

Koagulacja zanieczyszczeń występujących w wodach powierzchniowych w okresie dynamicznego przepływu

Dominik Mroczko^{1,2*}, Izabela Zimoch²

¹ Przedsiębiorstwo Usług Technicznych DEMPOL-ECO, ul. Składowa 9, 45-125 Opole

² Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

* Autor do korespondencji: dominik.mroczko@polsl.pl

STRESZCZENIE

Wody z rzeki Mała Panew w miejscowości Czarnowąsy oraz z ujęcia Czaniec w miejscowości Kobiernice, wraz z symulacjami, w których osady dennie tych wód wymieszano z ich matrycami naturalnymi, poddano badaniom fizyko-chemicznym. W ten sposób określono wpływ porywania osadów dennych podczas okresów dynamicznego przepływu wód rzecznych na ich parametry w tym co było głównym celem pracy: OWO, RWO, absorbancje przy długości fali 254 nm, SUVA₂₅₄, zasadowość, stężenie wybranych metali: glinu, żelaza i ołowiu. Następnie wody te poddano procesowi koagulacji. Dawki koagulantów określono przy pomocy analizy punktu izoelektrycznego zanieczyszczeń koloidalnych, przy czym wartym odnotowania jest, iż nie zaobserwowano wpływu porywania osadów na konieczność zwiększenia dawki koagulantów. Koagulację prowadzono przy pomocy 2 rodzajów koagulantów: koagulantu wstępnie zhydrolizowanego oraz klasycznego koagulantu hydrolizującego. Wykazano wzrost stężenia zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych po ekstrakcji osadów dennych do wód surowych. Zanieczyszczenia te występowały głównie w formie zawiesiny. Wykazano również większą efektywność procesu koagulacji przy zastosowaniu koagulantu wstępnie zhydrolizowanego Flokor 1,2A w stosunku do siarczanu glinu przy zastosowaniu zdecydowanie niższej dawki tego pierwszego. Badania te wykazały również negatywny wpływ siarczanu glinu na odczyn i zasadowość wód uzdatnionych.

Słowa kluczowe: koagulacja, woda powierzchniowa, zanieczyszczenia, przepływ dynamiczny

Coagulation of pollutions occurring in surface waters during time of dynamic water flow

ABSTRACT

The waters from Mała Panew river in Czarnowąsy and from Czaniec water intake in Kobiernice, together with simulations, in which bottom sediments of this waters mixed with its natural matrixes, were subjected to physico-chemical analysis. In this way, the influence of rivers bottom sediments entrainment during dynamic waters flow periods on its parameters (including TOC, DOC, UV absorbance, SUVA₂₅₄, alkalinity, metals concentrations: aluminium, iron and lead) was determined, which was the main purpose of this study. Subsequently, the waters were subjected to the coagulation process. The coagulant doses were determined by colloidal pollutions isoelectric point analysis. It is noteworthy that there is no influence of sediments entrainment on the necessity to change the coagulants doses. The coagulation process was carried out with 2 types of coagulants: prehydrolyzed coagulant and conventional hydrolyzing coagulant. An increase in the organic and inorganic matters concentration after river sediments extraction was presented. However, it mostly comprised suspended matter. It has been also shown that prehydrolyzed coagulant Flokor 1.2A has a better efficiency in water coagulation process in relation to aluminium sulphate, even at much lower doses. Studies have also shown the negative influence of using aluminium sulphate on the pH and basicity of the treated waters.

Keywords: coagulation, surface water, pollutions, dynamic water flow

WSTĘP

Polskie przedsiębiorstwa wodociągowe w codziennych praktykach mierzą się z faktem pogarszającego się stanu jakości wód powierzchniowych. Związane jest to głównie z dopływem do zasobów wód naturalnych, ujmowanych na cele komunalne, zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego. Pomimo różnorodnej jakości ujmowanych wód, cechującej się dynamiką zmian nie tylko sezonową ale również dobową, dostawcy muszą zapewnić w systemach zaopatrzenia w wodę rygorystyczne wartości dopuszczalnych stężeń parametrów jakości wody przeznaczonej do spożycia określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [Dz. U z 2015, poz.1989]. Zatem w tych okolicznościach szczególnie istotne jest stworzenie elastycznych warunków pracy wydzielonych procesów jednostkowych w ciągu uzdatniania wody. Takie rozwiązania technologiczne, pozwalają na zapewnienie ciągłych dostaw do konsumentów wody bezpiecznej dla ich zdrowia, również w sytuacjach wystąpienia losowych zdarzeń zewnętrznych jak nawalne deszcze, intensywne roztopy czy długotrwałe susze. Zgodnie z duchem Drinking Water Directive, kwestią czasu wydaje się również normowanie parametrów do tej pory nieobjętych odpowiednimi regulacjami oraz zaostrzenie tych, już monitorowanych.

