

Izabela ZIMOCH, Waldemar SAWINIAK,
Barbara KOTLARCZYK

Politechnika Śląska
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Gliwice

Górnos Śląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów S.A.
Katowice

DOŚWIADCZENIA Z ZASTOSOWANIA KOAGULANTÓW PŁYNNYCH W SUW „CZANIEC”

EXPERIENCES OF THE LIQUID PRE-HYDROLYSED COAGULANTS APPLICATION IN WTP CZANIEC

In this article are shown the ever-changing technical and technological conditions of exploitation of one of the biggest water treatment plants “Czaniec”. This WTP is located in Kobiernice, is governed by the Upper Silesian Water-pipe Company, and supplies water to the inhabitants of the Silesian agglomeration. Also are presented the results of a laboratory research, carried out with a wide spectrum of coagulants: PAX XL 19F, PAX XL 1905, PAX XL 69, Flokor 1A, Flokor 1ASW, Flokor 1,2A as reagents in the process of water treatment in the contact coagulation system. These results allowed an analysis of effectiveness of the aforementioned coagulants in conditions of identical temperature, turbidity, water color and technological parameters of the coagulation and sedimentation processes. Determination of UV at wavelengths of 254 nm and 272 nm is an important parameter in experimental research, as it helps to observe the decreasing amount of organic compounds, left over after application of various coagulants. Also, evaluation of the effectiveness of the process as a function of pH, turbidity and color was carried out.

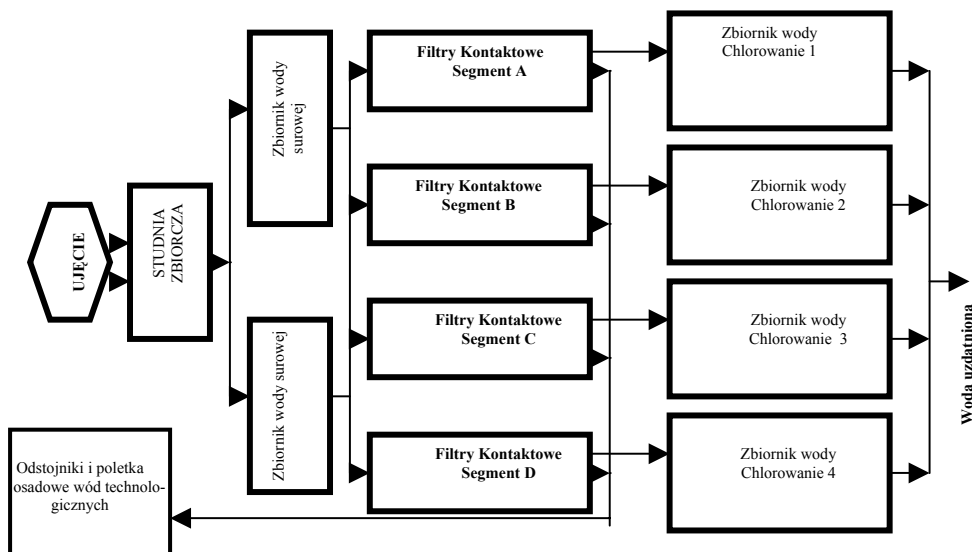
1. Wprowadzenie

Chcąc załagodzić niedobór wody na Śląsku, który występował w latach 70-tych zdecydowano się już w 1971r na częściowe uruchomienie Stacji Uzdatniania Wody „Czaniec” w Kobiernicach będącej jeszcze w trakcie budowy. Źródłem wody surowej ujmowanej dla potrzeb SUW jest zbiornik Czaniec na rzece Sole. Zbiornik Czaniec jest jednym z trzech zbiorników kaskady rzeki Soły (pierwsza rzeka górską w Polsce zabudowana obiektami hydrotechnicznymi tworzącymi kaskadę trzech zbiorników). Jakość wód w zbiorniku (2003 r.) pod względem parametrów fizyko – chemicznym odpowiada

II klasie czystości. Przeprowadzona natomiast analiza bakteriologiczna wykazuje zmienność sezonową czystości wód, bowiem wiosną i jesienią zbiornik zalicza się do I klasy czystości, natomiast latem do II klasy jakości [4].

