

Małgorzata Perchuć, Małgorzata Jaroszewska

Badania skuteczności wybranych procesów technologicznych w oczyszczaniu wody o dużej intensywności barwy

W wodach podziemnych występują dwie frakcje wodnych kwasów humusowych (KH), tj. kwasy huminowe i kwasy fulwowe, które wykazują właściwości hydrofobowe przy małych wartościach pH wody [1,4]. Kwasy humusowe określane są jako heterogeniczne, polifunkcyjne polimery, o wielocząsteczkowej strukturze. Nie podaje się ich wzorów chemicznych, lecz raczej grupy związków chemicznych znajdujące się w ich strukturze. Z uwagi na ich duży wymiar hydrodynamiczny i interakcje z metalami, pojawiają się w wodach naturalnych w postaci koloidów zawierających jony metali. Kwasy humusowe w wodzie odgrywają zasadniczą rolę w przemianach geochemicznych niepolarnych zanieczyszczeń organicznych, jonów metali ciężkich, szczególnie wielowartościowych aktywności i wielu radionuklidów. Kwasy humusowe występujące w wodach podziemnych są przyczyną zwiększonej intensywności barwy wody, wysokiego potencjału tworzenia THM i stwarzają niebezpieczeństwo rozwoju bakterii w sieci wodociągowej [6]. Obecność wodnych kwasów humusowych w wodach podziemnych jest określana zawartością rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), a najczęściej utlenialnością wody, która według Tomnerud [14] odpowiada zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), absorbancją w UV przy długości fali 254 nm oraz absorbancją właściwą w nadfiolecie (SUVA) [11].

Analiza problemu występowania i badania możliwości usuwania kwasów humusowych z wód ujmowanych do celów wodociągowych są przedmiotem zainteresowania technologów w Polsce i w świecie. Problem ten od wielu lat rozważany jest głównie przy ujmowaniu wód powierzchniowych, natomiast znacznie rzadziej przy wykorzystywaniu wód podziemnych. Wiadomo, że w oczyszczaniu klarownych wód podziemnych o zwiększonej intensywności barwy stosuje się koagulację siarczanem glinu w filtrach kontaktowych, której skuteczność niekiedy nie przekracza 50%. Często jednak proces ten stosowany samodzielnie nie jest wystarczający i na ogół tworzone są układy technologiczne z wykorzystaniem utleniania chemicznego, sorpcji na węglu aktywnym, a niekiedy wymiany jonowej czy filtracji membranowej w różnych wariantach technologicznych.

Skuteczność poszczególnych procesów i tworzenie układu technologicznego oczyszczania wody zależy od rodzaju i ilości kwasów humusowych, zawartości związków żelaza i manganu, a także od ogólnego składu i właściwości oraz podatności wody na oczyszczanie. W stacjach oczyszczających wody podziemne układy technologiczne sprowadzają się najczęściej do napowietrzania i filtracji gwarantującej usunięcie

z wody wcześniej utlenionych związków żelaza lub filtracji dwustopniowej, w której w filtrach pierwszego stopnia usuwane są związki żelaza, a w filtrach drugiego stopnia – ze złożami o właściwościach katalitycznych – związki manganu. Filtry te wykazują zróżnicowaną – najczęściej niewielką – skuteczność usuwania kwasów humusowych z wody [12,13].

