

Apolinary L. Kowal

OCZYSZCZANIE WODY: CHEMICZNE CZY BIOLOGICZNE?

Duże zakłady wodociągowe prawie z reguły bazują na ujęciach wód powierzchniowych. Oczyszczanie takich wód opiera się głównie na procesach fizyczno-chemicznych, w których coraz powszechniejsze zastosowanie znajduje utlenianie środkami chemicznymi oraz sorpcja w układzie koagulacja—filtracja.

Utlennianie nie jest obojętne dla składu wody i w każdym przypadku prowadzi do wytworzenia pochodnych, których stężenie i toksyczność wyraźnie zależy od rodzaju utleniacza, dawki, czasu kontaktu oraz od składu wody. Zmianę jakości wody można uzyskać przez jej wstępne oczyszczanie metodami fizyczno-chemicznymi, ale co ważniejsze, także metodami biologicznymi.

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych i zagrożenie awaryjnymi zrzutami zanieczyszczeń do rzek sprawia, iż poszukuje się rozwiązań ograniczających bezpośredni pobór wody z rzek. Uzyskuje się to często przez budowę wstępnych zbiorników, jak to ma miejsce w Warszawie. Wczesne ostrzeżenie przez układ monitoringowy pozwala zamknąć dopływ wody do zbiornika i pobierać ją z zapasu zgromadzonego w zbiorniku.

Podobny efekt można uzyskać przy zastosowaniu sztucznej infiltracji wody pobieranej z rzeki. Zapas wody w stawach infiltracyjnych oraz w gruncie umożliwia przerwanie poboru wody z rzeki nawet przez kilka tygodni. W tym czasie zagrożenie może już minąć.

Infiltracja naturalna (brzegowa, poddenna) jest bardziej wrażliwa na jakość wody w rzece, ale daje ona dobre wyrównanie stężeń poszczególnych składników. Krótkotrwałe zanieczyszczenia wody rzecznej mogą być w ogóle niezauważalne w wodzie po infiltracji naturalnej, natomiast trwające dłużej — będą znacznie złagodzone na skutek wyrównania składu, rozcieńczenia oraz przemian fizyczno-chemicznych i biochemicznych w gruncie. W obu rodzajach infiltracji nie bez znaczenia są procesy biochemiczne, których wpływ można porównać do procesów samooczyszczania wody w rzece.

Czas pasażu wody w gruncie przy infiltracji wynosi od 7 do 30 dób, co w przeliczeniu na długość wolno płynącej rzeki wynosi od 200 do 1000 km. Nawet jeżeli procesy samooczyszczania w gruncie i rzece różnią się szybkością, daje to wyobrażenie o znaczeniu procesu infiltracji.

Zbliżone znaczenie mają zbiorniki zaporowe, które wydłużają czas przepływu, wpływają na transformację doprowadzonych zanieczyszczeń, jednak w

odróżnieniu od infiltracji indukują powstanie innych domieszek. Procesy biochemiczne w zbiornikach oraz w gruncie w istotny sposób wpływają na jakość wód, upraszczając technologię oczyszczania i zbliżając ich jakość do wód naturalnych — nie zanieczyszczonych.

Naturalne procesy biochemiczne zachodzą w wodach zbiorników zaporowych i jezior, w gruncie przy zastosowaniu infiltracji wód powierzchniowych, względnie przy procesach utleniania wód podziemnych, jak w metodzie Vyredox lub w metodach podobnych. Procesy biochemiczne mogą mieć również miejsce w warunkach technicznych, jak np. w procesie filtracji powolnej, w reaktorach przeznaczonych do nitrifikacji azotu amonowego, bądź denitrifikacji. Również znane są reaktory z biologicznie aktywnym węglem. W tych ostatnich procesy sorpcji przebiegają wspólnie z biodegradacją zaadsorbowanych związków organicznych. Biodegradacja może doprowadzić do całkowitego rozkładu, względnie do biotransformacji nawet wielu syntetycznych związków organicznych, również bardzo opornych na rozkład. W celu ustalenia podatności zanieczyszczeń na biodegradację wyróżnia się frakcje węgla organicznego łatwego do asymilacji, która stanowi od 0,1 do 8,5% OWO w oczyszczonych wodach wodociągowych [1].

W zbiornikach zaporowych i jeziorach może dochodzić zarówno do poprawy jakości wody jak i do jej pogorszenia. Decyduje o tym zarówno skład wód dopływających jak i warunki panujące w zbiornikach. Nawet wody zbiorników zeutrofizowanych mogą ulec znacznej poprawie po zastosowaniu zabiegów rekultywacyjnych.

