

Andrzej Jodłowski

USUWANIE FITOPLANKTONU Z WODY W PROCESIE UTLENIANIA I KOAGULACJI

Szereg dużych krajowych systemów wodociągowych funkcjonuje w oparciu o wodę pobieraną ze zbiorników zaporowych. Stały wzrost zawartości związków biogenych, spowodowany doprowadzaniem ścieków komunalnych i przemysłowych oraz spływem składników nawozowych z pól uprawnych, prowadzi do eutrofizacji wód. W konsekwencji masowe pojawy fitoplanktonu powodują niekorzystne zmiany barwy, zapachu i smaku wody, obniżając jej walory jakościowe. Zakwity fitoplanktonowe powodują także zaburzenia w procesie oczyszczania wody, a ich negatywny wpływ uwidacznia się głównie podczas sedymentacji zawiesiny pokoagulacyjnej i filtracji.

Trudności technologiczne w usuwaniu organizmów planktonowych z wody wynikają z ich przystosowania do życia w toni wodnej. Starmach i inni [1] zwracają uwagę na szczególne trudności w klarowaniu wody zawierającej sinice wytwarzające wodniczki gazowe. Okrzemki i niektóre zielenice gromadzą w komórkach kropelki tłuszczu stanowiącego materiał zapasowy. Otto [2] opisuje wystąpienie zakwitu sinicowego, który doprowadził do wyeliminowania z ruchu stacji filtrów powolnych. Ważną rolę odgrywa ładunek elektryczny zgromadzony na powierzchni mikroorganizmów. Uważa się, że ładunek powierzchniowy glonów jednokomórkowych jest większy niż glonów charakteryzujących się naturalną tendencją do tworzenia skupisk wielokomórkowych [3]. Dodatkowym utrudnieniem w procesie separacji organizmów fitoplanktonowych ze środowiska wodnego jest tlen powstający w procesie fotosyntezy.

W Zakładzie Produkcji Wody PWiKOŁ w Tomaszowie Mazowieckim występują zakłócenia w trakcie sedymentacji pokoagulacyjnej polegające na flotacji znacznej części osadu w osadnikach [4]. Zjawisko flotacji uprzednio skoagulowanych glonów obserwowali także Kulszki i inni [5]. Stwierdzili, że dodatek krzemionki aktywnej przyspieszał proces kłaczkowania, lecz nie eliminował flotacji osadu. Kowal [6] uważa, że kłaczki wodorotlenku glinu są zbyt lekkie, aby powodować sedymentację organizmów planktonowych, a większą skuteczność procesu można osiągnąć stosując koagulanty żelazowe. Coraz większe zainteresowanie budzi także wykorzystanie flotacji do separacji osadu pokoagulacyjnego [7, 8]. Celem ograniczenia aktywności życiowej mikroorganizmów fitoplanktonowych poprzedza się koagulację wstępnym chlorowaniem, co umożliwia ich obezwładnienie i efektywne usuwanie wraz z innymi koloidami i zawiesinami. Ze względu jednak na powstawanie w trakcie tego procesu szkodliwych dla

zdrowia ludzkiego związków chloroorganicznych, należy zwrócić uwagę na szersze wykorzystanie innych środków utleniających.

Jako cel niniejszej pracy przyjęto określenie efektywności wybranych utleniaczy podczas ograniczania funkcji życiowych organizmów fitoplanktonowych w stopniu umożliwiającym skuteczną ich eliminację w procesie koagulacji.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono przy użyciu wody zanieczyszczonej zawiesiną fitoplanktonu przygotowaną w warunkach laboratoryjnych. Zawiesinę fitoplanktonową pobrano z Zalewu Sulejowskiego, a następnie poddano hodowli w balonach szklanych stosując pożywkę nr 1 wg Uspeńskiego. Zawartość naczyń hodowlanych mieszano przy użyciu sprężonego powietrza doprowadzając jednocześnie w ten sposób dwutlenek węgla. Źródło energii świetlnej stanowił zestaw świetlówek gwarantujących natężenie 8000 lx. Rozwój glonów przebiegał w temperaturze 20÷22°C. Oczyszczano także wodę pobraną z rzeki Pilicy poniżej Zbiornika Sulejowskiego. Takie same warunki prowadzenia badań technologicznych zastosowano w odniesieniu do obu rodzajów wody.