Zgodnie z założeniami projektowymi rozwiązania technicznego budowy ujęcia można by zakładać się, że system kaskadowy zbiorników uchroni stację przed napływem wody o dużym ładunku zawiesiny szczególnie w czasie silnych opadów atmosferycznych i w okresach topnienia śniegu, jednak czas retencjonowania w zbiornikach zaporowych jest zbyt krótki by mogło nastąpić samooczyszczanie wody. Dodatkowym utrudnieniem dla pracy SUW „Czaniec” są dopływy dwóch potoków górskich, mających ujście do rzeki Soły nad ujęciem stacji, które w czasie gwałtownych opadów atmosferycznych mają decydujący wpływ na jakość wody ujmowanej.

Technologia uzdatniania wody w SUW Czaniec w Kobiernicach jest bardzo prosta, oparta na koagulacji kontaktowej (koagulant siarczan glinu – dawka z zakresu 6-27 mg/dm³) na filtrach piaskowych o wysokości złoża 2,5 m oraz dezynfekcji chlorem (rys.1). Do istotnych wad filtrów kontaktowych należy zaliczyć dużą ich wrażliwość na zmienność jakości wody surowej. Jest to związane z ograniczoną zdolnością przyjęcia ładunku zawiesin przez filtry, i co za tym idzie skrócenie cyklu filtracyjnego i zużywanie większej ilości wody do płukania. Oczywiście czynniki powyższe generują wyższe koszty eksploatacji. Proces koagulacji przebiega prawidłowo w okresach, kiedy mętność wody w zbiorniku Czanieckim nie przekracza 30–50 NTU [3].



Rys. 1. Układ technologiczny stacji „Czaniec”

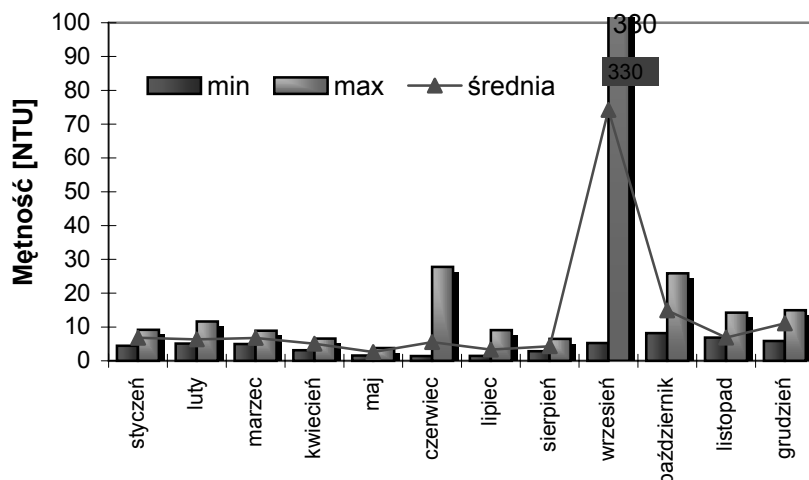
Fig. 1. Technological system of water treatment plant “Czaniec”

Okres 35-letniej eksploatacji stacji, spowodował konieczność podjęcia prac badawczo-projektowych mających na celu przeprowadzenie celowej i racjonalnej modernizacji ciągu technologicznego uzdatniania wody. W planach uwzględniono modernizację filtrów kontaktowych, zaproponowano wprowadzenie systemu płukania powietrzem i

wodą. Dodatkowo na etapie planów modernizacyjnych uwzględniono modyfikację systemu koagulacji, obejmującą alternatywne rozwiązanie dozowania koagulantów: obecnie stosowanego siarczanu glinu oraz wstępnie zhydrolizowanego w postaci wodnego roztworu chlorowodoru glinu [2].

2. Jakość wody surowej

Woda surowa w SUW „Czaniec” w Kobiernicach ujmowana ze zbiornika Czaniec kwalifikuje się do tzw. grupy wód górskich. Analiza parametrów wody surowej wykazuje, iż jakość wody ujmowanej do produkcji jest stosunkowo dobra przez większą część roku. Jedynie po gwałtownych opadach atmosferycznych lub topnieniu śniegu wzrastający wskaźnik mętności i barwy (rys. 1,2 tabela 1), co wymusza krótkotrwale postoje stacji.

