wynosiły od 370 ng/dm³ do około 1600 ng/dm³ [1].

Metale ciężkie w wodach mogą być transportowane w formie jonowej, bądź związanej lub adsorbowane na zawiesinach. W wodach Renu metale ciężkie były głównie transportowane w postaci zawiesin lub adsorbowane na zawiesinach. W postaci rozpuszczonej było Pb — 6%, Mg — 23%, Cr — 26%, Cu — 27%, Co — 30%, Cd — 36%, Zn — 47%, Mn — 51%, Ni — 57% [2]. Z tego można wnosić o konieczności doskonałego usuwania zawiesin z wody (mineralnych i organicznych), na powierzchni których mogą być transportowane zarówno metale ciężkie jak i WWA.

Szczególnie niebezpieczne są glony, które oprócz zdolności sorpcyjnej w stosunku do radionuklidów, metali ciężkich i WWA mogą również transportować wirusy przez układ oczyszczania do wody czystej.

Poziom zanieczyszczenia wody może być określony względnie prostym wskaźnikami, jeżeli wykonuje się więcej oznaczeń, np. łącznie z utlenialnością, ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz pochodne rozkładu związków organicznych i metale ciężkie. Oczyszczanie wody opiera się zazwyczaj na maksymalnych wartościach wskaźników. Właściwym rozwiązaniem jest jednak zestawienie krzywej sumowej wskaźników analizowanych i określenie czasu ich trwania. Konieczne jest wówczas projektowanie elastyczne, które umożliwi optymalne prowadzenie procesów zależnie od poziomu stężeń wskaźników zanieczyszczenia w ciągu roku. Obecnie każdy zakład wodociągowy, ujmujący wody powierzchniowe w niższym biegu rzeki powinien być wyposażony w urządzenia do sorpcji stałej lub okresowej.

Jednak w oczyszczaniu wody najtrudniejsze do usunięcia są związki azotowe (NH₄⁺, NO₃⁻), jeżeli występują w nadmiarze. Nieznaczne obniżenie ~20% NH₄ można uzyskać przez filtrację wody przez złożo pokryte tlenkami manganu, co ma często miejsce przy oczyszczaniu wód podziemnych. Znaczne obniżenie azotu amonowego uzyskuje się w procesie filtracji suchej (filtry zraszane), przy oczyszczaniu wód podziemnych, zawierających żelazo i mangan. Użytkiwno zadowalające obniżenie azotu amonowego przy jego stężeniach do 5 g N/m³. W przypadku stosowania tego procesu do oczyszczania wód powierzchniowych, należy przed filtracją wprowadzić nadmanganian potasowy. Do usuwania azotu amonowego z wody można również adaptować technikę stosowaną w odnawianiu wody, tj. selektywną wymianę jonową na naturalnym wymienniaczu jonowym — klinopitylocie. Do usuwania azotanów z wody mogą znaleźć zastosowanie anionowe żywice syntetyczne, które powinny jednak charakteryzować się selektywnością w stosunku do azotanów oraz posiadać atest służby zdrowia.

Jako zasadę w oczyszczaniu wody, należy przyjąć metodę maksymalnego usuwania domieszek, natomiast niszczenie — tylko w odniesieniu do śladów. Z tego względu należy bardzo ostrożnie traktować wstępne chlorowanie wody z uwagi na możliwość powstawania związków chloroorganicznych, w tym trójhalemtanów oraz nitrozoamin, bądź innych produktów. Prekursory trójhalemtanów mogą być substancje humusowe pochodzenia naturalnego.

W badaniach nad występowaniem trójhalemtanów (THM) w kilku dużych wodociągach w Polsce stwierdzono, że istnieje zagrożenie powstaniem THM prawie we wszystkich badanych wodociągach, w wyniku wstępnego lub wtórnego chlorowania wody. Można ograniczyć tworzenie THM przez zastosowanie do wstępnego utleniania ozonu lub dwutlenku chloru [3]. Z doniesień innych autorów wynika również,

że chloraminowanie wody zabezpiecza także przed powstaniem THM.

Od 1974 r. wiadomo jest, iż chlorowanie wód, zawierających kwasy humusowe może prowadzić do powstania THM, podejrzanych o karcinogenny wpływ. Badania przeprowadzone w 80 wodociągach miejskich w USA w 1975 r. wykazały powszechność występowania THM w efekcie chlorowania wody. We wszystkich badanych wodociągach występował chloroform w stężeniach średnio $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ przy maksimum $311 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dopuszczalne stężenie chloroformu w wodzie do picia wynosi $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Chlorowanie wody po koagulacji i usunięciu z wody jej produktów, zmniejsza prawdopodobieństwo tworzenia THM. Powstanie THM w wyniku chlorowania wody jest uważane za mniejsze zło, wobec zdolności bakterio- i wirusobójczej chloru. W Polsce nie stwierdzono w dotychczasowych badaniach, ponadnormatywnego występowania sumy trójhalemetanów w wodach wodociągowych.