Do prób wody dodawano odpowiednie dawki badanych środków utleniających. Zastosowano wodne roztwory podchlorynu sodowego i chloru gazowego o stężeniu 500 gCl₂/m³, dwutlenku chloru o stężeniu 1000 gClO₂/m³ oraz 0,05% nadmanganianu potasu i 1,5% nadtlenku wodoru. Przyjęty czas reakcji wynosił 60 minut. W trakcie prowadzenia procesu utleniania próby mieszano zachowując stałą prędkość obrotową mieszadeł (100 obr./min). Odczyn ustalano na poziomie pH = 7,0. Następnie wprowadzano 5% wodny roztwór technicznego siarczanu glinu. W przypadku usuwania zawiesiny fitoplanktonowej dawka koagulantu wynosiła 100 g/m³, a podczas oczyszczania wody z Pilicy 60 g/m³. Czas szybkiego mieszania ustalono na 3 minuty, a wolne mieszanie prowadzono przez 15 minut. Zastosowano prędkości obrotowe mieszadeł odpowiednio 200 obr./min i 30 obr./min. Jako urządzenie mieszające wykorzystano wielomiejscowe mieszadło magnetyczne typu ZW-2. Po zakończeniu wolnego mieszania próby wody przenoszono na stanowisko umożliwiające ocenę efektywności separacji osadu pokoagulacyjnego. Proces prowadzono w zestawie rozdzielaczy, za którymi umieszczono źródło światła umożliwiające uzyskanie natężenia oświetlenia 8000 lx. Czas separacji, podczas której próby poddawano działaniu światła wynosił 60 minut. W zależności od rodzaju zastosowanego utleniacza i jego dawki, można było w słupie wody w rozdzielaczu wyróżnić dwie lub trzy strefy:

wodę sklarowaną oraz osad, który ulegał sedymentacji lub flotacji, ewentualnie obu procesom jednocześnie. Ze strefy sklarowanej (środkowej) pobierano 50 cm³ wody w celu wykonania oznaczeń fizyczno-chemicznych. Następnie usuwano dolną warstwę wody o objętości 200 cm³. Pozostała część próby w ilości 250 cm³ wykorzystywano do oznaczenia stężenia zawiesin. W oparciu o uzyskane wyniki określano ilość zawiesiny fitoplanktonu, która uległa flotacji. Stopień flotacji ustalano na podstawie wzoru:

$$SF = \frac{Z_t}{Z_o} \cdot 100\% = \frac{c_t V_t}{c_o V_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- SF — stopień flotacji, %
 Z_t — masa zawiesiny flotującej, mg
 Z_o — początkowa masa zawiesiny, mg
 c_t — stężenie zawiesiny flotującej, mg/dm³
 c_o — początkowe stężenie zawiesiny, mg/dm³
 V_t — objętość strefy z osadem flotującym, dm³
 V_o — objętość próby, dm³.

Przyjmując objętości $V_t = 0,25$ dm³ i $V_o = 0,5$ dm³ otrzymano:

$$SF = \frac{0,5 c_t}{c_o} \cdot 100\% \quad (2)$$

Część prób wody poddawano koagulacji i separacji, a następnie filtracji na sączku. W celu przeprowadzenia badań hydrobiologicznych próby wody z różnych etapów oczyszczania utrwalano płynem Lugola, a następnie badano przy użyciu mikroskopu odwróconego typu MOD 2. Próby o objętości 1 cm³ analizowano po 24 godzinach sedymentacji. Za porównywalną jednostkę miary przyjęto liczbę komórek glonów, ponieważ organizmy występowały w postaci pojedynczych komórek, w skupiskach komórek lub w integralnych wielokomórkowych koloniach.

Po ustaleniu parametrów eliminacji zawiesiny fitoplanktonowej określono zapotrzebowanie chlorowe wody oczyszczonej. W tym celu 3 próby wody o objętości 3 dm³ poddawano koagulacji. W dwu z nich stosowano wstępne utlenianie przy różnych dawkach środków utleniających. Po sedymentacji odlewano 2 dm³ wody sklarowanej. Zapotrzebowanie chlorowe oznaczano w zestawie kolb szklanych stosując dawki od 1 do 7 gCl₂/m³ przy czasie kontaktu 30 minut.