Metodyka badań

Badania przeprowadzono wykorzystując roztwór modelowy, przygotowany na bazie wody wodociągowej oraz ekstraktu z węgla brunatnego. Woda modelowa charakteryzowała się dużą intensywnością barwy (B) w zakresie 130–159 gPt/m³ wywołanej kwasami humusowymi wyekstrahowanymi z węgla brunatnego. Wskaźniki świadczące o obecności związków organicznych w wodzie miały następujące wartości: utlenialność (U) w zakresie 5,8–7,4 gO₂/m³, absorbancja w UV_{254 nm} – 26,0–32,4, RWO – 5,2–6,6 gC/m³, którego zawartość odpowiadała zawartości OWO (analogiczną zależność stwierdzono w wodzie z poziomu mioceńskiej formacji brunatnowęglowej (głębokość 204 m), w której OWO=RWO=6,9–7,1 gC/m³, a utlenialność 6,4–6,9 gO₂/m³) oraz absorbancja właściwa w nadfiolecie (SUVA) – 5,8 m²/gC. W wodzie nie stwierdzono obecności związków manganu, zawartość żelaza wynosiła 0,24–0,28 gFe/m³, azotu amonowego – 2,00–2,78 gNH₄⁺/m³, twardość ogólna – 225–260 gCaCO₃/m³, zasadowość ogólna – 165–190 gCaCO₃/m³, przewodność właściwa – 600–700 μS/cm, pH=7,9–8,4 oraz mętność – 1,99–2,32 NTU. Zawartość kwasów humusowych w wodzie wynosiła 41,8–49,6 g/m³, w tym fulwowych 1,25–2,98 g/m³ i huminowych 34,59–47,36 g/m³. Indeks humifikacji (E₄₆₅/E₆₆₅) wynosił 3,38–4,21, co świadczyło o dominacji kwasów huminowych, których udział w ogólnej ilości kwasów humusowych wynosił 95%. Dominacja kwasów huminowych znalazła wyraz w dużej wartości SUVA, powyżej 4 m²/gC, co może świadczyć o znacznej zawartości hydrofobowych oraz aromatycznych i wielkocząsteczkowych frakcji RWO w wodzie [11]. Woda o dużej intensywności barwy i zawartości kwasów humusowych miała małą utlenialność (stosunek B/U=20,4–22,5), szczególnie w porównaniu z wartościami stwierdzonymi w wodzie pochodzenia torfowego (barwa 134 gPt/m³, utlenialność 33 gO₂/m³, B/U=4,1) [4]. Należy przypuszczać, że tak mała utlenialność wody wynikała z małej reaktywności dominujących w niej kwasów humusowych wyekstrahowanych z węgla brunatnego, szczególnie w porównaniu z kwasami humusowymi pochodzenia torfowego [3]. Wynika to z przemian geochemicznych zachodzących podczas humifikacji i w konsekwencji – z różnego składu chemicznego torfu i węgla brunatnego. Stosunkowo mała utlenialność badanej wody uwarunkowana

była dużym stopniem humifikacji kwasów humusowych wyekstrahowanych z węgla brunatnego, charakteryzujących się strukturą polimerową, w której podstawowymi elementami są pierścienie aromatyczne typu benzeny i pirydyny, pierścienie alicykliczne, łańcuchy alifatyczne, mostki i grupy funkcyjne [4,9,10].

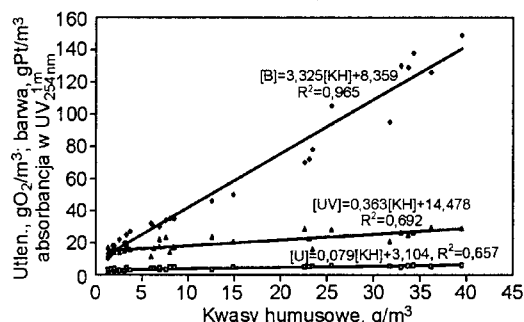
Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Stanowisko badawcze składało się z modeli filtrów pospiesznych wypełnionych piaskiem kwarcowym (FP), masą katalityczną Defeman (FD), węglem aktywnym Chemviron F400 (FW) oraz komór reakcji (KR) do sorpcji na węglu pylistym CWZ-30. Stanowisko umożliwiało napowietrzanie wody (N), koagulację oraz utlenianie nadmanganianem potasu, ozonem lub promieniami UV. Koagulację przeprowadzono w filtrach kontaktowych (FK) wypełnionych piaskiem kwarcowym. W wyniku zastosowanych wariantów badawczych sprawdzono skuteczność oczyszczania wody w następujących układach technologicznych:

- filtracja: N→FP→FD,
- sorpcja: N→KR(PWA)→FP,
- sorpcja: N→FP→FW,
- koagulacja: N→FP→FK,
- utlenianie: N→KR(KMnO₄)→FP,
- utlenianie: KR(O₃)→FP,
- utlenianie: N→KR(UV)→FP,
- utlenianie: KR(O₃)→KR(UV)→FP,
- utlenianie: N→KR(UV)→KR(O₃)→FP,
- utlenianie: KR(UV+O₃)→FP.

