

Małgorzata Perchuć, Teresa Ziółkowska

## Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych

Wody podziemne stanowią cenne źródło wód do celów wodociagowych, jednak na ogół wymagają zastosowania odpowiednich procesów technologicznych, pozwalających na ich uzdatnienie do jakości odpowiadającej wymaganiom stawianym wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze. Wody podziemne, ze względu na rodzaj domieszek, można podzielić na cztery klasy czystości [1]. Podziału tego nie należy utożsamiać z klasami czystości wód powierzchniowych.

Do I klasy – wody o bardzo dobrej jakości – zaliczono te wody, których skład odpowiada wodom przeznaczonym do picia. Są to więc wody, które mogą być wykorzystywane do picia, na potrzeby gospodarcze i przemysłowe bez uzdatniania.

Do II klasy – wody o dobrej jakości – zaliczono te wody, których skład odpowiada wodom przeznaczonym do picia, z wyjątkiem zawartości związków żelaza i manganu. Do tej klasy nie zaliczono wód zawierających bardzo duże ilości związków żelaza i manganu, a także wód, w których żelazo i mangan mogą występować w połączeniach organicznych.

Do III klasy – wody o średniej jakości – zaliczono te wody, które zawierają podwyższone ilości związków żelaza i manganu, a ponadto wymagań dla wód do picia nie spełnia jeden lub dwa z następujących wskaźników: chlorki, twardość, azotyny, azotany, amoniak, barwa, liczba bakterii.

Do IV klasy – wody o złej jakości – zaliczono te wody, które nie spełniają wymagań stawianych wodzie do picia i wymagają skomplikowanego sposobu uzdatniania.

Wody podziemne najczęściej ujmowane są z utworów trzecio- i czwartorzędowych, z których powszechnie użytkowane są wysokiej jakości wody oligoceńskie. Jednakże z uwagi na narastający deficyt wody wytłania się potrzeba rozważenia możliwości wykorzystania także barwnych wód miocenijskich. W tej grupie wód nie występują wody I klasy czystości. Wszystkie wody trzeciorzędowe charakteryzują się wysoką twardością i podwyższoną zawartością związków żelaza. Sucha pozostałość w 80% wód wynosi poniżej 500 g/m<sup>3</sup>. Na wschodzie i północy kraju znajdują się wody należące do II klasy, na południu są wody klasy III, a w Polsce centralnej wody klasy IV. Zaliczenie do tej klasy wynika z dwóch przyczyn: bardzo wysokiej barwy i dużego zasolenia.

Wody miocenijskie, na tle wód podziemnych, charakteryzują się dużą stabilnością, wysoką zawartością związków żelaza i manganu oraz dużym stężeniem związków organicznych. Głównym czynnikiem powodującym bardzo wysoką, żółtawobrazową, barwę tych wód są związki humusowe, które podnoszą jej utlenialność i tworzą trudno usuwalne połączenia z żelazem i manganem. Stężenie tych związków w wodach miocenijskich z formacji brunatnowęglowej dochodzi niekiedy do kilkuset g/m<sup>3</sup>. Za trwałość połączeń związków humusowych z żelazem i manganem odpow-

wiedzialny jest odczyn wody. Najtrwalsze połączenia powstają przy pH=7. Substancje humusowe są bardzo aktywne i łatwo wchodzą w reakcje z innymi domieszkami wody, a szczególnie łatwo łączą się z metalami ciężkimi. Są to wielkocząsteczkowe związki organiczne o skomplikowanej budowie. Powstają one m.in. w procesach glebowych, w wyniku humifikacji roślin. Nagromadzenie produktów tego procesu występuje w warstwach wodonośnych miocenu. Ponadto związki humusowe są głównymi składnikami węgla brunatnych. Najczęściej wyodrębnianymi frakcjami związków humusowych są kwasy huminowe i humatowe, które mają zasadniczy wpływ na barwę wody.

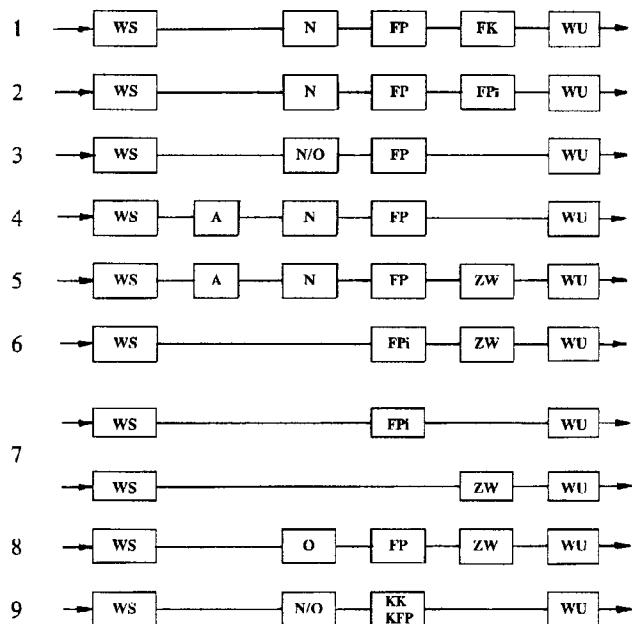
Kwasy humusowe powodują wzrost barwy i utlenialności wody, a także mogą być nośnikami metali tworzących rozpuszczalne w wodach kompleksy metaloorganiczne. Aktywne chemicznie związki humusowe reagują z domieszkami nieorganicznymi, w wyniku czego w wodach podziemnych, zawierających związki żelaza i manganu, powstają barwne, stabilne, połączenia kwasów humusowych z żelazem, głównie dwuwartościowym, oraz z manganem. Przy tworzeniu kompleksów organicznych podstawowe znaczenie mają fulwoksy i kwasy huminowe. Trwałość powstających związków kompleksowych wyraźnie zależy od pH wody. Przy odczynie bliskim obojętnemu powstają najtrwalsze połączenia żelazoorganiczne. Występowanie żelaza i manganu w formie barwnych kompleksów organicznych bardzo utrudnia procesy uzdatniania wody, zmierzające do obniżenia jej barwy i utlenialności oraz do usunięcia ponadnormatywnych stężeń żelaza i manganu [2-5].