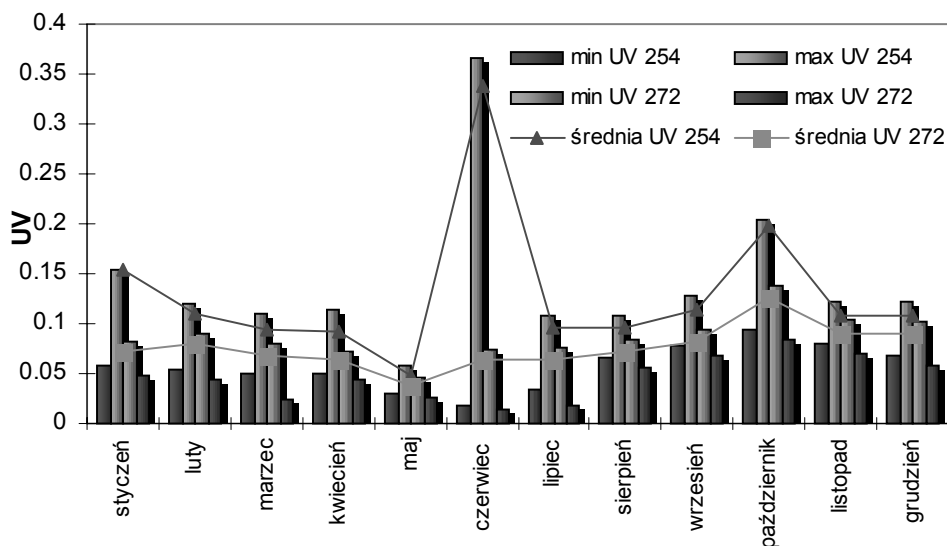


Rys. 2. Zmienność mętności wody ujmowanej - wartości średnie, minimalne oraz maksymalne od stycznia do grudnia 2007r.

Fig. 2. Variability of raw water turbidity - mean, minimum and maximum (January – December 2007)

Analizując wyniki wody surowej można zauważyć, że nawet duże zmiany mętności i barwy nie powodują znaczącego wzrostu stężenia związków organicznych wyrażanych jako ChZT (KMnO_4) i nie przekraczają wartości $5 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$.

Średnia wartość glinu w wodzie surowej wynosi $0,08 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$ (waha się w granicach $0,00 - 0,31 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$), co wymusza dobranie odpowiedniej dawki koagulantu do związania i usunięcia związków glinu zawartych w wodzie jak i wprowadzonych z koagulantem na filtrach kontaktowych.



Rys. 3. Zmienność wartości UV wody ujmowanej - wartości średnie, minimalne oraz maksymalne od stycznia do grudnia 2007r.

Fig.3. Variability of row water absorbance - mean, minimum and maximum (January – December 2007)

Tab. 1. Jakość wody surowej podczas badań (2007r)

Tab. 1. Row water quality during laboratory research (2007)

Oznaczenia	Jednostki	Wartość		
		Minimum	Średnia	Maksimum
Temperatura	°C	2,7	11,1	21
Mętność	NTU	1,5	7,1	285
Barwa	mg/dm ³ Pt	10	15	120
Odczyn pH	-	7,1	7,4	7,7
Amoniak	mg/dm ³	0,00	0,05	0,12
ChZT (KMnO ₄)	mg/dm ³ O ₂	1,8	2,7	4,1
Żelazo	mg/dm ³ Fe	0,03	0,10	0,23
Mangan	mg/dm ³	0,02	0,09	0,29
Chlorki	mg/dm ³ Cl	7	8	11
Zasadowość ogólna	mval/dm ³	1,0	1,3	2,2
Siarczany	mg/dm ³	7	16	27
Glin	mg/dm ³ Al	0,00	0,08	0,31
BZT5	mg/dm ³ O ₂	0,6	1,5	2,4

3. Metodyka badań

Testy koagulacji przeprowadzono w zlewkach o pojemności 1 dm³ (napęcznionych wodą surową), do których dodawano odpowiednie dawki koagulantów, poddawano najpierw szybkiemu (200 obrotów/30 sekund) a następnie wolnemu (20 obrotów/ 15 min) mieszaniu. Czas sedymentacji zawiesiny 30 min. Po zakończeniu sedymentacji przesączało próby przez sączek półtwardy Macherey-Nagel i następnie wykonano podstawowe analizy.