Zgodnie z rozwiązaniami stosowanymi w oczyszczaniu wód podziemnych zawierających wolny dwutlenek węgla i siarkowodor, wodę poddano procesowi napowietrzania w czasie 5 min. Filtrację przeprowadzono z prędkościami 2 m/h, 5 m/h i 10 m/h, stosując złoża o wysokości 1 m. Uziarnienie złoża piaskowego wynosiło 0,6+1,4 mm, natomiast masy Defeman – 0,3+0,8 mm. Koagulację siarczanem glinu prowadzono dawkami 1,57+6,28 gAl/m³, wprowadzonymi do wody bezpośrednio przed filtrem kontaktowym. Proces sorpcji prowadzono na węglu pylistym CWZ-30, stosując dawki 300 g/m³, 500 g/m³ oraz 1000 g/m³ i czas kontaktu 10 min, oraz na węglu granulowanym F400, stosując czas kontaktu 12+20 min w złożu o wysokości 1 m. Do utleniania promieniami UV (256 nm, 140 μW/cm²) wykorzystano lampę zanurzeniową TNN15/32. W komorze kontaktowej o pojemności 3 dm³ zastosowano dawki promieniowania UV 252 mJ/cm², 504 mJ/cm², 1512 mJ/cm², 3024 mJ/cm² i 10080 mJ/cm². Utlenianie nadmanganianem potasu zachodziło w komorze o pojemności 9 dm³ w czasie 30 min i 60 min dawkami 2+6 gKMnO₄/m³, po których nie stwierdzono obecności manganu w wodzie. Utlenianie ozonem prowadzono w komorze o pojemności 3 dm³ dawkami 9+57 gO₃/m³. Badania nad zintegrowanym działaniem promieni UV i ozonu przeprowadzono przy różnej kolejności działania obu czynników. Zastosowano dawkowanie ozonu przed naświetlaniem promieniami UV z wyprzedzeniem 20 min, stosując dawkę ozonu 38 gO₃/m³ oraz dawki promieniowania UV 504 mJ/cm², 1008 mJ/cm² i 1512 mJ/cm², naświetlanie wody dawką 504 mJ/cm² przed ozonowaniem dawkami 9 gO₃/m³, 19 gO₃/m³ i 38,57 gO₃/m³ oraz jednoczesne naświetlanie wody promieniami UV i ozonowanie dawkami 252 mJ/cm² i 19 gO₃/m³, 504 mJ/cm² i 38 gO₃/m³ oraz 504 mJ/cm² i 57 gO₃/m³. Wyniki badań przedstawiono graficznie na rysunkach 1–13.

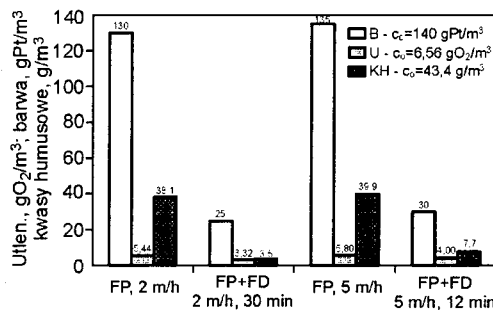
Omówienie wyników badań

Interpretację wyników badań przeprowadzono na podstawie bezwzględnych wartości wybranych wskaźników jakości wody surowej (c_0) i wody po procesach oczyszczania (c_k) oraz ich wartości względnej (c_k/c_0). Skuteczność procesów oczyszczania wody oceniono na podstawie wartości barwy, utlenialności, absorbancji w UV i RWO, które zmieniały się wraz ze zmianą zawartości kwasów humusowych w wodzie, zgodnie z wyznaczonymi liniami trendu przedstawionymi na rysunku 1. Jako podstawowe kryterium oceny skuteczności usuwania kwasów humusowych i doboru parametrów technologicznych każdego procesu przyjęto barwę wody (≤ 15 gPt/m³), gdyż wskaźnik ten przekraczał wartość dopuszczalną (c_d) w wodzie przeznaczonej do spożycia. Podczas badań kontrolowano zawartość związków żelaza i azotu amonowego w wodzie, która również podlegała zmianom w zależności od układu i stosowanych parametrów procesu oczyszczania.