Podwyższona barwa wody, wywołana najczęściej związkami humusowymi, oraz podwyższona zawartość żelaza i manganu, występujących zarówno w formie połączeń nieorganicznych jak i kompleksowych związków organicznych, powinny być usunięte z wody podziemnej. Uzdatnianie tego typu wód jest niekiedy bardzo trudne i wymaga zastosowania skomplikowanych układów technologicznych. Dobór odpowiedniej metody uzdatniania wody wiąże się z formą, w jakiej występują związki powodujące nieodpowiednie cechy wody [6-8].

### Metodyka badań

Badania nad opracowaniem koncepcji technologicznej uzdatniania wód miocenijskich, w celu ich wykorzystania do picia lub na potrzeby gospodarcze, wykonano w warunkach laboratoryjnych na urządzeniach modelowych służących do uzdatniania wód podziemnych, wykorzystując następujące procesy jednostkowe (rys.1):

- utlenianie sprężonym powietrzem lub ozonem,
- filtrację na złożu piaskowym, katalitycznym lub piroluzytowym,
- filtrację wspomaganą koagulacją w złożu piaskowym APIR,
- adsorpcję na złożu granulowanego węgla aktywnego WD-extra,



Rys. 1. Układy technologiczne uzdatniania wód mioceńskich (WS – woda surowa, WU – woda uzdatniona, A – alkalizacja, N – napowietrzanie, O – ozonowanie, FP – filtr piaskowy, FPI – filtr pirolizyowy, FK – filtr katalizacyjny, KK – koagulacja kontaktowa, KFP – filtracja wspomagana koagulacją, ZW – złożo węglowe)

– koagulację w złożu piaskowym do prowadzenia koagulacji kontaktowej,

– alkalizację roztworem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Jako koagulant stosowano siarczan glinu. Skład wód zawiera tabela 1, natomiast parametry pracy filtrów podano w tabeli 2.

Wszystkie badane wody wymagały obniżenia ponadnormatywnej barwy oraz usunięcia zwiększonej zawartości związków żelaza, manganu i substancji organicznych, w tym głównie związków humusowych. Wyniki badań technologicznych przedstawiono w tabelach 3–10.

## Dyskusja wyników

Charakterystykę wód rozpatrywanych w badaniach przedstawiono w tabeli 1, gdzie zamieszczono wyniki badań analitycznych wód ze studni o głębokościach 40–240 m. Tylko jedna studnia nr 6 miała głębokość 40 m, natomiast głębokości pozostałych studni wynosiły 100–240 m.

Rozpatrywane wody o numerach studni 1–5, pobierane z różnych studni z terenu Warszawy i jej okolic, charakteryzowały się pewnymi cechami wspólnymi. Wszystkie badane wody miały prawie obojętny odczyn ( $\text{pH}=6,8\div6,9$ ) i zasadowość ogólną wody wahającą się w granicach od 4,3 do 5,6  $\text{val/m}^3$ . Ponadto zawartość azotu azotynowego dla czterech rozpatrywanych studni była zbliżona i wynosiła  $0,001\div0,007 \text{ gN/m}^3$ , a dla studni nr 5, znajdującej się w Cukrowni „Guzów”, stężenie azotu azotynowego było nieco wyższe i wynosiło  $0,015 \text{ gN/m}^3$ . Również zawartość azotu azotanowego we wszystkich badanych wodach była niska i wynosiła  $0,06\div0,12 \text{ gN/m}^3$ . Wszystkie rozpatrywane wody wykazywały zbliżone, stosunkowo niskie, zasolenie wyrażone przewodnictwem w granicach  $210\div330 \mu\text{S/cm}$  oraz suchą pozostałością wynoszącą  $302\div335 \text{ g/m}^3$  i pozostałością po prażeniu wynoszącą  $231\div287 \text{ g/m}^3$ .

Zawartość substancji organicznych była również podobna, gdyż utlenialność wód wahała się w granicach  $5,8\div9,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ , a straty przy prażeniu wynosiły  $24\div100 \text{ g/m}^3$ . Pewne zróżnicowanie w zawartości kwasów humusowych w tych wodach wynoszące  $9,62\div20,06 \text{ g/m}^3$ , wpływało na niewielkie zmiany barwy wahające się w granicach  $30\div40 \text{ gPt/m}^3$  i na zmianę wartości absorbancji UV wynoszącej  $21,0\div40,5$ . Natomiast wyraźne zróżnicowanie występowało w zawartości żelaza dwuwartościowego  $0,4\div4,0 \text{ gFe}^{2+}/\text{m}^3$ , żelaza ogólnego  $0,5\div7,0 \text{ gFe}/\text{m}^3$ , manganu  $0\div0,45 \text{ gMn}/\text{m}^3$ , azotu amonowego  $0,4\div1,2 \text{ gN}/\text{m}^3$  i twardości wody  $1,8\div5,5 \text{ val/m}^3$ .