W okresach dynamicznego przepływu (na przykład podczas ulewnych deszczy) jakość wód powierzchniowych ulega znacznemu pogorszeniu, w efekcie nie tylko intensywnych spływów powierzchniowych, ale również w wyniku uruchomienia zdeponowanych osadów dennych. Zauważalny jest wówczas wzrost zanieczyszczeń fizyko-chemicznych począwszy od mętności, uwzględniając zanieczyszczenie substancjami organicznymi oraz metalami ciężkimi (Krein, 2000). Zatem wymywanie zanieczyszczeń z linii brzegowej do naturalnych zasobów powierzchniowych, jak również destabilizacja i porywanie osadów dennych przez wzburzony nurt rzeki, wraz z zaadsorbowanymi na ich powierzchni substancjami organicznymi i nieorganicznymi (Karickhoff, 1979) to czynniki, które determinują skrajne warunki eksploatacji stacji uzdatniania wody (SUW), nie zwalniające eksploatatora od obowiązku zapewnienia wysokich standardów jakości wody.

W 2015 roku w Polsce zużycie wody na cele komunalne mieszkańców wyniosło 2047,4 hm³ z czego ponad 70% (1468,3 hm³) stanowiły wody

podziemne, a około 30% wody powierzchniowe (579,2 hm³) (Bochenek, 2016). Niemniej zasoby wód powierzchniowych, szczególnie w Polsce południowej, stanowią cenne źródło wód z docelowym przeznaczeniem zaopatrywania gospodarstw domowych. Ze względu jednak na gorszą, w porównaniu do stanu wód podziemnych, jakość ujmowanych wód powierzchniowych, ich uzdatnianie wiąże się często z koniecznością zastosowania dodatkowych etapów oczyszczania w ciągu technologicznym. W Rozporządzeniu Ministra Środowiska [Dz. U. z 2002, poz. 1728] ustalono 3 kategorie jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do wykorzystania w celu spożycia przez ludzi:

- Kategorię A1 obejmującą wody najczystsze, do których uzdatnienia stosuje się przede wszystkim procesy fizyczne, głównie filtrację i dezynfekcję;
- Kategorię A2 obejmującą wody o gorszej jakości, dla których, w celu uzdatnienia stosuje się oczyszczanie wieloetapowe uwzględniające procesy fizyczne jak również chemiczne: utlenianie, koagulacja, flokulacja, dekantacja, filtracja i dezynfekcja;
- Kategorię A3 obejmującą wody najbardziej zanieczyszczone, do uzdatnienia których istnieje potrzeba wykorzystania metod o podwyższonej efektywności.

Wiele SUW w Polsce wykorzystuje do prowadzenia procesu koagulacji tradycyjne hydrolizujące sole glinu takie jak siarczan glinu czy chlorek glinu. Zastąpienie ich koagulantami nowej generacji, reprezentowanymi przez wstępnie zhydrolizowane sole glinu o wysokim stopniu polimeryzacji o ogólnym wzorze $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ pozwala nie tylko na efektywniejsze uzdatnianie wód, ale również na minimalizację niepożądanych skutków dozowania substancji chemicznych i wyższą skuteczność w szerokim zakresie pH i temperatury (Krupińska, 2011; Zimoch, 2007; Odegaard, 1990). W warunkach typowych dla wód naturalnych (pH, temperatura), w przypadku siarczanu glinu hydroлиза kationów glinu zachodzi błyskawicznie prowadząc do szybkiego wytrącenia wodorotlenku glinu. Skutkuje to obniżeniem wydajności neutralizacji i flokulacji kolidów a ogranicza proces do częściowej adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni wytrąconego $Al(OH)_3$ (Świdarska-Bróż, 2008). Krytycznym parametrem w tym przypadku jest pH, gdzie przy wartości $\geq 6,5$ zaobserwowano głównie formo-