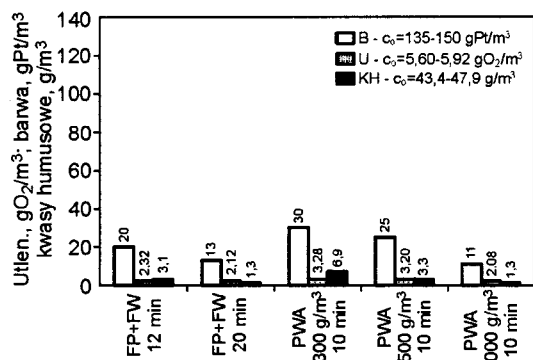
Rys. 1. Zależność barwy wody, utlenialności i absorbancji w UV₂₅₄ nm od zawartości kwasów humusowych w wodzie

Z przedstawionych na rysunkach 2 i 11 zmian jakości wody oczyszczanej w układzie N→FP→FD wynika, że filtracja wody przez złożo piaskowe, nawet przy małej prędkości (2+5 m/h) nie miała znaczenia technologicznego, gdyż zmniejszenie intensywności barwy wody nie przekraczało 7%. Dopiero w filtrach wypełnionych masą katalityczną Defeman, przy czasie kontaktu 12 min, uzyskano zmniejszenie intensywności barwy o 75% i zawartości kwasów humusowych o 74% oraz utlenialności o 20%. Zwiększenie czasu kontaktu do 30 min nie spowodowało istotnego zmniejszenia intensywności barwy wody.



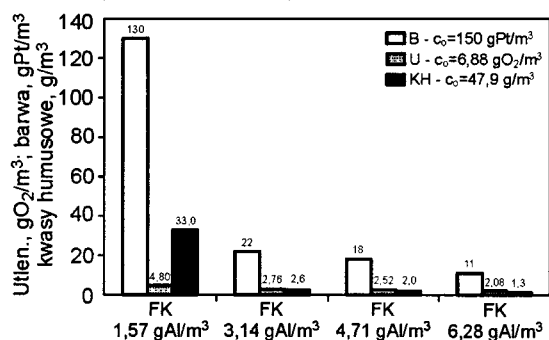
Rys. 2. Skuteczność oczyszczania wody w procesie filtracji

Większą skuteczność oczyszczania wody uzyskano w procesie sorpcji na węglu aktywnym (rys. 3 i 11). W złożu sorpcyjnym przy czasach kontaktu 12 min i 20 min uzyskano odpowiednio intensywność barwy wody 20 gPt/m³ i 13 gPt/m³, utlenialność 2,32 gO₂/m³ i 2,12 gO₂/m³, co odpowiadało skuteczności odpowiednio 86% i 93%. Podobną skuteczność uzyskano w procesie sorpcji na pylistym węglu aktywnym dawkowanym w ilości 1000 g/m³ przy założonym czasie przetrzymania wody w komorze reakcji 10 min. Przy tak dużej dawce PWA nastąpiło zmniejszenie intensywności barwy



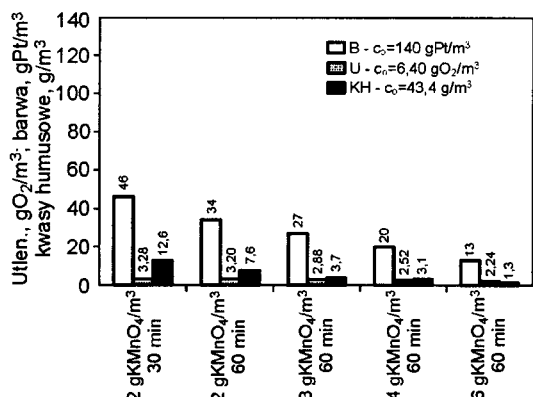
Rys. 3. Skuteczność oczyszczania wody w procesie sorpcji

o 93% (do 11 gPt/m³) i utlenialności o 97% (do 2,08 gO₂/m³). Wskaźniki te osiągnęły takie same wartości w wodzie po koagulacji kontaktowej prowadzonej w filtrach piaskowych siarczanem glinu dawką 6,28 gAl/m³ (rys. 4 i 11).