Od wód omówionych wyżej nieco różniły się swoim składem wody ze studni nr 6, 7 i 8. Ich barwa wynosiła 65 i 125  $\text{gPt/m}^3$  i była wywołana obecnością związków humusowych w stężeniach 12,24 i 41,14  $\text{g/m}^3$ , które powodowały również wysoką

Tabela 1. Charakterystyka wód z analizowanych studni

| Parametr, jednostka                            | 1<br>Brwinów | 2<br>PIG | 3<br>Cmentarz<br>na Wólce<br>Węglowej | 4<br>POLFA | 5<br>Cukrownia<br>„Guzów” | 6<br>Warszawa<br>„Łakomy” | Boryszew       |                |
|------------------------------------------------|--------------|----------|---------------------------------------|------------|---------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
|                                                |              |          |                                       |            |                           |                           | 7<br>studnia A | 8<br>studnia B |
| Barwa, $\text{gPt/m}^3$                        | 37           | 35       | 40                                    | 38         | 30                        | 95                        | 65             | 125            |
| Mętność, $\text{g/m}^3$                        | 5            | 3        | 2                                     | 1          | 1                         | 2                         | 1              | 1              |
| pH, –                                          | 6,96         | 6,90     | 6,90                                  | 6,90       | 6,80                      | 7,30                      | 7,63           | 7,68           |
| Zasadowość og., $\text{val/m}^3$               | 5,2          | 5,2      | 5,6                                   | 5,5        | 4,3                       | 3,5                       | 6,15           | 6,15           |
| Zasadowość alkal., $\text{val/m}^3$            | 0            | 1,4      | 1,4                                   | 0,5        | 2,5                       | 0                         | 2,85           | 2,55           |
| Twardość og., $\text{val/m}^3$                 | 5,5          | 3,8      | 4,2                                   | 5,0        | 1,8                       | 3,9                       | 3,3            | 3,6            |
| Twardość nw., $\text{val/m}^3$                 | 0,3          | 0        | 0                                     | 0          | 0                         | 0,4                       | 0              | 0              |
| $\text{CO}_2$ wolny, $\text{gCO}_2/\text{m}^3$ | 0,8          | 0,4      | 0,8                                   | 1,0        | 0,7                       | 0,45                      | 0,45           | 0              |
| Żelazo (II), $\text{gFe}/\text{m}^3$           | 3,0          | 4,0      | 0,8                                   | 0,4        | 1,0                       | 1,2                       | 0              | 0              |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$         | 4,2          | 7,0      | 1,5                                   | 0,5        | 1,2                       | 5,2                       | 0,7            | 0,5            |
| Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$                | 0,45         | 0,33     | 0,30                                  | 0,20       | nw                        | 0,33                      | 0,05           | śl             |
| Chlorki, $\text{gCl}/\text{m}^3$               | 7,5          | 21,3     | 14,0                                  | 14,2       | 42,6                      | 21,3                      | 207            | 241            |
| Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$      | 6,0          | 20,0     | 40,1                                  | 26,0       | 22,4                      | 15,0                      | 36,0           | 32,0           |
| Krzemionka, $\text{gSiO}_2/\text{m}^3$         | 39,0         | 42,0     | 45,0                                  | 35,0       | 55,0                      | nb                        | nb             | nb             |
| Azot amonowy, $\text{gN}/\text{m}^3$           | 0,5          | 0,4      | 1,2                                   | 0,6        | 0,4                       | 0,62                      | 0,96           | 0,68           |
| Azot azotynowy, $\text{gN}/\text{m}^3$         | 0,007        | 0,001    | 0,002                                 | 0,001      | 0,015                     | 0,021                     | 0,007          | 0,005          |
| Azot azotanowy, $\text{gN}/\text{m}^3$         | 0,12         | 0,06     | 0,14                                  | 0,15       | 0,10                      | 0,30                      | 0,6            | 0,25           |
| Sucha poz., $\text{g/m}^3$                     | 302          | 305      | 308                                   | 335        | 332                       | 235                       | 714            | 770            |
| Pozost. po praż., $\text{g/m}^3$               | 278          | 247      | 231                                   | 235        | 287                       | nb                        | nb             | nb             |
| Str. praż., $\text{g/m}^3$                     | 24           | 58       | 77                                    | 100        | 34                        | nb                        | nb             | nb             |
| Przewodnictwo, $\mu\text{S/cm}$                | 198          | 210      | 220                                   | 250        | 232                       | 350                       | 1.296          | 1.323          |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$         | 6,8          | 5,8      | 7,6                                   | 9,0        | 6,5                       | 12,7                      | 8,5            | 11,5           |
| Absorbancja UV <sub>254</sub> , –              | 21,22        | 21,00    | 40,52                                 | 39,64      | 34,89                     | 76,0                      | 37,42          | 55,40          |
| Kwasy humusowe, $\text{g/m}^3$                 | 9,62         | 10,12    | 15,30                                 | 20,06      | 12,24                     | 17,8                      | 12,24          | 41,14          |

Tabela 2. Parametry złoź filtracyjnych

| Rodzaj złoźa                                                                                    | Wysokość, m | Średnica, mm | Uziarnienie, mm | Kierunek filtracji |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|-----------------|--------------------|
| Piaskowe                                                                                        | 1,3         | 35           | 0,8+1,4         | ↓                  |
| Piroluzytowe                                                                                    | 1,3         | 30           | 1,0+2,5         | ↓                  |
| Piaskowe uaktywnione $\text{KMnO}_4$                                                            | 1,3         | 30           | 0,8+1,4         | ↓                  |
| Piaskowe kontaktowe                                                                             | 1,0         | 30           | 0,2+1,1         | ↑                  |
| Węglowe – węgiel aktywny WD-ekstra                                                              | 1,0         | 35           | 0,75+2,0        | ↓                  |
| APIR – piasek z domieszką katalizatora<br>masa alkalinizująca + masa alkalinizująco-utleniająca | 1,0         | 30           | 0,5+1,8         | ↑                  |

utlenialność 8,5 i 11,5  $\text{gO}_2/\text{m}^3$ . Sucha pozostałość tych wód wynosiła 714+770  $\text{g/m}^3$ , a przewodnictwo 1.296 i 1.323  $\mu\text{S/cm}$ . Wody wykazywały zasadowość alkaliczną 2,8 val/ $\text{m}^3$ , przy niskiej zawartości związków żelaza 0,7+0,9  $\text{gFe/m}^3$  i manganu w ilościach śl+0,33  $\text{gMn/m}^3$ . Zawartość azotu amonowego była podwyższona i wynosiła 0,62 i 0,96  $\text{gN/m}^3$ , przy małej zawartości azotu azotanowego wynoszącej 0,25 i 0,60  $\text{gN/m}^3$ .