wanie monomerycznych form glinu. Generowanie polimerycznych form $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$ (Al_{13}) o silnie dodatnim ładunku, uznawanych za najefektywniejsze, zachodzi przy wartości $pH < 6,5$ co w praktyce oznacza konieczność zakwaszania oczyszczanego medium przed etapem koagulacji. W przypadku koagulantów wstępnie zhydrolizowanych generowanie form polimerycznych, w tym Al_{13} , zachodzi na etapie ich produkcji przez co w uzdatnianym medium formy monomeryczne generowane są wyłącznie poprzez hydrolizę nieprzereagowanych jonów glinu (Rak, 1999). Warty odnotowania jest również fakt, iż konieczność zakwaszania wód w przypadku siarczanu glinu zwiększa jej korozyjność, co potęguje również kwasowy charakter samego koagulantu. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę produktów hydrolizy jonów glinu w uzdatnianych wodach (Tang, 2015)

Tabela 1. Formy glinu obecne w wodzie podczas procesu koagulacji (Tang, 2015)

Table 1. Aluminium species in water during coagulation process (Tang, 2015)

Stopień polimeryzacji	Możliwa struktura chemiczna
Monomer	Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$
Oligomer	$Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$, $Al_3(OH)_4^{5+}$
Nisko spolimeryzowane	$Al_6(OH)_{12}^{6+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$
Średnio spolimeryzowane	$Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$
Wysoko spolimeryzowane	$Al_{15}(OH)_{36}^{9+}$, $Al_{30}O_8(OH)_{56}^{15+}$
Formy stałe	$(Al_{13})_n$, $Al(OH)_3$, $[Al(OH)_3]_n$

Celem pracy jest analiza wpływu destabilizacji osadów dennych na jakość wód rzecznych oraz ocena efektywności obniżania stężenia zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych podczas procesu koagulacji koagulantem wstępnie zhydrolizowanym jak i tradycyjnym koagulantem hydrolizującym reprezentowanym przez siarczan glinu.

MATERIAŁY I METODY

Badania prowadzono na 2 wodach rzecznych oraz 4 preparowanych wodach. Wody rzeczywiste pobrano bezpośrednio: z rzeki Mała Panew w ujęciu wody dla mieszkańców miejscowości Czarnowąsy oraz ze zbiornika Czaniec (kaskada rzeki Soły) w ujęciu dla SUW Kobiernice. Wody preparowane zostały poprzez ekstrakcję

zanieczyszczeń z osadów dennych wcześniej wymienionych wód rzecznych do ich matryc naturalnych. Osady denne dozowane były do odpowiadających im wód do osiągnięcia mętności na poziomie około 60 NTU, co odwzorowuje niski stopień porywania osadów oraz 220 NTU dzięki któremu zasymulowano dynamiczny spływ wody i silne porywanie osadu dennego. Próby naturalne oznaczono jako „Mała Panew” oraz „Czaniec”. Próby symulowane oznaczono jako: „S1MP”, „S2MP” dla prób preparowanych na bazie wody z rzeki Mała Panew oraz „S1C”, „S2C” dla symulacji wody z ujęcia Czaniec.

Do procesu koagulacji wykorzystano wysokozasadowy, wstępnie zhydrolizowany koagulant Flokor 1,2A firmy Dempol-Eco będący przedstawicielem grupy spolimeryzowanych koagulantów nowej generacji oraz handlowy siarczan glinu o wzorze $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ jako tradycyjny koagulant hydrolizujący. Dawki koagulantów dobrano na podstawie analizy punktu izoelektrycznego zanieczyszczeń koloidalnych występujących w badanych wodach, poprzez pomiar potencjału zeta w zależności od ilości dozowanego koagulantu. Analizę tę przeprowadzono na mierniku potencjału zeta Zetasizer Nano firmy Malvern. Proces koagulacji wykonano metodą „Jar-Test” na flokulatorze firmy Velp Scientifica. Koagulację prowadzono z zastosowaniem procedury Jar-Test na próbach o objętości 1 dm³. Próby te umieszczono w flokulatorze wyposażonym w mieszadło łopatkowe o regulowanej prędkości obrotów. Metoda Jar-Test zakłada zaaplikowanie do próbki koagulantu i prowadzenie procesu w 3 następujących po sobie fazach:

- Faza 1: Szybka, w której zachodzi proces neutralizacji ładunku powierzchniowego zanieczyszczeń w formie koloidalnej, wytrącenie wodorotlenku glinu oraz wstępne formowanie flokuł. Czas trwania tego etapu ustawiono na 60 sekund a szybkość obrotów mieszadła na 100 RPM.
- Faza 2: Wolna, w której zachodzi agregacja zneutralizowanych zanieczyszczeń koloidalnych w większe, znacznie łatwiejsze do odseparowania flokuły. Etap ten trwał 15 minut a szybkość obrotów mieszadła wynosiła 40 RPM.
- Faza 3: Sedymentacja, w której przez 60 minut uformowane w wyniku koagulacji i flokulacji flokuły osiadają w sposób niewymuszony, umożliwiając dalszą analizę cieczy nadosadowej.

Badania koncentracji substancji organicznej prowadzono na podstawie analiz OWO i RWO oznaczanych na aparaturze Multi N/C 3100 Analytikjena oraz absorbancji w nadfiolecie przy długości fali 254nm z wykorzystaniem spektrofotometru Spectrolab 6600 firmy WTW. Na podstawie RWO i UV_{254} wyznaczono wskaźnik $SUVA_{254}$, pozwalający na ocenę podatności rozpuszczonej frakcji organicznej na usunięcie metodą koagulacji. Wskaźnik ten daje również informacja o formach zanieczyszczeń organicznych występujących w badanym medium oraz o ich charakterze. Absorbancja właściwa w nadfiolecie określana jest jako stosunek wartości absorbancji w zakresie UV (m^{-1}) do wartości RWO (gC/m^3) co pozwala na zapis wartości $SUVA$ w jednostce m^2/gC (Mołczan, 2006; Karanfil, 2002).

Przeprowadzono również analizę odczynu pH, mętności, zasadowości ogólnej oraz składu jonowego, w tym twardości ogólnej, przy użyciu chromatografu jonowego Dionex ICS-1100. Jako że gwałtowne opady powodują spływ osadów do wód powierzchniowych z pobliskich dróg przeprowadzono analizy zawartości żelaza i ołowiu. Dodatkowo przeprowadzono badania stężenia glinu w celu analizy ewentualnego wtórnego zanieczyszczenia uzdatnianych wód przez dodatek koagulantu. Badania te przeprowadzono metodą AAS na aparaturze ContrAA 700 firmy Analytikjena, dla wód przed i po koagulacji.

WYNIKI BADAŃ

Etapem początkowym badań była analiza fizyko-chemiczna wód surowych oraz symulacji przed procesem koagulacji, której wyniki wykazały zdecydowaną odmienną wód z rzeki Mała Panew oraz ujęcia Czaniec zarówno pod względem obciążenia zanieczyszczeniami organicznymi jak również innych parametrów

analizowanych. Po wartościach OWO i RWO w obu przypadkach stwierdzić można, że osady denne analizowanych wód owszem niosą obciążenie organiczne lecz w zdecydowanej większości w postaci zawieszonych. Wartości $SUVA_{254}$ dla wszystkich prób są na podobnym poziomie oscylującym wokół $3 m^2/gC.co$ zgodnie z tabelą 1 wskazuje na hydrofilowy i małocząsteczkowy charakter substancji organicznych oraz niską podatność na koagulację. W przypadku metali zaobserwowano znaczny wzrost wartości stężenia glinu, żelaza i ołowiu po ekstrakcji osadów dennych do wód. W próbkach wody z ujęcia Czaniec odnotowano wzrost stężenia chlorków po ekstrakcji osadów co powiązać można z jednoczesnym spadkiem wartości pH i zasadowości ogólnej. W przypadku twardości nie zaobserwowano zauważalnej zmiany wartości podczas symulacji porywania osadu.

W tabeli 3 i 4 przedstawiono charakterystykę mediów surowych i preparowanych, poddanych procesowi koagulacji.