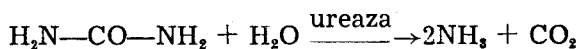
W Polsce zaczęto stosować biostruktury [2] w jeziorach i zbiornikach, których celem jest stworzenie azylu dla planktonu zwierzęcego. Produkcja własna w wodach jezior i zbiorników może być bardzo znaczna. Utrzymanie równowagi biologicznej jest najbardziej skutecznym sposobem zapobiegania nadmiernej eutrofizacji wód. Jedną z metod rekultywacji jest destratyfikacja w jeziorach i zbiornikach zaporowych. W szeregu zbiorników w stanie Illinois (USA) zastosowano pompy o małej mocy (1,2 kW), które pompowały wodę z dna na powierzchnię lub odwrotnie [3]. W wyniku destratyfikacji zniknął problem smaku i zapachu wody, która była dobrze natleniona na całej głębokości. Spadła zawartość żelaza i manganu w wodzie oraz azotu amonowego. Również istotnie obniżyła się liczebność sinic. Metodę destratyfikacji zastosowano w szeregu innych jezior z bardzo dobrymi efektami. Czynnikiem decydującym było pozbycie się strefy beztlenowej. Również wywołanie nawet nieznacznego ruchu wody ograniczało rozwój sinic, które są najbardziej uciąż-

liwymi organizmami w wodach. W wodach zbiorników i jezior dochodzi nie tylko do biodegradacji związków organicznych, ale również należy liczyć się z powstawaniem biomasy oraz z wiązaniem azotu, w czym właśnie specjalizują się sinice.

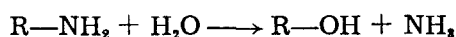
Wiązanie azotu może wynosić od 0,4 do 8,0 kg N/ha·a. Aeroby z grupy *Azotobacter* wykorzystują wiele organicznych związków jako źródło energii, jednak potrzebują one aż 50 g glukozy na wiązanie 1 g azotu. Stwierdzono, że w jeziorze iławskim liczba bakterii *Azotobacter* dochodziła do 90 tys. jedn./dm³, przy czym zasiedlały one głównie duże organizmy planktonowe, a były nielicznie reprezentowane jako wolno pływające [5].

Jednym z bardziej uciążliwych związków w wodach jest azot amonowy, gdyż utrudnia on zarówno chlorowanie wód jak i zmusza do stosowania niekonwencjonalnych procesów oczyszczania. Jego obecność w wodach jest szczególnie niepożądana, gdyż nawet w sieci wodociągowej indukuje rozwój bakterii. Azot amonowy w wodach jezior i zbiorników może powstawać na skutek rozkładu białek organizmów wodnych. Główny udział w amonifikacji mają bakterie proteolityczne i wiele grzybów. Proces przebiega zarówno w toni wodnej jak i w osadach dennych. Amonifikacja przebiega z reguły lepiej w okresie wyższych temperatur wody w jeziorach oraz w rzekach. Podobnie jest z nityfikacją.

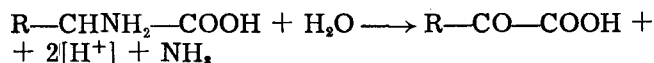
Amonifikacja w glebie przebiega w bardzo różny sposób. Mocznik może być w obecności ureazy rozłożony do amoniaku i dwutlenku węgla wg reakcji:



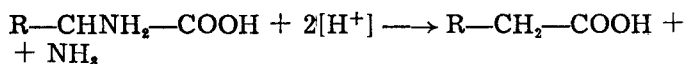
Amoniak może być uwalniany z organicznych połączeń azotowych również wg innych reakcji, jak np. przez hydrolityczną amonifikację:



bądź utleniającą amonifikację:



względnie redukcijną amonifikację:



Często mikroorganizmy początkowo rozkładają organiczne związki azotowe tylko do produktów pośrednich, a nie końcowych. Wówczas wydłuża się czas trwania procesu, który w dalszym ciągu przebiega w warunkach tlenowych bądź beztlenowych. Amoniak może być dalej utleniany do azotynów i ostatecznie do azotanów. Na pełne utlenienie zużywa się 4,32 g O₂ na 1 g N. Z tego względu w podglebiu może dojść do wyczerpania tlenu i wówczas występują procesy denitryfikacji.

Przebieg denitryfikacji jest uwarunkowany brakiem tlenu w wodzie oraz występowaniem niezbędnej ilości związków węgla organicznego. Oba te warunki są spełnione przy nawożeniu gleby obornikiem. Wówczas w gruncie występują następujące strefy: hu-

mifikacji, a następnie amonifikacji, nityfikacji i denitryfikacji. Miąższość tych stref zależy głównie od warunków glebowych.