Wszystkie rozpatrywane wody studienne charakteryzowały się wysoką barwą i podwyższoną zawartością związków żelaza i manganu. Jednocześnie zauważono zróżnicowanie formy, w jakiej żelazo i mangan występowały w rozpatrywanych wodach, co miało zasadniczy wpływ na przebieg stosowanych procesów technologicznych uzdatniania tych wód i ich skuteczność.

Z uwagi na przyjęte w pracy założenie wykorzystania tych wód do picia i na potrzeby gospodarcze, ich uzdatnianie prowadzone było metodami uzasadnionymi z punktu widzenia technologicznego i ekonomicznego pod kątem usunięcia substancji występujących w ilościach ponadnormatywnych. Podatność na poszczególne metody technologiczne badanych wód była różna i wiązała się przede wszystkim z rodzajem i ilością związków żelaza i manganu oraz związków organicznych obecnych w wodzie. Badania technologiczne w każdym przypadku rozpoczynano od klasycznych metod stosowanych do uzdatniania wód podziemnych i w miarę potrzeby wzbogacano je o dalsze procesy jednostkowe. Tworzony w ten sposób układ badawczy doprowadził w każdym przypadku do określenia skutecznego układu technologicznego uzdatniania rozpatrywanych wód mioceńskich. Z uwagi na skład badanych wód i ich podatność na uzdatnianie można podzielić je na cztery charakterystyczne grupy:

I – wody ze studni nr 1 i 2, charakteryzujące się podwyższoną zawartością żelaza i manganu, lecz małą zawartością związków organicznych (tab.3.4). Podwyższona barwa wody wywołana była przede wszystkim obecnością wytrącającego się z wody wodorotlenku żelaza  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Żelazo i mangan występowały w tych wodach głównie w formie wodorowęglanów. Przy takich właściwościach wody skuteczne są metody uzdatniania zapewniające dobre warunki utleniania  $\text{Fe}(\text{II})$  do  $\text{Fe}(\text{III})$  i  $\text{Mn}(\text{II})$  do  $\text{Mn}(\text{IV})$ . Dla wody ze studni nr 1 wystarczające było zastosowanie układu 1, 2 lub 3, a dla wody ze studni nr 3, choć układy te były skuteczne,

to zastosowanie układu 9, opartego na koagulacji kontaktowej, dawało najlepsze efekty jej uzdatniania. W wyniku zastosowania jednego z wymienionych układów technologicznych następowało usunięcie z wody żelaza, manganu, obniżenie utlenialności i barwy wody.

II – wody ze studni nr 3, 4 i 6, charakteryzujące się zawartością żelaza 1,5+5,2  $\text{gFe/m}^3$  i podwyższoną zawartością manganu dochodzącą do 0,33  $\text{gMn/m}^3$  (tab.5+7). Przy podwyższonej barwie do 40+95  $\text{gPt/m}^3$  występowała zwiększona zawartość związków organicznych, wyrażonych utlenialnością dochodzącą do 9,0+12,7  $\text{gO}_2/\text{m}^3$ , wielkością absorbancji UV 41,0+76,0, przy zawartości kwasów humusowych 20+43  $\text{g/m}^3$ . Z charakterystyki wody i podatności jej na uzdatnianie wynika, że żelazo i mangan występowały głównie w formie kompleksowych związków organicznych. Potwierdzone to zostało małą podatnością tych wód na metody uzdatniania stosowane dla wód I grupy. W tym przypadku, z uwagi na obecność organicznych połączeń żelaza i manganu oraz występowanie kwasów humusowych, skuteczna okazała się alkalizacja powodująca podwyższenie odczynu do  $\text{pH}>8,5$ , przy którym trwałość kwasów humusowych maleje, a utlenianie żelaza i manganu zachodzi szybciej. Skuteczne było również zastosowanie silnych utleniaczy w celu zmiany struktury związków organicznych i łatwiejsze usunięcie ich z wody w procesie koagulacji kontaktowej bądź sorpcji. Należy zaznaczyć, że skuteczne dawki ozonu są jednak bardzo wysokie. Efektywne metody uzdatniania tych wód to układy 5, 6 lub 9, z których najlepsza jest metoda koagulacji kontaktowej poprzedzonej napowietrzaniem. Również bardzo dobre efekty uzdatniania wody ze studni nr 6 uzyskano przy zastosowaniu filtracji wspomaganą koagulacją na złożu APIR.