Omówienie wyników badań

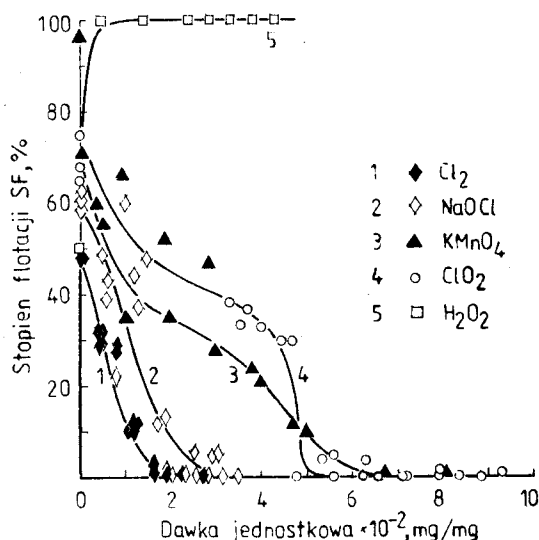
Zanieczyszczeniem wody stanowiącej przedmiot badań były organizmy fitoplanktonowe oraz ich metabolity (glony dominujące *Anabena flos-aquae*, *Scenedesmus quadricauda* i *Dictyosphaerium* sp.). Liczba identyfikowanych komórek organizmów wahała się od 726·10³ do 1255·10³ w 1 cm³. Stężenie zawiesin ogólnych wynosiło 100÷270 g/m³, a zawartość chlorofilu utrzymywała się w granicach 135÷375 mg/m³. Barwa wody zmieniała się w przedziale 120÷245 gPt/m³, a jej mętność 110÷190 g/m³ (tab. 1).

Tabela 1

Charakterystyka fizyczno-chemiczna wody wykorzystywanej w badaniach

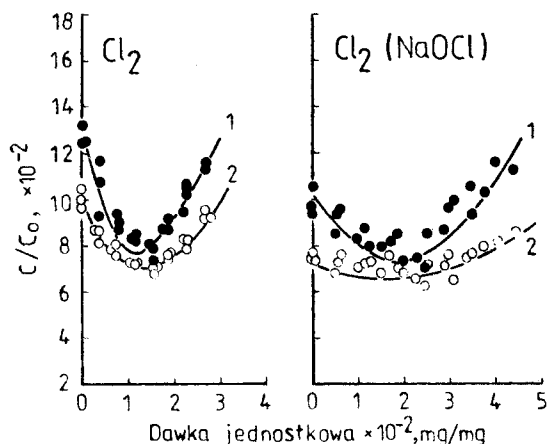
Wskaźnik jakości wody	Woda modelowa	Woda z Pilicy
Temperatura, °C	20—22	23
pH	8,5—8,7	7,7
Barwa, g Pt/m ³	120—245	45
Mętność, g/m ³	110—190	30
Zawiesiny ogólne, g/m ³	100—270	30
Chlorofil „a”, mg/m ³	135—375	8
Utlenialność, g O ₂ /m ³	38—126	12
Fosforany, g PO ₄ ³⁻ /m ³	0,5—2,0	0,9

Podczas koagulacji zanieczyszczeń osiągnięto zadowalające efekty flokulacji. Jednak przeprowadzony test flotacji ujawnił tendencje do wynoszenia osadu. Wartości SF wahały się w granicach 50÷75%. Stopień usuwania organizmów fitoplanktonowych, jaki ustalono porównując ich zawartość w strefie sklarowanej ze stężeniem początkowym, wynosił 76÷87%. Po wprowadzeniu środków utleniających ograniczono zjawisko flotacji osadu. Stwierdzono, że dla każdego spośród badanych środków istnieje pewna dawka minimalna powodująca całkowity jego zanik (rys. 1). Na podstawie uzyskanych wyników można szacować, że najmniejszą dawkę jednostkową (dawka utleniacza odniesiona do stężenia zawiesin fitoplanktonowych w wodzie surowej) uzyskano w przypadku chloru. Wyniosła ona 1,5·10⁻² ÷ 2,0·10⁻² gCl₂/g. Nieco większej dawki jednostkowej wymagała eliminacja zjawiska flotacji osadu przy użyciu podchlorynu sodu. Można ją szacować na 2,5·10⁻² gCl₂/g. Zastosowanie wstępnego chlorowania umożliwiło podniesienie stopnia eliminacji organizmów fitoplanktonowych do 88÷94%. Jeszcze wyższy efekt uzyskano wprowadzając dwutlenek chloru (97%), a minimalną dawką jednostkową eliminującą zdolność osadu do flotacji było 5·10⁻² gClO₂/g. Celem osiągnięcia tego samego efektu technologicznego przy użyciu nadmanganianu potasu należało wprowadzić 6,0·10⁻² gKMnO₄/g. Stopień eliminacji fitoplanktonu wyniósł wtedy 91%. Z rysunku 1 wynika, że zasto-