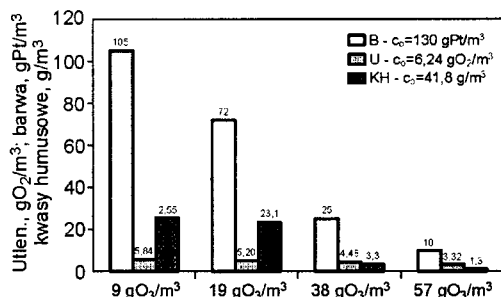


Rys. 4. Skuteczność oczyszczania wody w procesie koagulacji kontaktowej

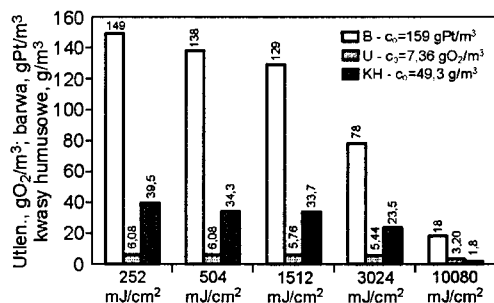
Zmianę wskaźników jakości wody w wyniku zastosowania utleniania chemicznego, fizycznego i połączonego (O₃+UV) przedstawiono na rysunkach 5–10 oraz 12 i 13. Barwę wody oczyszczonej poniżej 15 gPt/m³ uzyskano przy bardzo dużych dawkach samodzielnie stosowanych utleniaczy chemicznych. Nadmanganianu potasu należało zastosować aż 6 gKMnO₄/m³ przy czasie kontaktu 60 min, żeby uzyskać barwę 13 gPt/m³ (skuteczność 91%), czemu towarzyszyło zmniejszenie utlenialności wody do 2,52 gO₂/m³ (skuteczność 65%). Utlenianie kwasów humusowych za pomocą ozonu, promieni UV czy łącznego ich stosowania również wymagało bardzo wysokich dawek. Barwę 10 gPt/m³ uzyskano po ozonowaniu wody bardzo dużą dawką 57 gO₃/m³. W przypadku samodzielnego naświetlania wody promieniami UV w zakresie dawek 250+1512 mJ/cm² uzyskano nieznaczne zmniejszenie intensywności barwy i utlenialności, odpowiednio



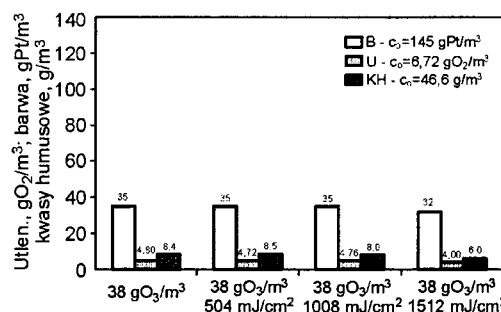
Rys. 5. Skuteczność oczyszczania wody w procesie utleniania nadmanganianem potasu



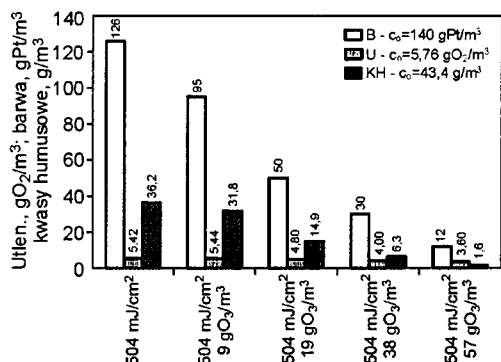
Rys. 6. Skuteczność oczyszczania wody w procesie utleniania ozonem



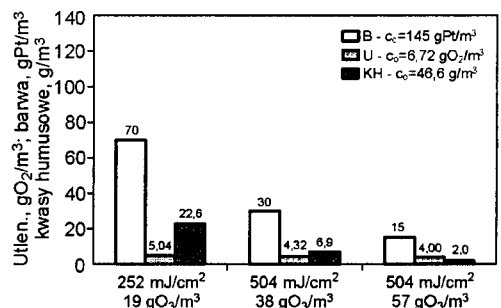
Rys. 7. Skuteczność oczyszczania wody w procesie utleniania promieniami UV