III – woda ze studni nr 5, charakteryzująca się małą zawartością żelaza występującego w ilości 1,2  $\text{gFe/m}^3$ , brakiem manganu, jednak o podwyższonej barwie wywołanej obecnością związków organicznych wyrażonych utlenialnością wynoszącą 6,5  $\text{gO}_2/\text{m}^3$  i absorbancją UV równą 34,89, przy występowaniu kwasów humusowych w stężeniu 12,2  $\text{g/m}^3$  (tab.8). Żelazo występowało w formie związków organicznych nadających wodzie podwyższoną barwę dochodzącą do 30  $\text{gPt/m}^3$ . W tym przypadku skuteczna

Tabela 3. Uzdatnianie wody ze studni nr 1 metodą napowietrzania i dwustopniowej filtracji  
(I – filtr piaskowy, II – filtr katalizacyjny,  $v_f=5 \text{ m/h}$ , III – filtr piroluzytowy, czas napowietrzania 3 min)

| Parametr, jednostka                    | Woda surowa | I     | I+II  | I+III |
|----------------------------------------|-------------|-------|-------|-------|
| Barwa, $\text{gPt/m}^3$                | 37          | 25    | 12    | 11    |
| Mętność, $\text{g/m}^3$                | 5           | 1     | 1     | 1     |
| pH, –                                  | 7,0         | 7,7   | 7,8   | 7,6   |
| Żelazo (II), $\text{gFe/m}^3$          | 3,0         | nw    | nw    | nw    |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe/m}^3$        | 4,2         | 0,45  | 0,04  | 0,20  |
| Mangan, $\text{gMn/m}^3$               | 0,45        | 0,45  | nw    | nw    |
| Azot amonowy, $\text{gN/m}^3$          | 0,5         | 0,5   | 0,45  | 0,45  |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$ | 6,8         | 4,4   | 3,5   | 1,7   |
| Absorbancja UV, –                      | 21,92       | 20,99 | 13,40 | 7,82  |

Tabela 4. Uzdatanianie wody ze studni nr 2 metodą napowietrzania i koagulacji kontaktowej siarczanem glinu ( $v_r=7\text{ m/h}$ , czas napowietrzania 3 min)

| Parametr, jednostka                     | Woda surowa | Dawka koagulantu, $\text{gAl}_2(\text{SO}_4)_3/\text{m}^3$ |       |       |       |
|-----------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                         |             | 5                                                          | 10    | 20    | 30    |
| Barwa, $\text{gPt}/\text{m}^3$          | 35          | 15                                                         | 14    | 11    | 10    |
| Mętność, $\text{g}/\text{m}^3$          | 5           | 1                                                          | 1     | 1     | 1     |
| pH, –                                   | 7,1         | 8,0                                                        | 7,93  | 7,78  | 7,7   |
| Zasadowość og., $\text{val}/\text{m}^3$ | 5,2         | 5,0                                                        | 4,4   | 4,4   | 4,4   |
| Żelazo (II), $\text{gFe}/\text{m}^3$    | 4,0         | nw                                                         | nw    | nw    | nw    |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$  | 7,0         | 0,15                                                       | 0,045 | 0,045 | 0,03  |
| Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$         | 0,33        | 0,15                                                       | 0,15  | 0,045 | nw    |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$  | 5,8         | 4,4                                                        | 4,4   | 4,3   | 4,2   |
| Absorbancja UV, –                       | 20,72       | 17,54                                                      | 16,46 | 15,00 | 15,11 |
| Glin, $\text{gAl}/\text{m}^3$           | –           | 0,15                                                       | 0,20  | 0,25  | 0,36  |

Tabela 5. Uzdatanianie wody ze studni nr 3 metodą koagulacji kontaktowej siarczanem glinu (czas napowietrzania 3 min,  $v_r=5\text{ m/h}$  i  $10\text{ m/h}$ )

| Parametr, jednostka                           | Woda surowa | v <sub>r</sub> =10 m/h                                                             |       |       | v <sub>r</sub> =5 m/h |       |      |
|-----------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------|-------|------|
|                                               |             | Dawka koagulantu, gAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> |       |       |                       |       |      |
|                                               |             | 30                                                                                 | 40    | 50    | 30                    | 40    | 50   |
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                     | 40          | 27                                                                                 | 40    | 16    | 18                    | 14    | 13   |
| Mętność, g/m <sup>3</sup>                     | 2           | 2                                                                                  | 1     | 1     | 1                     | 1     | 1    |
| pH, –                                         | 6,9         | 6,8                                                                                | 6,7   | 6,8   | 6,8                   | 6,7   | 6,8  |
| Zasadowość og., val/m <sup>3</sup>            | 5,6         | 5,2                                                                                | 4,9   | 4,7   | 5,2                   | 4,9   | 4,7  |
| Żelazo (II), gFe/m                            | 0,8         | nw                                                                                 | nw    | nw    | nw                    | nw    | nw   |
| Żelazo ogólne, gFe/m <sup>3</sup>             | 1,5         | 0,55                                                                               | 0,30  | 0,17  | 0,17                  | 0,15  | 0,12 |
| Mangan, gMn/m <sup>3</sup>                    | 0,3         | 0,3                                                                                | 0,30  | 0,30  | 0,3                   | 0,3   | 0,3  |
| Azot amonowy, gN/m <sup>3</sup>               | 1,2         | 0,4                                                                                | 0,4   | 0,40  | 0,34                  | 0,34  | 0,34 |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 7,6         | 4,9                                                                                | 4,0   | 3,8   | 4,0                   | 3,85  | 3,6  |
| Absorbancja UV, –                             | 40,52       | 18,30                                                                              | 15,60 | 12,70 | 15,60                 | 14,91 | 14,0 |
| Glin, gAl/m <sup>3</sup>                      | nw          | 0,60                                                                               | 0,65  | 0,72  | 0,40                  | 0,4   | 0,6  |