Dawki koagulantów wymagane do skutecznej neutralizacji ładunku powierzchniowego zanieczyszczeń koloidalnych, a co za tym idzie do efektywnego prowadzenia procesu koagulacji określono za pomocą analizy punktu izoelektrycznego zanieczyszczeń koloidalnych badanych mediów. Analizę tę prowadzono poprzez sukcesywne dozowanie do badanej próbki koagulantu, jednocześnie badając idącą za tym zmianę wartości potencjału elektrokinetycznego zeta [mV], aż do osiągnięcia punktu izoelektrycznego, w którym wartość ta przyjmuje 0. Dawki uzyskane w wyniku analizy potencjału zeta przedstawiono w tabeli 5.

Analiza punktu izoelektrycznego badanych wód wykazała, że dodanie do wód surowych ich osadów dennych nie wpływa na zagęszczenie ładunku powierzchniowego zanieczyszczeń koloidalnych, a co za tym idzie, na zwiększenie bądź zmniejszenie dawki koagulantu potrzebnej

Tabela 2. Charakterystyka substancji organicznych za pomocą wskaźnika $SUVA_{254}$ (Mołczan, 2006)

Table 2. Organic matters characteristic with $SUVA_{254}$ indicator (Mołczan, 2006)

$SUVA_{254}$ [m^2/gC]	Właściwości substancji organicznych	Metody oczyszczania wody
≥ 4	Wysoka zawartość hydrofobowych oraz aromatycznych i wielkocząsteczkowych frakcji RWO	Koagulacja (skuteczność do 80%)
≤ 3	Przewaga substancji nie humusowych, hydrofilowych oraz o małych ciężarach cząsteczkowych	Koagulacja (skuteczność do 30%), zalecane metody sorpcyjne
≤ 2	–	W wypadku wody surowej brak wskazań do stosowania koagulacji W wypadku wody oczyszczonej brak wskazań do dalszego usuwania RWO

Tabela 3. Charakterystyka wód surowych i preparowanych pod względem parametrów nieorganicznych**Table 3.** Characteristics of raw waters and simulated waters in terms of inorganic parameters

Badane medium	Parametr i jego wartość								
	Mętność [NTU]	pH [-]	Zasadowość [mval/l]	Twardość [mgCaCO ₃ /l]	Al [µg/l]	Fe [mg/l]	Pb [µg/l]	SO ₄ ²⁻ [µg/l]	Cl ⁻ [µg/l]
Mała Panew	20,2	7,88	2,44	202,4	331,2	1,26	< 3,0	75,41	28,72
S1MP	61,8	7,86	2,43	202,2	501,2	2,92	6,52	74,19	28,01
S2MP	220	7,86	2,41	202,9	1090	10,25	29,61	76,93	28,35
Czaniec	11,7	7,14	1,30	71,9	341,8	0,100	< 3,0	15,78	6,40
S1C	67,9	6,85	0,91	72,2	3448	2,77	7,63	36,51	6,41
S2C	222	6,85	0,95	78,3	4320	9,73	28,25	38,43	7,14

Tabela 4. Charakterystyka wód surowych i preparowanych pod względem parametrów organicznych**Table 4.** Characteristics of raw waters and simulated waters in terms of organic parameters

Badane medium	Parametr i jego wartość			
	OWO [mg/l]	RWO [mg/l]	Absorbancja ₂₅₄ [cm ⁻¹]	SUVA ₂₅₄ [m ² /gC]
Mała Panew	11,18	10,00	0,283	2,83
S1MP	12,51	10,02	0,304	2,98
S2MP	16,80	10,25	0,311	3,03
Czaniec	2,64	1,98	0,059	2,97
S1C	4,56	2,23	0,071	3,17
S2C	8,41	2,49	0,072	2,89

Tabela 5. Dawki koagulantów uzyskane na podstawie badania punktu izoelektrycznego zanieczyszczeń**Table 5.** Coagulant doses based on pollutions isoelectric point studies

Medium	Dawka [g/m ³]	
	Flokor 1,2A	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O
Mała Panew	80	150
S1MP	80	150
S2MP	80	150
Czaniec	8	24
S1C	8	24
S2C	8	24

do osiągnięcia punktu izoelektrycznego. Zauważalna jest również konieczność zastosowania zdecydowanie większej dawki siarczanu glinu, która wynosiła 150 g/m³ dla wody z rzeki Mała Panew oraz powiązanych z nią symulacji i 24 g/m³ dla wód z ujęcia Czaniec. W przypadku koagulantu Flokor 1,2A dawki te wynosiły odpowiednio 80 g/m³ oraz 8 g/m³.