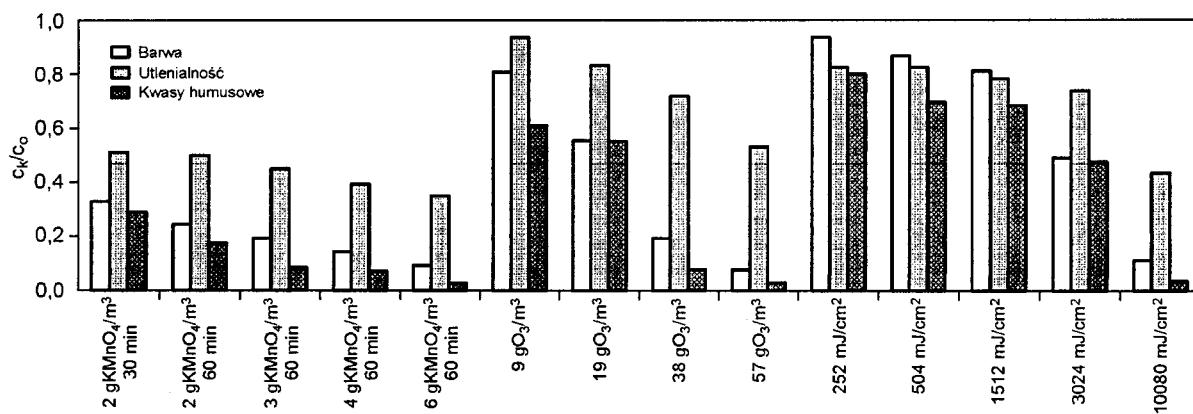
Rys. 8. Skuteczność oczyszczania wody w procesie utleniania ozonem i promieniami UV



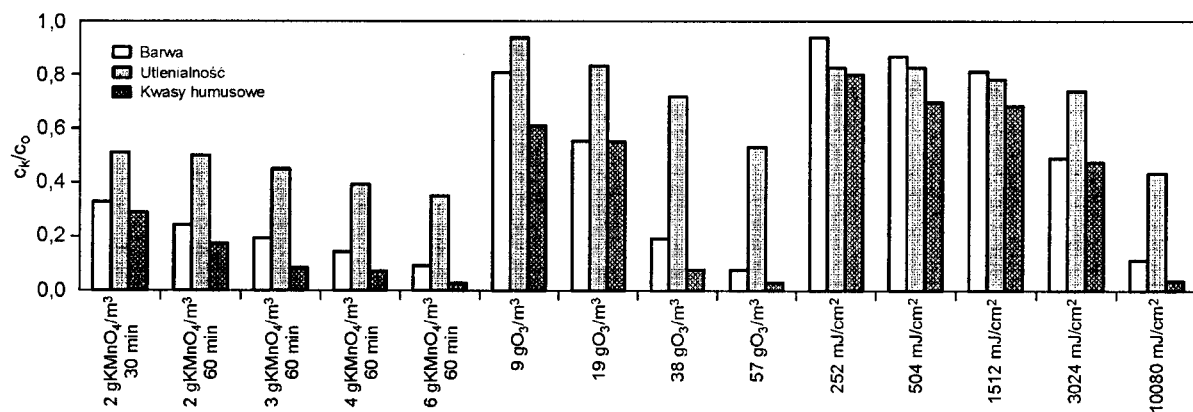
Rys. 9. Skuteczność oczyszczania wody w procesie utleniania promieniami UV i ozonem



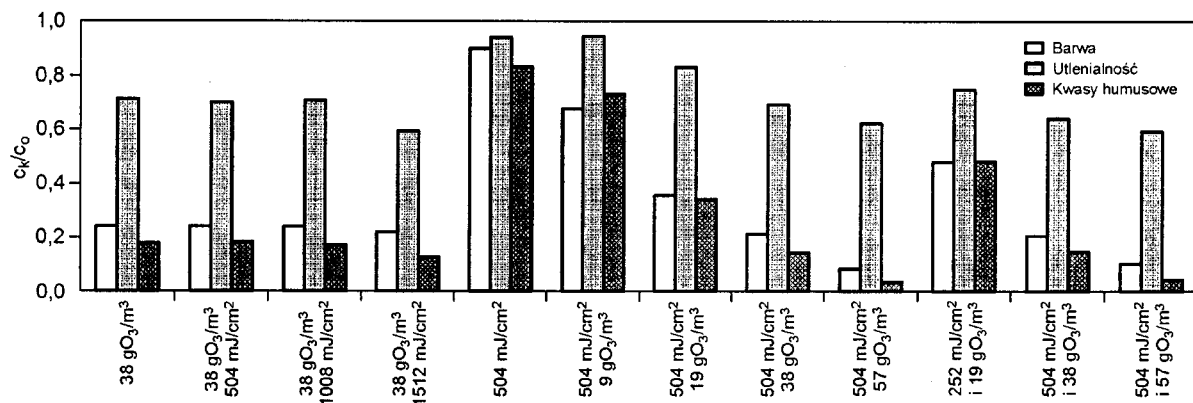
Rys. 10. Skuteczność oczyszczania wody w procesie równoczesnego utleniania promieniami UV i ozonem