Tabela 6. Uzdatanianie wody ze studni nr 4 metodą filtracji jednostopniowej

| Parametr, jednostka                        | Woda surowa | Filtr piroluzytowy |                     | Filtr węglowy      |                     |
|--------------------------------------------|-------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
|                                            |             | $v_r=5\text{ m/h}$ | $v_r=10\text{ m/h}$ | $t_k=6\text{ min}$ | $t_k=12\text{ min}$ |
| Barwa, $\text{gPt}/\text{m}^3$             | 38          | 19                 | 25                  | 13                 | 6                   |
| pH, –                                      | 6,9         | 7,1                | 7,0                 | 8,5                | 8,5                 |
| Zasadowość og., $\text{val}/\text{m}^3$    | 5,5         | 5,5                | 5,5                 | 5,7                | 5,7                 |
| Dwutlenek węgla, $\text{gCO}_2/\text{m}^3$ | 1,0         | 0,4                | 0,45                | nw                 | nw                  |
| Żelazo (II), $\text{gFe}/\text{m}^3$       | 0,4         | nw                 | nw                  | nw                 | nw                  |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$     | 0,5         | 0,15               | 0,20                | 0,1                | 0,06                |
| Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$            | 0,2         | nw                 | nw                  | nw                 | nw                  |
| Azot amonowy, $\text{gN}/\text{m}^3$       | 0,6         | 0,5                | 0,5                 | 0,4                | 0,25                |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$     | 9,0         | 2,9                | 4,5                 | 1,9                | 1,4                 |
| Absorbancja UV, –                          | 39,64       | 9,99               | 17,02               | 6,98               | 2,17                |

Tabela 7. Wyniki badań nad uzdatnianiem wody ze studni nr 6 metodą filtracji przez złożo APIR wspomaganej koagulacją siarczanem glinu (złożo APIR  $h=1,0\text{ m}$ , złożo węglowe CUNO  $h=0,6\text{ m}$ ,  $v_r=10\text{ m/h}$ , czas kontaktu ok. 4 min)

| Parametr, jednostka                     | Woda surowa | Dawka koagulantu, $\text{gAl}_2(\text{SO}_4)_3/\text{m}^3$ |      |      |      |
|-----------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|------|------|------|
|                                         |             | 80                                                         |      | 100  |      |
|                                         |             | APIR                                                       | CUNO | APIR | CUNO |
| Barwa, $\text{gPt}/\text{m}^3$          | 95          | 22                                                         | 4    | 20   | 4    |
| Mętność, $\text{g}/\text{m}^3$          | 2           | 1                                                          | 1    | 1    | 1    |
| pH, –                                   | 7,3         | 7,6                                                        | 8,7  | 7,4  | 8,7  |
| Zasadowość og., $\text{val}/\text{m}^3$ | 3,5         | 3,3                                                        | 3,2  | 3,2  | 3,3  |
| Żelazo (II), $\text{gFe}/\text{m}^3$    | 1,2         | nw                                                         | nw   | nw   | nw   |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$  | 5,2         | 0,20                                                       | 0,05 | 0,20 | 0,05 |
| Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$         | 0,33        | 0,20                                                       | 0,06 | 0,20 | 0,05 |
| Azot amonowy, $\text{gN}/\text{m}^3$    | 0,62        | 0,10                                                       | 0,10 | 0,09 | 0,09 |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$  | 12,7        | 4,8                                                        | 1,3  | 4,6  | 1,2  |
| Absorbancja UV, –                       | 76,0        | 16,7                                                       | 0,51 | 15,9 | 0,50 |
| Kwasy humusowe, $\text{g}/\text{m}^3$   | 17,8        | 12,5                                                       | 4,7  | 10,2 | 4,7  |

Tabela 8. Uzdatnianie wody ze studni nr 5 metodą koagulacji kontaktowej siarczanem glinu (czas napowietrzania 3 min,  $v_f=7$  m/h, złożo węglowe WD-Extra,  $t_k=6$  min)

| Parametr, jednostka                      | Woda surowa | Dawka koagulantu, $\text{gAl}_2(\text{SO}_4)_3/\text{m}^3$ |       |          |
|------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|-------|----------|
|                                          |             | 30                                                         | 50    | WD-extra |
| Barwa, $\text{gPt}/\text{m}^3$           | 35          | 26                                                         | 12    | 10       |
| pH, –                                    | 6,8         | 6,8                                                        | 6,7   | 8,8      |
| Zasadowość og., $\text{val}/\text{m}^3$  | 4,3         | 3,8                                                        | 3,7   | 3,5      |
| Dwutlenek węgla, $\text{val}/\text{m}^3$ | 0,7         | 0,5                                                        | 0,5   | 0,5      |
| Żelazo (II), $\text{gFe}/\text{m}^3$     | 1,0         | nw                                                         | nw    | nw       |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$   | 1,2         | 0,4                                                        | 0,2   | 0,35     |
| Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$          | nw          | nw                                                         | nw    | nw       |
| Azot amonowy, $\text{gN}/\text{m}^3$     | 0,44        | 0,44                                                       | 0,4   | 0,3      |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$   | 6,5         | 5,2                                                        | 3,0   | 1,2      |
| Absorbancja UV, –                        | 34,89       | 17,54                                                      | 11,23 | 7,35     |
| Glin, $\text{gAl}/\text{m}^3$            | nw          | 0,58                                                       | 0,64  | 0,72     |