Wszystkie analizy wykonywano na aparaturze:

- - mętność – na mętnościomierzu Nephla firmy Dr Lange o zakresie 0,001 – 1000 NTU zgodnie z normą PN-EN ISO 7027 (V 2003);
- - pH – na wielofunkcyjnym przyrządzie komputerowym CX – 731 firmy Elmetron o zakresie pH 0 – 14 z rozdzielczością 0,001 wg normy PN-90 C-04540/01;
- - przewodność - na wielofunkcyjnym przyrządzie komputerowym CX – 731 firmy Elmetron elektrodą typu EPS-2 ZE o stałej czujnika C= 0,487 cm⁻¹ wg normy PN EN 27888/1999;
- - barwa – wizualnie na wzorach zgodnie z normą PN-EN ISO 7887;
- - UV – spektrofotometr DR 5000 firmy Hach Lange przy długościach fali 254 i 272 nm;
- - glin - spektrofotometr DR 5000 firmy Hach Lange procedura badawcza wg normy PN-92 C-04605/02.

Tab. 2. Własności chemiczne koagulantów (wg kart charakterystyk producenta)

Tab. 2. Chemical characteristic of coagulants (according to producer characteristic card)

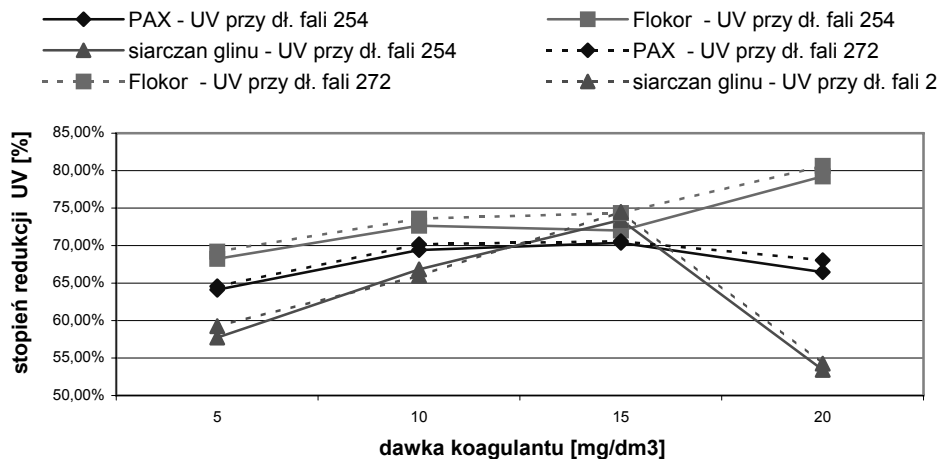
Koagulat	pH	Glin [%]	Tlenek glinu Al ₂ O ₃ [%]	Chlorki [%]	Żelazo ogólne [%]	Zasadowość	OH/A I	Siarczany [%]
PAX XL 19F	4,0 ± 0,5	8,5± 0,3	-	5,5 ± 0,5	-	-	-	-
PAX XL 1905	3,6 ± 0,4	6,00± 0,5	-	5,0 ± 1,0	-	85±5	-	-
PAX XL 69	2,5 ± 0,5	6,0± 0,5	-	11,0 ± 2,0	-	60±10	-	-
PAX XL 60	1,5 ± 0,5	7,5± 0,3	-	17,0 ± 2,0	-	40±10	-	-
Flokor 1A	4,35 ± 0,05	10,8± 0,3	20,30± 0,5	6,00 ± 0,2	0,010± 0,005	85,33 ± 2,0	2,56± 0,05	-
Flokor 1ASW	3,9 - 4,2	8,00- 10,00	15,00- 18,80	4,70 - 5,20	max 0,02	70,0-90,0	2,10- 2,70	0,8±0, 1
Flokor 1,2A	4,5 ± 0,05	11,1± 0,4	20,85± 0,6	5,89 ± 0,2	0,015± 0,005	85±10	2,55± 0,02	-
Siarczan glinu	-	9,2± 0,2	17,2± 0,2	-	max 0,01	-	-	-