Badania nad koagulacją wód Odry nie wykazały istotnego wpływu wstępnego utleniania na przebieg koagulacji. Wstępne utlenianie może prowadzić do obniżenia barwy, ale nieznacznie wpływa na poziom utlenialności. Oznacza to tylko przejście barwnych związków humusowych w bezbarwne, bez istotnej zmiany ich stężenia. Może również okazać się, że spadek utlenialności w wyniku koagulacji po wstępnym utlenianiu, będzie niższy niż bez wstępnego utleniania. Można mieć zatem wątpliwości czy warto oszczędzać na dawce koagulantu, tym bardziej, że ma ona znaczenie i z innych względów. Większość metali ciężkich obecnych w wodzie ulega straceniu w procesie koagulacji w zakresie pH 6—8, a przy pH wyższym, metale przechodzą z formy jonowej w nierozpuszczalne wodorotlenki, łatwe do usunięcia [4]. Koagulacja podwyższonymi dawkami zapewnia również usunięcie innych domieszek wody. Uzyskanie wody o niskiej barwie, mętności i utlenialności daje wysoką gwarancję usunięcia również innych domieszek.

Sole żelazowe są znacznie doskonalszym koagulantem, wadą ich jest jednak trudność w usunięciu śladów żelaza.

Zastosowanie sorpcji w procesie oczyszczania wód powierzchniowych dla celów komunalnych, należy uważać obecnie za warunek konieczny. Powszechnie wykorzystywane są węgle aktywowane do adsorpcji. Ostatnio wprowadzono również do praktyki wodociągowej sorbenty syntetyczne, typu żywic anionowych, słabo zasadowych. Są one normalnie stosowane w układach demineralizacji wód dla celów energetycznych w celu usunięcia kwasów humusowych. Kolumny sorpcyjne wypełnione tymi żywicami są w układzie oczyszczania przed kolumnami z węglem aktywowanym. Te wstępne kolumny nazwano w technice światowej „scavenger”. Są one regenerowane roztworem sody raz na kilka dni. Sprawność sorpcji mierzona stężeniem ogólnego węgla organicznego (OWO) wynosi około 50%, z pozostałej ilości OWO~50% jest następnie usuwane na węglu aktywowanym.

W wyniku podwójnej sorpcji obniża się stężenie węgla organicznego w wodzie po koagulacji i filtracji o około 75% [5].

Chlorowanie wody jest niekiedy kwestionowane z uwagi na możliwość tworzenia THM, jednak również toksyczność tak niskich stężeń trójhalemetanów jest poddawana w wątpliwość. W praktyce chlorowanie pozostaje ciągle niezastąpionym sposobem dezynfekcji i utleniania. Należałoby jednak w pewnych przypadkach rozważyć celowość stosowania dwutlenku chloru do wstępnego utleniania. Łączenie ozonowania z chlorowaniem może prowadzić do powstania chlorynów i chloranów [6]. Ozon reaguje zasadniczo z OCl^- , a tylko w nieznacznym stopniu z HOCl . Reakcja ozonu z chloraminami jest bardzo wolna. Obecność chloru w wodzie zwiększa zapotrzebowanie ozonu i odwrotnie. Należy zatem zalecać ozonowanie lub chlorowanie dopiero po zaniku jednego z czynników.

Infiltracja wody do gruntu w wielu przypadkach rozwiązuje sprawę oczyszczania wody. Jej efektywność zależy od szeregu czynników, a głównie od jakości wody infiltrowanej oraz od rodzaju gruntu i charakterystyki przepływu wody w gruncie. W wyniku infiltracji można uzyskać wodę o składzie zbliżonym do wód podziemnych, jeżeli poziom jej zanieczyszczenia związkami refrakcyjnymi jest nieznacznym, a czas przepływu w gruncie długi. Grunty ilaste mają bardzo wysoką zdolność sorpcyjną lecz małą przepuszczalność. Zatem najlepszymi byłyby grunty złożone z zailonych żwirów lub piasków gruboziarnistych. Sztuczna infiltracja, oprócz wzbogacania zasobności wód podziemnych daje również korzyści technologiczne. Może ona w wielu przypadkach być rozpatrywana jako stopień oczyszczania wody powierzchniowej. Dzięki niej można przekształcić wody powierzchniowe w stabilne wody podziemne, zazwyczaj tylko o podwyższonej zawartości żelaza i manganu oraz dwutlenku węgla, wyrównać temperaturę wody i skład wody w skali rocznej i powoli zaniechać poboru wody powierzchniowej w okresie sytuacji awaryjnej na rzece (pozwala na to zapas w gruncie i stawach infiltracyjnych). Procesy biochemiczne i fizyczno-chemiczne w stawach infiltracyjnych i gruncie przebiegają w długim czasie z dostateczną intensywnością dla istotnych zmian w składzie wody. Infiltracja może również umożliwić pobór wód powierzchniowych w przypadku ich okresowego skażenia radionuklidami.