Tabela 9. Wyniki badań nad uzdatnianiem wody ze studni nr 7 (A) metodą filtracji przez złożo piaskowe wspomaganą koagulacją siarczanem glinu (złożo piaskowe o uziarnieniu  $0,8+1,6$  mm i wysokości  $h=1,0$  m, złożo węglowe Filtrasorb 300 o wysokości  $h=0,6$  m,  $v=10$  m/h, czas kontaktu ok. 4 min)

| Parametr, jednostka                      | Woda surowa | Dawka koagulantu, $\text{gAl}_2(\text{SO}_4)_3/\text{m}^3$ |       |       |                       |
|------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------|
|                                          |             | 25                                                         | 40    | 50    | 20<br>+ złożo węglowe |
| Barwa, $\text{gPt}/\text{m}^3$           | 65          | 23                                                         | 19    | 19    | 5                     |
| Mętność, $\text{g}/\text{m}^3$           | 1           | 1                                                          | 1     | 1     | 1                     |
| pH, –                                    | 7,6         | 7,5                                                        | 7,5   | 7,4   | 8,6                   |
| Zasadowość og., $\text{val}/\text{m}^3$  | 6,15        | 5,75                                                       | 5,65  | 5,55  | 6,0                   |
| Żelazo (II), $\text{gFe}/\text{m}^3$     | 0           | 0                                                          | 0     | 0     | 0                     |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$   | 0,7         | 0,06                                                       | 0,03  | 0,03  | nw                    |
| Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$          | 0,05        | śl                                                         | nw    | nw    | nw                    |
| Dwutlenek węgla, $\text{val}/\text{m}^3$ | 0,45        | 0,5                                                        | 0,5   | 0,55  | nw                    |
| Azot amonowy, $\text{gN}/\text{m}^3$     | 0,96        | 0,77                                                       | 0,77  | 0,77  | 0,70                  |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$   | 8,5         | 4,2                                                        | 3,4   | 3,7   | 0,8                   |
| Absorbancja UV, –                        | 37,42       | 18,45                                                      | 13,64 | 16,44 | 0,75                  |
| Kwasy humusowe, $\text{g}/\text{m}^3$    | 12,2        | nb                                                         | nb    | nb    | 4,5                   |
| Fluorki, $\text{gF}^-/\text{m}^3$        | 0,6         | 0,6                                                        | 0,6   | 0,6   | 0,6                   |

Tabela 10. Wyniki badań nad uzdatnianiem wody ze studni nr 8 (B) metodą filtracji przez złożo piaskowe wspomaganą koagulacją siarczanem glinu (złożo węglowe Filtrasorb 300 o wysokości  $h=0,6$  m,  $v=10$  m/h, czas kontaktu ok. 4 min)

| Parametr, jednostka                      | Woda surowa | Dawka koagulantu, $\text{gAl}_2(\text{SO}_4)_3/\text{m}^3$ |       |       |                       |
|------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------|
|                                          |             | 50                                                         | 40    | 25    | 25<br>+ złożo węglowe |
| Barwa, $\text{gPt}/\text{m}^3$           | 125         | 16                                                         | 19    | 35    | 5                     |
| Mętność, $\text{g}/\text{m}^3$           | 1           | 1                                                          | 1     | 1     | 1                     |
| pH, –                                    | 7,7         | 7,5                                                        | 7,55  | 7,6   | 8,9                   |
| Zasadowość og., $\text{val}/\text{m}^3$  | 6,15        | 5,2                                                        | 5,82  | 5,9   | 6,1                   |
| Żelazo ogólne, $\text{gFe}/\text{m}^3$   | 0,9         | 0,03                                                       | 0,04  | 0,04  | 0,02                  |
| Mangan, $\text{gMn}/\text{m}^3$          | śl          | nw                                                         | nw    | nw    | nw                    |
| Dwutlenek węgla, $\text{val}/\text{m}^3$ | 0,5         | 0,5                                                        | 0,5   | 0,5   | nw                    |
| Azot amonowy, $\text{gN}/\text{m}^3$     | 0,68        | 0,68                                                       | 0,68  | 0,68  | 0,64                  |
| Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$   | 11,5        | 3,6                                                        | 4,1   | 5,1   | 0,8                   |
| Absorbancja UV, –                        | 55,40       | 11,57                                                      | 15,47 | 23,79 | 23,79                 |
| Kwasy humusowe, $\text{g}/\text{m}^3$    | 41,1        | 8,7                                                        | 9,7   | 10,7  | 8,3                   |

jest metoda koagulacji kontaktowej i sorpcji. Proponowany więc sposób uzdatniania tego typu wód to układy 7 i 9.

IV – wody ze studni 7 i 8, charakteryzujące się małą zawartością żelaza  $0,7+0,9$   $\text{gFe}/\text{m}^3$ , śladową zawartością manganu, jednak o wysokiej barwie wywołanej obecnością związków organicznych wyrażonych utlenialnością wynoszącą  $8,5+11,5$   $\text{gO}_2/\text{m}^3$  i absorbancją UV równą  $37,42+55,40$ , przy zawartości kwasów humusowych  $12,2+41,1$   $\text{g}/\text{m}^3$  (tab.9,10). Żelazo występowało w formie związków organicznych nadających wodzie podwyższoną barwę dochodzącą do  $65+125$   $\text{gPt}/\text{m}^3$ . W tym przypadku skuteczna okazała się filtracja wspomaganą koagulacją i sorpcją.

Proponowany więc sposób uzdatniania tego typu wód to układ nr 9. Zastosowanie wstępnego ozonowania przed procesem koagulacji bądź sorpcji nie dawało oczekiwanego efektu, gdyż nie następowało naruszenie struktury barwnych związków humusowych, a w związku z tym barwa wody nie ulegała zmianie.

W celu zwiększenia efektywności procesu uzdatniania wody, w niektórych przypadkach można połączyć proponowane wyżej układy technologiczne tworząc wielostopniowy system uzdatniania zapewniający uzyskanie wody o wyższej jakości, w którym proces adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym jest końcowym etapem uzdatniania.