W celu oceny poszczególnych koagulantów zhydrolizowanych w odniesieniu do używanego na SUW Czaniec siarczanu glinu przeprowadzono dwie serie testów laboratoryjnych, chcąc wyodrębnić najbardziej efektywne koagulanty do badań na filtrach doświadczalnych. Pierwsza seria od stycznia do czerwca 2007 gdzie mętność wody surowej była stosunkowo niska w zakresie od 1,44 - 27,8 NTU a barwa od 10 – 40 mgPt/dm³, oraz druga seria od sierpnia do września na wodzie surowej o podwyższonej mętności w przedziale 4,73 – 285 NTU oraz barwie 10 – 120 mgPt/dm³. Do badań użyto: PAX XL 19F, PAX XL 1905, PAX XL 69, PAX XL 60, Flokor 1A, Flokor 1ASW, Flokor 1,2A.

Podstawowe informacje techniczne dotyczące reagentów (wg kart charakterystyk producenta) wytypowanych do badań przedstawiono w tabeli nr 2.

4. Omówienie wyników

Pierwsze serie testów pozwoliły na wyłonienie do dalszych badań sześciu koagulantów: 3 reagenty z grupy PAX (PAX XL19F, PAX 1905 i PAX XL60) i 2 reagenty z grupy Flokor (Flokor 1A i Flokor ASW) oraz siarczanu glinu jako reagenta porównawczego. Przyczyną wyeliminowania z kolejnych testów laboratoryjnych PAX 19 i PAX 69 był stosunkowo niewielki stopień redukcji mętności przy małych dawkach, w odniesieniu do stosowanego na stacji siarczanu glinu. Podstawą do wyeliminowania koagulantów Flokor 1,2A z dalszych badań była wyższa (średnio o 18%) zawartość glinu w wodzie oczyszczonej [3].

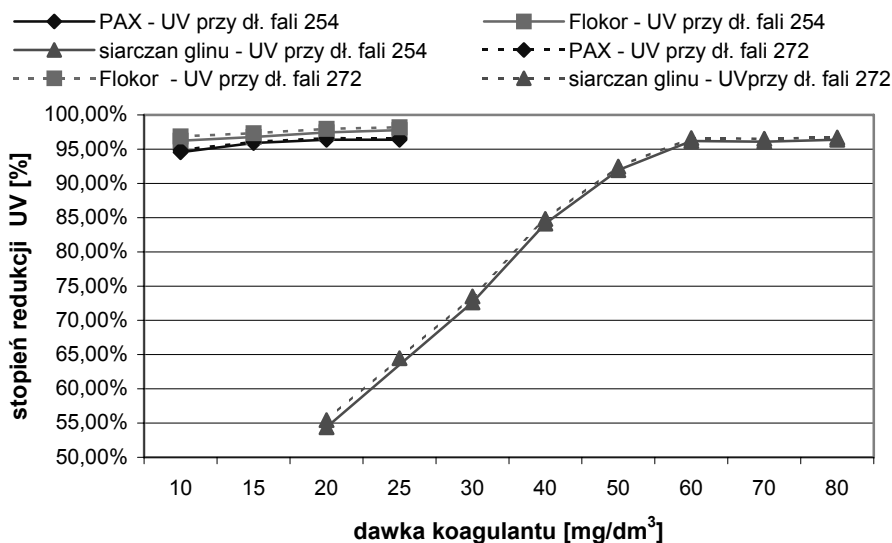


Rys.4. Wpływ dawki koagulantu na stopień redukcji absorbancji UV - pierwsza seria testów laboratoryjnych styczeń - czerwiec 2007r.