Można ogólnie powiedzieć, iż im niższa klasa gruntów tym większe prawdopodobieństwo skażenia wód podziemnych wskutek głębszego i szybszego przenikania produktów i półproduktów rozkładu oraz soli i nawozów mineralnych. Widać to wyraźnie na przykładzie krajów europejskich, w których doszło do skażenia wód podziemnych azotanami wskutek nadmiernego i niewłaściwego nawożenia nawozami mineralnymi [6].

Intensywność procesów biochemicznych w gruncie skłania do stosowania metody infiltracji wszędzie tam, gdzie ujmuje się wody z rzek narażonych na zanieczyszczenie. Infiltracja wymaga jednak odpowiednich terenów i warunków geologicznych.

Zamiast sztucznej infiltracji przez stawy infiltracyjne obecnie buduje się w Polsce kilka ujęć poddennych. Mają one szereg zalet, jakkolwiek ich wadą jest trudność w poniesieniu poboru wody w przypadku zanieczyszczenia rzeki.

Infiltracja jest bardzo szeroko wykorzystywana w wielu krajach Europy, natomiast w Stanach Zjednoczonych zaczyna się reaktywować filtrację powolną [7]. Jej zaletą jest głównie bezreagentowy sposób oczyszczania wody, biologiczny rozkład rozpuszczonego węgla organicznego, który często stanowią związki będące prekursorami trójhahometanów oraz dobre usuwanie i niszczenie patogenów, w połączeniu z prostą budową i obsługą.

W zależności od jakości wody oraz od ewentualnego stopnia wstępnego jej oczyszczania, obciążenia filtrów powolnych wahają się od 0,1 do 0,2 m³/m²·h. Ich zastosowanie ogranicza się w zasadzie do małych jednostek dla zaopatrzenia w wodę od 25 do 3000 osób, jednak w Stanach Zjednoczonych zbudowano (od 1964 r.) 28 zakładów z filtrami powolnymi, w tym 3 o wydajności od 10 do 15 tys. m³/d oraz 2 o wydajności ~ 200 tys. m³/d. W fazie projektowania jest dalszych 11 zakładów o wydajności od 160 do 14 000 m³/d [7].

Zainteresowanie filtrami powolnymi wystąpiło po wzroście zachorowań na lambliozę wskutek ujmowania bez oczyszczania pozornie bardzo czystych i bezpiecznych wód z potoków. Wody takie były tylko dezynfekowane. Filtracja zabezpiecza przed przedostawianiem się cyst *Lamblia intestinalis* (*Giardia lamblia*) do wody, natomiast samo chlorowanie okazuje się niewystarczające. Zalety powolnej filtracji nie zostały w Polsce zapomniane, głównie na skutek istnienia filtrów powolnych w Warszawie. Jednak w okresie powojennym bardzo rzadko projektowano i budowano filtry powolne, bazując głównie na wodach podziemnych dla zaopatrzenia małych i średnich miejscowości.

Zarówno filtracja powolna jak i infiltracja obniża stężenie azotu amonowego w ujmowanej wodzie, co ma szczególne znaczenie przy dezynfekcji wody chlorem. Ozonowanie nie utlenia azotu amonowego,

jednak należy się również liczyć z powstawaniem produktów ozonowania, do których zalicza się alifatyczne aldehydy, głównie formaldehyd i heptanol [8]. Każdy sposób utleniania powoduje przyrost stężenia produktów ubocznych. Z tego względu należy najpierw usuwać z wody związki organiczne, a utlenianie stosować dopiero po oczyszczeniu. Niestety jest to teoria często niemożliwa do zastosowania w praktyce. Ozonowanie wstępne może niekiedy zwiększyć podatność na tworzenie trójhalemetanów (THM) po chlorowaniu w wyniku wtórnego wytworzenia prekursorów THM.

Ozonowanie z reguły wymaga końcowej dezynfekcji trwałym środkiem jak chlor, chloramina lub dwutlenek chloru. Przy zastosowaniu wstępnego ozonowania z końcowym chloraminowaniem łączne stężenie formaldehydu i acetaldehydu zwiększa się trzykrotnie w porównaniu z samym chloraminowaniem. Ogólnie stwierdza się, że ozonowanie z końcowym chloraminowaniem tworzy mniej pochodnych halogenowych niż ozonowanie z chlorowaniem końcowym [8]. Chloraminowanie skutecznie obniża potencjał tworzenia się THM, jednak stężenie chlorocyjan wzrasta wraz ze stężeniem chloramin [9].

W wyniku chlorowania powstają w wodzie nie tylko trójhalemetany, ale również pochodne chlorowe acetonitrylu, związków ketonowych, kwasu octowego, oraz wodoru chloru, chloropikryna, chlorocyjan i tróchlorofenol. Z tych związków tylko stężenia pochodnych chlorowcowych kwasu octowego są zbliżone do stężeń THM, natomiast pozostałe występują w ilościach śladowych. Powstawanie produktów chlorowania może być znacznie ograniczone przez zmianę utleniacza, miejsca jego dawkowania, bądź ostatecznie przez usunięcie już wytworzonych produktów [10].