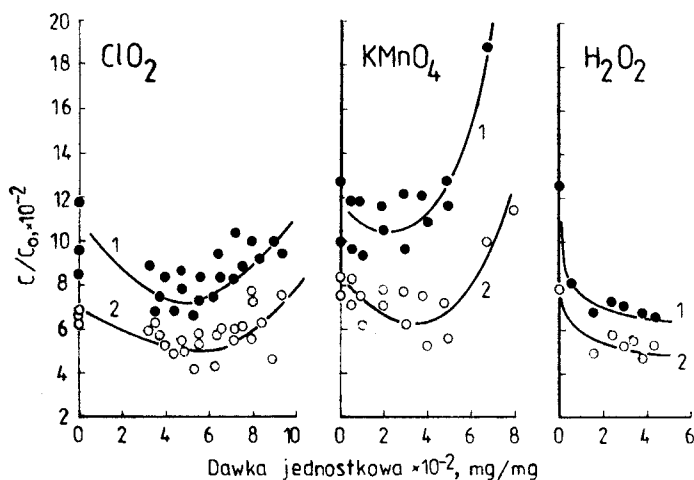
Rys. 1. Stopień flotacji zawiesiny fitoplanktonowej w zależności od dawki jednostkowej badanych utleniaczy

sowanie nadtlenu wodoru spowodowało intensyfikację flotacji osadu. Już powyżej dawki jednostkowej $0,5 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{g}$ cały osad był skutecznie wynoszony na powierzchnię. Stopień eliminacji fitoplanktonu wyniósł 95%. Zastosowanie odpowiednich dawek utleniaczy nie tylko wpływało na przebieg procesu separacji pokoagulacyjnej, ale także powodowało poprawę jakości uzdatnianej wody.



Rys. 2. Wpływ dawki jednostkowej chloru i podchlorynu sodowego na zmianę efektywności usuwania barwy w procesie koagulacji oraz koagulacji i filtracji (2)

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ chloru i podchlorynu sodowego na zmianę efektywności usuwania barwy w procesie koagulacji oraz koagulacji i filtracji. Najkorzystniejsza dawka jednostkowa chloru powodująca wzrost efektywności usuwania barwy i mętności wyniosła $1,0 \cdot 10^{-2} \div 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ gCl}_2/\text{g}$, a w przypadku podchlorynu sodowego $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ gCl}_2/\text{g}$. Wprowadzenie innych utleniaczy również poprawiało efektywność koagulacji i filtracji. Za optymalną dawkę dwutlenku chloru można uznać $5,0 \cdot 10^{-2} \div 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ gClO}_2/\text{g}$. W przypadku nadmanganianu potasu wartość ta wynosiła $2,0 \cdot 10^{-2} \div 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ gKMnO}_4/\text{g}$. Przekroczenie tego zakresu powodowało gwałtowne pogorszenie parametrów jakościowych wody (rys. 3).



Rys. 3. Wpływ dawki jednostkowej dwutlenku chloru, nadmanganianu potasu i nadtlenu wodoru na odbarwienie wody w procesie koagulacji (1) oraz koagulacji i filtracji (2)

Oprócz wzrostu barwy i mętności stwierdzono gwałtowny przyrost stężenia manganu w wodzie oczyszczonej. O ile przy dawce jednostkowej $2 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$ stężenie to wynosiło $0,1 \text{ gMn/m}^3$, to po wprowadzeniu $7 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$ wzrosło do $0,5 \text{ gMn/m}^3$. Zastosowanie nadtlenu wodoru również poprawiało efekty uzyskiwane podczas koagulacji, a następnie filtracji. W przypadku tego utleniacza obserwowano stały spadek barwy i mętności wraz ze wzrostem jego stężenia w oczyszczonej wodzie, chociaż intensyfikacja usuwania barwy i mętności przy dawkach jednostkowych powyżej $2 \cdot 10^{-2} \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{g}$ była już niewielka (rys. 3).