Fig. 4. Influence of coagulant dose on UV absorbance reduction level - the first laboratory test series (January – June 2007)

Zwracano szczególnie uwagę na UV ze względu na organikę wody surowej, która odgrywa bardzo dużą rolę w procesie tworzenia chloroformu po dezynfekcji chlorem, średnia wartość chloroformu w wodzie uzdatnionej podawanej do sieci w 2007 wynosiła $6,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i wahała się w granicach $2,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – $16,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Brano pod uwagę również mętność, barwę, oraz glin (ze względu na pojawiający się glin w wodzie surowej). Zauważono, że żaden z koagulantów zhydrolizowanych nie obniża w sposób znaczący wartości pH w stosunku do wody surowej oraz, że przewodnictwo utrzymuje się na stałym poziomie.

Ocena stopnia usunięcia związków organicznych wyrażonych absorbancją w UV w przeprowadzonych testach laboratoryjnych wykazała istotne różnice w odniesieniu do absorbancji wody surowej. Przy małych wartościach absorbancji w UV wody surowej ($UV_{254nm}^{1cm} - 0,044$; $UV_{242nm}^{1cm} - 0,038$) uzyskana skuteczność oczyszczania była stosunkowo mała (rys. 4.)



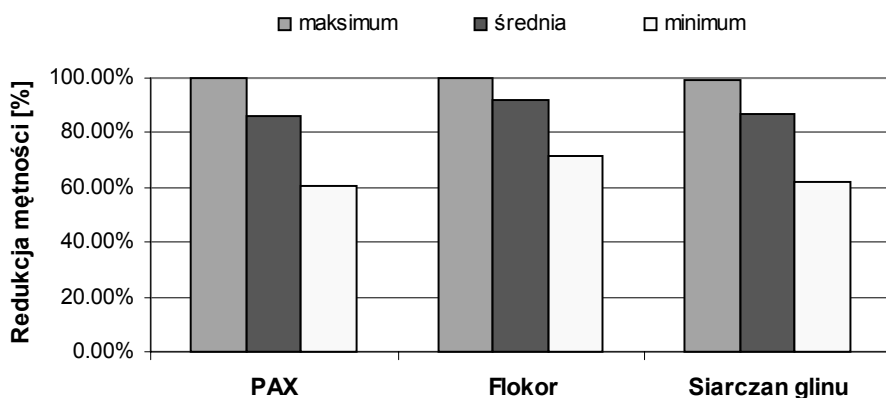
Rys.5. Wpływ dawki koagulantu na stopień redukcji absorbancji UV – druga seria testów laboratoryjnych, mętność wody 285 NTU - wrzesień 2007r.

Fig. 5. Influence of coagulant dose on UV absorbance reduction level - the second laboratory test series, water turbidity 285 NTU (September 2007)

Natomiast przy dużych wartościach absorbancji w UV ($UV_{254nm}^{1cm} - 1,103$; $UV_{242nm}^{1cm} - 1,034$) uzyskano skuteczność oczyszczania zdecydowanie lepszą (rys.5.). Przy absorbancji UV_{252} nastąpiło zmniejszenie w przypadku reagentów z grupy PAX o 92,75-98,01%, Flokor 96,19-97,46%, natomiast siarczan glinu 54,40-96,37%. Porównywalne wyniki uzyskano przy absorbancji UV_{272} (PAX 92,84-98,45%, Flokor 96,81-98,36%, siarczan glinu 55,42-96,71%).

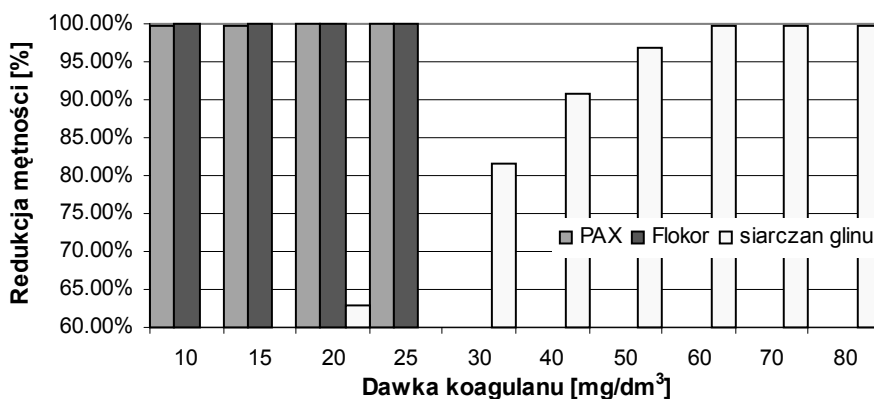
Badane koagulanty wykazują zmienną efektywność koagulacji w zależności od mętności wody surowej. Analizując stopień redukcji mętności w przeprowadzonych testach