Rozpatrywane w badaniach wody mioceńskie pobierane z terenu Warszawy i jej okolic mają zróżnicowany skład i wymagają stosowania różnych, indywidualnie ustalanych sposobów ich uzdatniania, gdyż w stanie surowym nie mogą być wykorzystywane do celów komunalnych. Wydaje się jednak, że wykorzystanie tych wód jako źródła wody do picia i na potrzeby gospodarcze byłoby celowe, gdyż istnieją skuteczne metody ich uzdatniania. W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że dla większości rozpatrywanych barwnych wód mioceńskich skuteczną metodą uzdatniania jest koagulacja siarczanem glinu prowadzona w złożu piaszkowym. Można stosować klasyczną koagulację kontaktową, poprzez wprowadzanie koagulantu do wody surowej doprowadzanej na złożo piaskowe w kierunku od dołu do góry. Skuteczna jest również metoda filtracji wspomaganej koagulacją siarczanem glinu, w której koagulant wprowadzany jest do wody przed filtrami piaskowymi pracującymi w układzie klasycznym. W obu przypadkach istotna jest odpowiednia dawka koagulantu, która dla rozpatrywanych wód wahała się w szerokich granicach  $20\text{--}40\text{ g/m}^3$ . Istotnym czynnikiem jest również prędkość filtracji wody, która w przypadku koagulacji kontaktowej nie powinna przekraczać  $5\text{ m/h}$ . Prędkość filtracji przy stosowaniu wspomaganego jej koagulacją może być wyższa. Zastosowanie procesu koagulacji zachodzącej w złożu piaszkowym jest dla barwnych wód podziemnych metodą najbardziej skuteczną, gwarantującą uzyskanie wody o dobrej jakości. W niektórych przypadkach można uzyskać znaczne polepszenie jakości wody poprzez zastosowanie po procesie koagulacji sorpcji na granulowanym węglu aktywnym. Zastosowanie złoża węglowych pozwala na zmniejszenie wymaganej dawki koagulantu.

## Podsumowanie

W badaniach wykazano, że wody mioceńskie mogą być wykorzystywane do celów wodociągowych po usunięciu z nich ponadnormatywnych stężeń związków żelaza i manganu oraz związków organicznych powodujących wysoką barwę wody. Uzdatnianie wód mioceńskich wiąże się z usunięciem zarówno nieorganicznych jak i organicznych form żelaza i manganu oraz

trwałych kompleksowych związków humusowych. Uzdatnianie barwnych wód mioceńskich jest trudne, lecz możliwe i zależy od składu wody i jej podatności na procesy utleniania, strącania, filtracji, adsorpcji bądź koagulacji kontaktowej. Dobór odpowiedniego układu technologicznego uzdatniania wody zależy od jej początkowego składu i wymagań stawianych wodzie uzdatnionej.

Nie można określić jednoznacznej procedury technologicznej do uzdatniania barwnych wód podziemnych, gdyż ich skład jest zróżnicowany i wymagają one indywidualnego traktowania. Z przeprowadzonych badań wynika, że najbardziej skuteczną metodą uzdatniania barwnych wód mioceńskich jest koagulacja siarczanem glinu prowadzona w złożu piaszkowym z końcowym procesem sorpcji na granulowanym węglu aktywnym.

## LITERATURA

1. Atlas hydrogeologiczny Polski. WG, Warszawa 1989.
2. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Usuwanie substancji humusowych z wody w środowisku alkalicznym. Ochrona Środowiska, 1988, nr 2(35), ss. 3-5.
3. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Problemy związane z występowaniem związków humusowych w wodach naturalnych. GWiTS, 1987, nr 5.
4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Wpływ pH na usuwanie kwasów humusowych z wody. GWiTS, 1984, nr 10.
5. M. PERCHUĆ: Analiza metod uzdatniania barwnych wód podziemnych. GWiTS, 1993, nr 3.
6. M. PERCHUĆ: Sposoby uzdatniania wód mioceńskich z terenu Warszawy. GWiTS, 1993, nr 5.
7. M. PERCHUĆ, T. ZIÓLKOWSKA: Badania analityczno-technologiczne możliwości uzdatniania zabarwionych wód mioceńskich na przykładzie 5 studni z terenu Warszawy. Inst. Zaop. w Wodę i Bud. Wodn. PW, 1992 (praca nie publikowana).
8. Z. HEIDRICH, M. PERCHUĆ, T. ZIÓLKOWSKA: Badania technologiczne nad uzdatnianiem wody podziemnej ujmowanej na potrzeby wodociągu w Boryszewie. Inst. Zaop. w Wodę i Bud. Wodn. PW, 1992 (praca nie publikowana).

## On the Treatment of Groundwater with High Coloured Matter Content

*Taking into account the ever increasing water deficit, consideration is now being given to the potentiality of using Miocene waters for the purpose of municipal supply. Miocene waters are characterized by the following parameters – high stability, high iron and manganese concentrations, and large amounts of organic matter. Coloured matter content is particularly high, with humic substances as the main contributing factor. The presence of humic substances is responsible for the yellowish brown colour, for the increased COD, and for the formation of humic acid/iron or humic acid/manganese complexes which are difficult to remove. Humic substance concentrations in Miocene waters drawn from brown coal formations in some instances amount to several hundred grams per cubic meter. Miocene water is hardly ever amenable to treatment, and often requires application of sophisticated treatment trains. The choice of the treatment method depends*

*on the form of occurrence of those pollutants that deteriorate the quality of the water. The Miocene waters under study were drawn in Warsaw and its immediate vicinity. They varied in composition from one intake to another, thus requiring an individual treatment train, because – in raw condition – they were not fit for municipal supply. The technological trains proposed for the treatment of Miocene water were similar to the conventional ones. They were to create favourable conditions for the oxidation of iron and manganese (and, thereafter, for their mechanical retention on appropriately selected filters) or for the separation of organics. The number of unit processes included in the treatment train varied with the composition of the water to be treated and with the final quality desired. Water coagulation on a sand bed was often found to be successful.*