Największą poprawę efektywności oczyszczania wody przyniosło zastosowanie wody chlorowej, dwutlenku chloru i nadtlenu wodoru. Przyrost efektywności odbarwiania w próbach po koagulacji wyniósł od 4 do 6%, a w przypadku mętności od 3 do 7%. Podobne efekty odnotowano w próbach po filtracji. Można zauważyć, że optymalne dawki badanych utleniaczy uzyskane z punktu widzenia poprawy efektywności uzdatniania wody pokrywały się w zasadzie z wielkościami zapobiegającymi flotacji osadu w warunkach testowych. Analizując wyniki badań hydrobiologicznych można stwierdzić, że wstępne utlenianie wyraźnie poprawiło efektywność usuwania fitoplanktonu podczas koagulacji, która sięgała 99,7% (tab. 2).

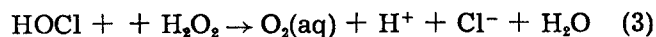
Tabela 2

Liczba mikroorganizmów fitoplanktonowych oraz stopień ich usuwania w badanych procesach oczyszczania wody

Próba wody	Woda modelowa		Woda z Pilicy	
	$\times 10^3, \text{kom./cm}^3$	%	$\times 10^3, \text{kom./cm}^3$	%
Woda surowa	978 924 1094	—	29,2	—
Po koagulacji	225	75,6	8,3	71,6
Po wstępnym utlenianiu	Cl_2 119 KMnO_4 83	87,8 91,0	6,4 6,0	78,1 79,5
i koagulacji	ClO_2 2,7	99,7	5,3	81,8

Uzyskiwany stopień oczyszczania wody miał wpływ na jej zapotrzebowanie chlorowe. Na podstawie stosunku zapotrzebowania chlorowego wody po koagulacji poprzedzonej utlenianiem (ZClu) do zapotrzebowania chlorowego wody po koagulacji (ZClo) można ocenić, że największy wpływ na zmniejszenie zapotrzebowania chlorowego uzyskano w przypadku dwutlenku chloru (tab. 3).

Nieco gorsze efekty dawało wstępne chlorowanie oraz stosowanie KMnO_4 . W przypadku H_2O_2 zauważono, że wraz ze wzrostem dawek tego środka następował wzrost zapotrzebowania chlorowego. Jest to zjawisko niekorzystne z punktu widzenia chlorowania końcowego. Można podejrzewać, że chlor był zużywany na utlenienie nadtlenu wodoru pozostającego w roztworze:



W doświadczeniach nad oczyszczaniem wody z Pilicy wykorzystano trzy środki utleniające, które wy-

Tabela 3

Wpływ wstępnego utleniania za zapotrzebowanie chlorowe oczyszczonej wody modelowej

Utleniacz	Dawka, g/m ³	ZClu/ZClo
NaOCl	0	1,0
	4	0,52
	6	0,28
Cl ₂	0	1,0
	4	0,55
	7	0,34
ClO ₂	0	1,0
	11	0,48
	15	0,31
KMnO ₄	0	1,0
	11	0,68
	15	0,35
H ₂ O ₂	0	1,0
	40	1,75
	80	2,25

typowano podczas badań z wodą modelową (wodę chlorową, dwutlenek chloru i nadmanganian potasu). Ocenę stopnia flotacji osadu pokoagulacyjnego przeprowadzono wizualnie z uwagi na niewielkie stężenie zawiesin w wodzie surowej (tab. 1). Minimalne dawki utleniaczy, które zapobiegały flotacji osadu pokoagulacyjnego wyniosły 2 g Cl₂/m³, 1,5 g KMnO₄/m³ i 9,5 g ClO₂/m³. Wartości te pokryły się z wielkościami dawek umożliwiającymi poprawę efektywności usuwania barwy i mętności. Utlenianie umożliwiło wzrost usuwania barwy i mętności o ok. 10⁰%, niezależnie od zastosowanego środka. Stopień usuwania fitoplanktonu w trakcie koagulacji wzrósł o 6⁰% do 8⁰% (tab. 2), a po filtracji uzyskano całkowitą jego eliminację.

W trakcie badań potwierdzono powstawanie związków chloroorganicznych podczas wstępnego chlorowania wody. Stężenie chloroformu i czterochloru węgla wzrastało proporcjonalnie do dawki chloru. Po wprowadzeniu chloru w ilości 2 gCl₂/m³ stwierdzono obecność CHCl₃ na poziomie 10 mg/m³, a CCl₄ — 0,5 mg/m³.