zaobserwowano w przypadku niskich mętności wody surowej niewielkie różnice w procentowym stopniu usunięcia mętności między wszystkimi zastosowanymi koagulantami. Można to zauważyć porównując średni stopień redukcji z pierwszej serii, który kształtował się na poziomie: dla PAX-ów średnio 86,04% i mieścił się w zakresie 60,42÷99,71%; Flokory – średnio 92,14 (60,42÷99,68); siarczan glinu – średnio 86,94 (61,81÷99,32%) (rys. 6).



Rys. 6. Stopień redukcji mętności dla poszczególnych koagulantów - pierwsza seria testów laboratoryjnych – styczeń - czerwiec 2007r.

Fig. 6. Turbidity reduction level for each coagulants - the first laboratory test series (January – June 2007)

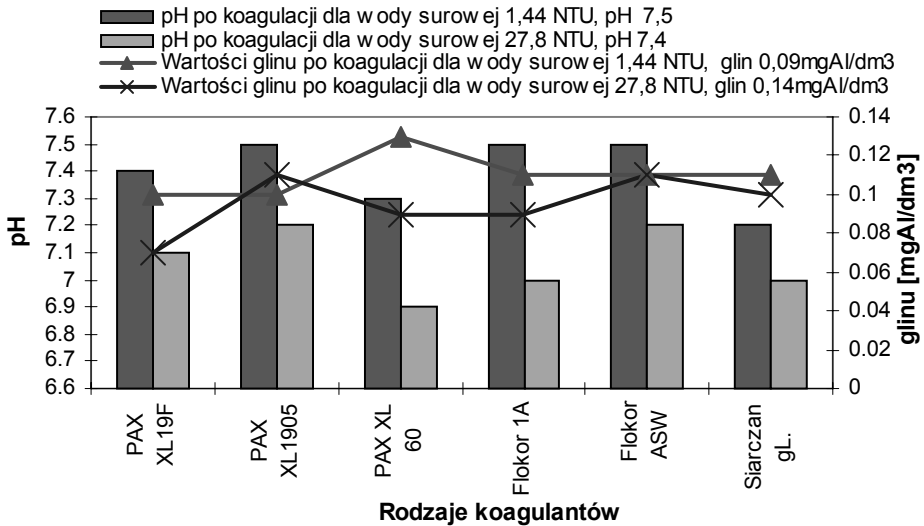


Rys. 7. Wpływ dawki koagulantu na stopień redukcji mętności podczas drugiej serii testów laboratoryjnych we wrześniu 2007 przy mętności wody surowej 285 NTU.

Natomiast w przypadku dużych wartości mętności wody surowej (285 NTU) efektywność jest bardziej zauważalna, koagulanty zhydrolizowane wykazują podobny stopień redukcji przy podobnych dawkach ($20 \pm 25 \text{ mg/dm}^3$), nie obniżając wartości pH w stosunku do wody surowej. Natomiast przy zastosowaniu dawek $20 \div 50 \text{ mg/dm}^3$ siarczany glinu przy mętności wody surowej 285 NTU stopień redukcji mętności był bardzo niski nie zapewniający uzyskania jej parametrów zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 (Dz.U. nr 61, poz. 417 Załączniki 1-4), a przy dawkach powyżej $60 \text{ mgAl}_2(\text{SO}_4)_3/\text{dm}^3$, gdzie uzyskiwano zadawalającą redukcję mętności następowało gwałtowne obniżenie pH poniżej 6,0. (rys.7)

Analizując całą drugą serię (wyniki od sierpnia do września) średni stopień redukcji mętności w stosunku do wody surowej dla PAX-ów wynosił 99,65% ($99,17 \div 99,95\%$), dla Flokorów 98,17% ($88,54 \div 99,97\%$) natomiast dla siarczany glinu 82,20% ($63,02 \div 99,85\%$).