Rys. 11. Względne wartości wskaźników jakości wody oczyszczonej w procesach filtracji, sorpcji i koagulacji



Rys. 12. Względne wartości wskaźników jakości wody oczyszczonej w procesach utleniania nadmanganianem potasu, ozonem i promieniami UV



Rys. 13. Względne wartości wskaźników jakości wody oczyszczonej w procesach utleniania ozonem i promieniami UV, promieniami UV i ozonem oraz łącznego utleniania promieniami UV i ozonem

6+19% i 17+32%. Podobne wyniki uzyskano w pracy [2]. Dopiero bardzo duża dawka promieni UV 10080 mJ/cm² spowodowała zmniejszenie intensywności barwy do 18 gPt/m³ i utlenialności do 3,2 gO₂/m³, co odpowiadało skuteczności odpowiednio 89% i 57%. Zastosowanie łącznego działania ozonu i promieni UV na zawarte w wodzie kwasy humusowe nie dało oczekiwanych rezultatów. Z wyników badań przedstawionych na rysunkach 8 i 13 widać, że przy wprowadzeniu utleniaczy do wody (kolejno O₃ i UV) kwasy humusowe zostały w 82% utlenione ozonem i została zmniejszona o 76% intensywność barwy wody. Dalsze poddawanie wody działaniu promieni UV, nawet w ilości 1500 mJ/cm², nie wpłynęło na zmniejszenie wartości analizowanych wskaźników. Zastosowanie układu odwrotnego, tj. UV i O₃ dało analogiczne wyniki (rys. 9 i 13). W wodzie poddanej działaniu promieni UV (504 mJ/cm²) uległy zmniejszeniu wartości analizowanych

wskaźników wraz ze wzrostem dawki ozonu. Przy dodaniu do wody ozonu w ilości 38 gO₃/m³ zmniejszenie intensywności barwy wody i utlenialności wyniosło odpowiednio 79% i 31%, czyli prawie tyle samo co w przypadku dawkowania samego ozonu. Dopiero zwiększenie dawki ozonu do 57 gO₃/m³ zapewniło uzyskanie wymaganej barwy wody (12 gPt/m³), co odpowiadało zmniejszeniu jej wartości o 91%. Jednoczesne wprowadzenie obu czynników do wody (UV+O₃) też nie miało istotnego wpływu na skuteczność utleniania kwasów humusowych, co potwierdzają zależności przedstawione na rysunkach 10 i 13. Uzyskano zbliżoną jakość wody po zastosowaniu analogicznych – jak w poprzednich wariantach badawczych – dawek reagentów, tj. promieniowania nadfioletowego w ilości 504 mJ/cm² i ozonu w ilości 38 gO₃/m³. Jedynie zwiększenie dawki ozonu wpłynęło na poprawę jakości wody.

Wnioski

♦ Woda modelowa zastosowana w badaniach zawierała kwasy huminowe, które stanowiły 95% ogólnej zawartości kwasów humusowych obecnych w ekstrakcie z węgla brunatnego. Woda charakteryzowała się dużą absorbancją właściwą w UV ($5,8 \text{ m}^2/\text{gC}$), typową w przypadku hydrofobowych oraz wielkocząsteczkowych i aromatycznych frakcji RWO.

♦ Spośród analizowanych układów technologicznych, trzy ($\text{N} \rightarrow \text{FP} \rightarrow \text{FK}$, $\text{N} \rightarrow \text{KR}(\text{UV}) \rightarrow \text{FP}$ oraz $\text{KR}(\text{O}_3) \rightarrow \text{KR}(\text{UV}) \rightarrow \text{FP}$) nie pozwoliły na uzyskanie wymaganej jakości wody, pomimo prowadzenia procesów w bardzo korzystnych warunkach. W pozostałych układach należało zastosować ekstremalnie wysokie dawki reagentów aby uzyskać skuteczne usunięcie kwasów humusowych z wody i zmniejszenie intensywności barwy do założonej wartości $\leq 15 \text{ gPt}/\text{m}^3$.