Porównanie skuteczności infiltracji z filtracją powolną wykazało, że infiltracja bardzo znacznie obniża stężenie związków azotowych, natomiast filtracja powolna dawała pełny bilans związków azotowych. Infiltracja również jest skuteczna w usuwaniu metali ciężkich, środków ochrony roślin oraz refraktantów i mikrozanieczyszczeń, jeżeli związki te występują w wodzie w umiarkowanych stężeniach bądź okresowo. Infiltracja jest często stosowana w rejonach o potencjalnym zagrożeniu zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Stanowi ona

bądź samodzielny proces technologiczny, bądź wstępny, pośredni lub końcowy etap oczyszczania wód [7]. Ujęcie wód infiltracyjnych lub podziemnych można usprawnić przez zastosowanie oczyszczania wody w strefie gruntu wokół studni. Polega to na okresowym lub stałym doprowadzaniu części wody podziemnej po napowietrzeniu do strefy wokół studni, dzięki czemu uzyskuje się wytrącenie żelaza i manganu w gruncie i zapobiega kolmatacji otworów studziennych. Uważa się, że filtr gruntowy wokół studni ulegnie kolmatacji dopiero po kilkudziesięciu latach, co na ogół wielokrotnie przekracza żywotność studni przy klasycznych ujęciach.

Nowym kierunkiem w technologii wody jest odnowa wody. Polega ona na takim oczyszczaniu ścieków, iż mogą stanowić one surowiec dla celów wodociągowych. Konieczność odnowy wód jest skutkiem braku wody oraz jej nadmiernego zanieczyszczenia. Ten dział technologii łączy w sobie technologię ścieków i technologię wody. Wody odnowione mogą zaopatrywać przemysł, jakkolwiek w kilku przypadkach wykorzystano je dla wzbogacania zasobów wód podziemnych ujmowanych dla celów komunalnych.

Specjalne techniki oczyszczania wody są wykorzystywane dla uzyskania wód ultraczystych. Najczęściej stosuje się techniki membranowe jak np. odwróconą osmozę, ultrafiltrację i elektrodializę. Metody te nie znajdują jeszcze zastosowania do oczyszczania wód dla celów komunalnych ze względu na koszty, są jednak już stosowane w niektórych przemysłach oraz w krajach o wysokim deficycie wody.

Podsumowanie

Oczyszczanie wody powinno sprostać zadaniom wynikającym z poziomu zanieczyszczenia wód. Wzrost stężenia w wodach powierzchniowych mikrozanieczyszczeń, prekursorów trójhaleme-

tanów i metali ciężkich skłania do uzupełnienia klasycznych układów oczyszczania, o techniki specjalne, jak utlenianie i podwójna sorpcja. Nadmierne stężenia azotu amonowego oraz azotanów w niektórych wodach powierzchniowych i podziemnych mogą zmusić do zastosowania selektywnej wymiany jonowej. Nadmierny poziom zasolenia niektórych rzek wyklucza czasowo możliwość gospodarczego wykorzystania ich wód. Przy utrzymującym się trendzie wzrostu zasolenia wód, może w przyszłości okazać się celowe stosowanie częściowej demineralizacji.

Sztuczna infiltracja może w wielu przypadkach stanowić rozwiązanie w ujmowaniu i oczyszczaniu wód powierzchniowych, o podwyższonym poziomie zanieczyszczenia.

LITERATURA

1. T. TRACZEWSKA: Biologiczna transformacja i indykacja zanieczyszczeń o charakterze mutagennym i rakotwórczym wody powierzchniowej ze szczególnym uwzględnieniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Raporty serii PRE nr 75, 1985.
2. **Micropollutants in river sediments, WHO Copenhagen, 1982.**
3. S. BIŁOZOR, P. WIŚNIEWSKI: Występowanie związków chloroorganicznych w wodzie do picia w większych aglomeracjach polskich oraz sposoby ograniczenia ich obecności. Raporty PR 7, Poznań 1985.
4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 54, Monografie Nr 23, Wrocław 1985.
5. G. BOHNSACK: Versuche zur Optimierung der Aufbereitung von Rheinuferfiltrat zu Trinkwasser, Vom Wasser, 61, 1983.
6. N. R. HAAG, J. HOIGNE: Ozonation of water containing chlorine or chloramines. Water Research, 17, 1983, 10.
7. A. L. KOWAL: On unit processes during infiltration. Chemistry for protection of the environment, Elsevier, 1984.

A. L. Kowal

Trends in the development of water treatment systems

The pollution load of water courses has a tendency to increase. It is a well-established fact that the concentrations of micropollutants, trihalomethane precursors, heavy metals, etc. have risen rapidly in surface waters, and that the inclusion of special techni-

ques, such as oxidation and double sorption, to conventional systems has become a necessity. Excess concentrations of ammonia nitrogen and nitrates measured in some surface- and groundwaters call for the application of selective ion exchange. Very high salinity levels make the water of some of our rivers unfit for any economic purpose. As these show a tendency to increase, partial demineralization of such waters may soon become a prerequisite. Artificial infiltration may be of utility in many instances when the water to be treated displays increased pollution levels.