Po wstępnym utlenianiu przy użyciu dwutlenku chloru i nadmanganianu potasu wspomnianych związków nie wykryto. Stężenie jonów manganu w wodzie przefiltrowanej (po zastosowaniu KMnO₄) wyniosło 0,05 g Mn/m³, a więc nie przekroczyło wartości dopuszczalnej. Przeprowadzone badania wskazują na możliwość efektywnego wykorzystania środków utleniających nie powodujących powstawania THM-ów i jednocześnie umożliwiających wzrost stopnia usuwania organizmów fitoplanktonowych podczas koagulacji. Wydaje się jednak, że stosowanie procesu utleniania należy ograniczyć do istniejących układów technologicznych.

Przy naturalnej tendencji osadu pokoagulacyjnego do wypływania na powierzchnię wody możliwe jest zastosowanie flotacji jako podstawowego procesu separacyjnego.

Wnioski

1. Właściwie dobrane dawki utleniaczy zapobiegają flotacji osadu pokoagulacyjnego oraz wpływają na poprawę podstawowych parametrów jakościowych wody uzdatnionej. Po zastosowaniu wstępnego utleniania uzyskano poprawę usuwania barwy i mętności wody z Pilicy o ok. 10⁰%.
2. Zastosowanie chloru jako wstępnego utleniacza daje korzystne efekty technologiczne przy niewielkich dawkach, lecz prowadzi do powstawania związków chloroorganicznych.
3. Dwutlenek chloru w procesie wstępnego utleniania dobrze spełnia rolę środka eliminującego flotację osadu pokoagulacyjnego i intensyfikującego efekty uzyskiwane w procesie koagulacji. Nie stwierdzono powstawania chloroformu i czterochloru węgla po jego zastosowaniu.
4. Odpowiednie dawki nadmanganianu potasu zapobiegały flotacji osadu pokoagulacyjnego. Przy dużych dawkach tego środka stężenie manganu w wodzie oczyszczonej przekraczało wartości dopuszczalne.
5. Nadtlenek wodoru zastosowany jako wstępny utleniacz powodował poprawę efektywności oczyszczania wody i umożliwiał zastąpienie sedymentacji pokoagulacyjnej procesem flotacji. Powodował on jednak wzrost zapotrzebowania chlorowego wody oczyszczonej, w przeciwieństwie do innych środków.

LITERATURA

1. K. STARMACH i inni: Hydrobiologia. Limnologia. PWN, Warszawa 1976.
2. M. OTTO: Zakwity sinic w zbiorniku zaporowym w Przeczycach w latach 1968—1969. Występowanie i zwalczanie zakwitów w zbiornikach wodnych. IGK, Studia i Materiały, z. 36, Warszawa 1971.
3. K. STACHOWICZ, M. CZERNOCH: Próba ustalenia związku między morfologią glonów a ich podatnością na koagulację. GWiTS, 1982 nr 6, s. 84—86.
4. A. JODŁOWSKI i inni: Analiza przyczyn i sposoby likwidacji zaburzeń procesu sedymentacji pokoagulacyjnej w Stacji Uzdatniania Wody w Tomaszowie Mazowieckim. Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Ładowej i Sanitarnej, Łódź 1988 (maszynopis).
5. L. A. KULSKIJ i inni: Eksperymentalnaja rozrabotka metoda udatenija sinizielonych vodoroslej iz planktona pri pomoszcz mineralnych koagulantov. Cvetenie vody. Kijev, 1968, s. 301—304.
6. A. L. KOWAL: Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
7. M. KROFTA, K. WANG: Potable Water Treatment by Dissolved Air Flotation and Filtration. Jour. AWWA, June 1982, s. 305—310.
8. T. ZABEL: The Advantages of Dissolved Air Flotation for Water Treatment. Jour. AWWA, May 1985 s. 42—46.

PHYTOPLANKTON REMOVAL BY OXIDATION AND COAGULATION

Investigations were carried out on the treatment of water from an impounding reservoir with eutrophication. Phytoplankton was removed by alum coagulation with chemical

preoxidation (Cl₂, NaOCl, ClO₂, KMnO₄, H₂O₂). The floatability of the phytoplankton was also determined. The results show that pre-chlorination produces chlororganic compounds in the water even at low chlorine doses. Chlorine dioxide and potassium permanganate as pre-oxidizing agents eliminate the phenomenon of alum sludge floatation.