Efektywność procesu koagulacji w testach laboratoryjnych w odniesieniu do poziomu glinu w wodzie uzdatnionej w przypadku koagulantów wstępnie zhydrolizowanych jest porównywalna. Stopień usunięcia glinu z wody, przy średniej zawartości jego w wodzie surowej na poziomie $0,12 \text{ mgAl/dm}^3$ (zakres zmienności $0,09\text{-}0,14 \text{ mgAl/dm}^3$) wynosił przeciętnie dla grupy reagentów PAX - 47% (zakres zmienności 11-83%), a dla reagentów grupy Flokor – 50% (zakres zmienności 8-75%) (rys. 8.). Średnia redukcja glinu w przypadku koagulantu jakim był siarczan glinu była o 48% niższa w porównaniu z efektami technologicznymi przy zastosowaniu reagentów wstępnie zhydrolizowanych. W większości przypadków stężenie glinu w wodzie uzdatnionej po procesie koagulacji siarczanem glinu utrzymywało się na poziomie jak w wodzie surowej [3].



Rys. 8. Poziom pH i glinu w wodzie po testach koagulacyjnych przy tej samej dawce glinu i różnych mętnościach wody surowej (1,44 NTU i 27,8NTU)

Fig.8. pH power hydrogen and aluminum concentration in treated water -laboratory tests with the same aluminum dose and row water turbidity(1,44 NTU i 27,8NTU)

Zaobserwowano w czasie testów przy jednakowej zawartości glinu w poszczególnych dawkach koagulantów, iż na podwyższonych mętnościach wody surowej (278 NTU) redukcja mętności kształtowała się w granicach 99,5 – 99,8 %, a przy niskich mętnościach wody surowej (1,44 NTU) redukcja zachodziła o wiele gorzej i kształtowała się w granicach 70,1 – 90,3 %. Redukcja związków organicznych oznaczanych UV też o wiele lepiej przebiegała na wodzie surowej o zwiększonej mętności.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone testy laboratoryjne z zastosowaniem szerokich grup koagulantów pozwoliły stwierdzić, że przy mniejszych dawkach nawet przy wysokich wartościach wody surowej, lepsze efekty technologiczne, w zakresie usuwania mętności i redukcji związków organicznych wyrażanych absorbancją, jak i poziomu stężenia glinu w wodzie uzdatnionej, uzyskano dla reagentów wstępnie zhydrolizowanych. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła wytypować do dalszych badań w skali półtechnicznej cztery koagulanty PAX XL19F, PAX 1905 oraz Flokor 1A i Flokor ASW, dla których uzyskano najlepsze wyniki podczas prób laboratoryjnych. Wyniki testów (porównywalny wysoki poziom redukcji absorbancji) wskazują na konieczność kontynuacji badań w skali półtechnicznej z uwzględnieniem badań potencjału generowania THM w wodzie uzdatnionej.

Bibliografia

- [1] Zimoch I., Kolarczyk B., Nadolska K., Sołtysik A.P. Zasady eksploatacji SUW Czaniec w aspekcie zachowania standardów jakości wody. *Mat. Konf. IV Ogólnopolskiej Konf. Naukowo-technicznej Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody*, Szczyrk 2007, 317-327
- [2] Zimoch I., Kolarczyk B., Sołtysik A.P., Świercz T. Uwarunkowania techniczne pracy SUW „Czaniec” w Kobiernicach w okresie 35-letniej eksploatacji stacji. *INSTAL*, 2007, 12 (267) 49-53
- [3] Zimoch I., Kolarczyk B., Sołtysik A. Zastosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych do intensyfikacji oczyszczania wody w wodociągu Czaniec. *Ochrona Środowiska* 3/2007 (867) 45-50
- [4] www.katowice.pios.gov.pl