♦ Założoną barwę wody ($\leq 15 \text{ gPt}/\text{m}^3$) uzyskano w procesie sorpcji na pylistym węglu aktywnym w ilości $1000 \text{ g}/\text{m}^3$ i czasie kontaktu 10 min lub na złożu węgla aktywnego wysokości 1 m (czas kontaktu 20 min), a także w procesie koagulacji kontaktowej w złożu piaskowym siarczanem glinu w ilości $6,28 \text{ gAl}/\text{m}^3$, podczas utleniania nadmanganianem potasu dawką $6 \text{ gKMnO}_4/\text{m}^3$ w czasie 60 min, ozonem dawką $10 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ i promieniami UV dawką $10080 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

♦ W procesie utleniania, niezależnie od kolejności zastosowania czynnika utleniającego, nie uzyskano znaczącej poprawy jakości wody. W warunkach prowadzenia utleniania podstawową rolę odgrywał ozon.

LITERATURA

1. R. ARTINGER, G. BUCKAU, S. MEYER, P. FRITZ, M. WOLF, J. KIM: Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, 2000, 15, pp. 97–116.
2. A. CHIN, P.R. BÉRUBÉ: Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Research*, 2005, 39, pp. 2136–2144.
3. G. CHIMITDORZHIEVA, D. ANDREEVA: Humic acids of low peat and brown coal. *Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology*, 2002, Vol. 384, pp. 189–192.
4. O. FRANCIOSO, C. CIAVATT, D. MONTECCHIO *et al.*: Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters, H-NMR and DTA analyses. *Biore-source Technology*, 2003, 88, pp. 189–195.
5. T. GJESSING: Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus. *Ann Arbor Science*, 1976.
6. C. GRØN, L. WASSENAAR, M. KROG: Origin and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers. *Environmental International*, 1996, Vol. 22, 5, pp. 519–534.
7. H.-C. KIM, M.-J. YU: Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research*, 2005, Vol. 39, pp. 4779–4789.
8. Q. LUX, J. HANNA, D. JOHNSON: Source indicators of humic substances. *Material and Forensic Science*. University of Technology, Sydney 2007.
9. A. MACIEJEWSKA: Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb. *Oficyna Wydawnicza PW*, Warszawa 1998.
10. D. MATYKA-SARZYŃSKA, Z. SOKOŁOWSKA: Przydatność liczby humifikacji do oceny stopnia zmruszenia, w porównaniu ze wskaźnikiem chłonności wodnej na tle wybranych właściwości fizykochemicznych murszy. *Acta Agrophysica*, 2004, 3(3), ss. 126–137.
11. M. MOŁCZAN, M. SZLACHTA, A. KARPIŃSKA, A. BIŁYK: Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 4, ss. 11–16.
12. M. PERCHUĆ: Metody uzdatniania barwnych wód podziemnych na potrzeby wodociągowe. *INSTAL*, 2005, nr 3, ss. 4–14.
13. M. PERCHUĆ: Barwne wody podziemne użytkowane na potrzeby wodociągowe. *INSTAL*, 2005, nr 2, ss. 54–63.
14. J. TEMNERUD: The colour of water a sense of humus. *Man-Technology-Environmental Research Center*, Örebro University. 2002, MTM 02-4-PP.

Perchuć, M., Jaroszewska, M. Efficiency of Some Technological Processes in the Treatment of Water Rich in Coloured Matter. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 3, pp. 29–33.

Abstract: The colour of groundwater associated with the presence of humic acids is detected in the water drawn from various stratigraphic layers, even in high-quality Tertiary Oligocene water. The laboratory tests reported on in this paper aimed at reducing the coloured matter content, COD and UV absorbance (254 nm) that are concomitant with the removal of humic acids from potable water via oxidation, filtration, sorption and coagulation. The tests were carried out using filters with high-silica sand, pyrolusite or activated carbon beds, as well as reactors enabling sorption on powdered activated carbon and

oxidation with ozone, potassium permanganate, or UV (256 nm) radiation. It has been demonstrated that under optimal process conditions the removal of coloured matter from the water during catalytic filtration totalled to 75%, during sorption on powdered activated carbon 93%, during coagulation in contact filters 93%, during oxidation with potassium permanganate 91%, during oxidation with ozone 92%, during oxidation involving UV radiation 20%, during oxidation with sequential doses of ozone and UV 78%, with sequential doses of UV and ozone 79%, and with combined (UV+O₃) doses 79%.

Keywords: Humic acids, water colour, water treatment, filtration, coagulation, sorption, oxidation.