Koagulacja i filtracja może usunąć od 60 do 80% prekursorów THM i innych. Potencjał tworzenia się trójhalemetanów (PTTHM) w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ można opisać zależnością od stężenia OWO bądź od absorbancji [10].

Oprócz trójhalemetanów w oczyszczonej i chlorowanej wodzie wodociągowej występują ogólne związki chloroorganiczne w stężeniu $\sim 3,4$ razy większym od THM. Obniżenie stężenia prekursorów trójhalemetanów można uzyskać zarówno w klasycznych procesach oczyszczania wody jak i przez biochemiczny rozkład. W tym ostatnim przypadku występuje jednak pewien paradoks, gdyż w miarę postępu procesów biochemicznego rozkładu w wodach rośnie stężenie związków organicznych o dużej zawartości grup tlenowych np. karboksylowych, aldehydowych czy ketonowych. Jest to głównie wynikiem przebiegających równolegle procesów humifikacji w wodzie [11]. Obecność grup tlenowych oraz nienasyconych wiązań sprzyja chlorowaniu związków organicznych, a tym samym powstawaniu chlorowcopochodnych (w tym chloroformu) oraz organicznych związków azotowych. Podobny efekt będzie występował w przypadku ozonowania, w wyniku którego nie następuje całkowite utlenienie zwią-

ków organicznych, lecz ich rozbieżenie na mniejsze cząsteczki z wytworzeniem dużej ilości grup tlenowych.

Podsumowanie

Należy zalecać pośrednie ujmowanie wody z rzek tak, aby umożliwić zaniechanie poboru wody z rzeki na okres jej awaryjnego zanieczyszczenia, bądź doprowadzić do wyrównania składu wody. Przy poborze wody ze zbiorników zaporowych oraz przez infiltrację sztuczną wykorzystuje się procesy samooczyszczania w wodzie i w gruncie. Znaczenie tych procesów jest ciągle niedoceniane.

W zbiornikach zaporowych można ograniczać skutki eutrofizacji przez utrzymywanie równowagi biologicznej oraz przez sztuczną destratyfikację.

W metodach oczyszczania wód w gruncie oprócz zjawisk fizyczno-chemicznych istotny wpływ mają procesy biochemiczne.

Wprowadzenie do wody silnych utleniaczy prowadzi do powstania ubocznych produktów, często o nieznanym wpływie na organizmy.

Filtracja powolna powinna być częściej wykorzystywana dla oczyszczania wód.

LITERATURA

1. E. J. BOUWER, P. B. GROWE: Biological processes in drinking water-treatment. JAWWA, 8, 1988, s. 82.
2. W. ŁAWACZ: Biostruktury w jeziorach (nie publikowane).
3. R. R. RAMAN, B. R. ARBUCKIE: Long term destratification in an Illinois Lake. JAWWA, 6, 1989, s. 66.
4. R. C. BURNS, R. W. F. HARDY: Nitrogen fixation in bacteria and higher plants. Springer-Verlag, 1975, N.Y.
5. S. NIEWOLAK: Fixation of atmospheric nitrogen by azotobacter sp. Acta Hydrobiol., 1972, 14, s. 287.
6. A. L. KOWAL: Gospodarowanie wodą we Francji. Gospodarka Wodna, 6, 1989.
7. N. J. D. GRAHAM: Slow sand filtration, John Wiley and Sons, 1988, N.Y.
8. W. H. GLAZE et al.: Evaluation of ozonation by-products from two California surface waters. JAWWA, 8, 1989, s. 66.
9. S. W. KRASNER et al.: The occurrence of disinfection by products in US drinking water. JAWWA, 8, 1989, s. 41.
10. A. A. STEVENS, L. A. MOORE, R. J. MILTNER: Formation and control of non-THM disinfection by-products. JAWWA, 8, 1989, s. 55.
11. T. KOWALSKI: Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych wód i ścieków oraz ich podatność na oczyszczanie. Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej Nr 59, seria Monografie Nr 27, Wrocław 1988.

CHEMICAL OR BIOLOGICAL TREATMENT?

Methods of surface water treatment are reviewed, particular consideration being given to physicochemical and biological processes. Of the chemical treatment methods, pre-

chlorination is criticized due to the formation of many hazardous substances which have unrecognized implications to human organisms. More attention than ever deserve biological processes and phenomena involved in natural or artificial infiltration, in slow filtration and, last but not least, in the habitat of impoundment reservoirs and lakes.