Aby umożliwić precyzyjne dozowanie siarczanu glinu sporządzono jego 10% (wag.) roztwór. Płynny roztwór koagulantu Flokor 1,2A dozowano bezpośrednio do badanych prób bez

konieczności wcześniejszego przygotowania. Po zadozowaniu koagulantów, w przypadku Małej Panwi wykształcone flokuly zaczęły pojawiać się bardzo szybko bo jeszcze w fazie szybkiej, co dotyczyło obu koagulantów. W przypadku wód na bazie ujęcia Czaniec proces formowania kłaczków przebiegał wolniej. Flokuly zaczęły formować się w ok. 5 minucie od rozpoczęcia fazy wolnej. Jest to prawdopodobnie efektem zastosowania niższej dawki koagulantów co skutkuje wytrąceniem mniejszych ilości Al(OH)₃, który dzięki rozwiniętej powierzchni adsorpcyjnej jest pierwszym elementem mostkującym neutralizowane koloidy (Zymon, 1987).

W tabelach 6 i 7 przedstawiono wyniki analizy wód po koagulacji. W przypadku wód z Małej Panwi zaobserwowano znaczne obniżenie stężenia zanieczyszczeń organicznych zarówno jako OWO jak i RWO, które w przypadku koagulacji koagulantem Flokor 1,2A wynosiły od 50% do 66% w przypadku OWO i ok. 45% w przypadku RWO. Przy zastosowaniu siarczanu glinu wartości te wynosiły kolejno 43% – 61% i 38%. Dla prób bazujących na wodzie z ujęcia Czaniec stopień redukcji organiki był mocno zróżnicowany i dla Flokoru 1,2A wyniósł od 21% do 74% w przypadku OWO

Tabela 6. Charakterystyka wód po koagulacji pod względem parametrów nieorganicznych**Table 6.** Characteristics of coagulated waters in terms of inorganic parameters

Badane medium i zastosowany koagulant	Parametr i jego wartość								
	Mętność [NTU]	pH [-]	Zasadowość [mval/l]	Twardość [mgCaCO ₃ /l]	Al [µg/l]	Fe [mg/l]	Pb [µg/l]	SO ₄ ²⁻ [µg/l]	Cl ⁻ [µg/l]
Mała Panew Flokor 1,2A	0,36	7,45	2,17	206,2	140,5	< 0,05	< 3,0	75,16	34,01
S1MP Flokor 1,2A	0,55	7,51	2,20	204,4	130,6	< 0,05	< 3,0	76,39	34,72
S2MP Flokor 1,2A	0,66	7,45	2,16	204,8	125,0	< 0,05	< 3,0	77,10	34,18
Czaniec Flokor 1,2A	0,61	7,10	1,24	75,1	194,7	< 0,05	< 3,0	20,44	8,76
S1C Flokor 1,2A	0,23	6,80	0,90	77,4	204,7	< 0,05	< 3,0	39,93	7,33
S2C Flokor 1,2A	0,14	6,82	0,88	78,2	184,6	< 0,05	< 3,0	39,45	7,64
Mała Panew Siarczan glinu	0,39	6,34	1,14	208,7	344,7	< 0,05	< 3,0	142,8	29,04
S1MP Siarczan glinu	0,64	6,30	1,16	208,9	293,6	< 0,05	< 3,0	142,5	28,64
S2MP Siarczan glinu	0,48	6,28	1,14	211,2	322,9	< 0,05	< 3,0	141,3	28,44
Czaniec Siarczan glinu	0,35	6,75	1,06	70,9	310,5	< 0,05	< 3,0	25,00	6,36
S1C Siarczan glinu	0,32	6,45	0,68	74,3	284,1	< 0,05	< 3,0	47,44	6,50
S2C Siarczan glinu	0,28	6,45	0,69	74,2	234,2	< 0,05	< 3,0	49,08	7,24

Tabela 7. Charakterystyka wód po koagulacji pod względem parametrów organicznych**Table 7.** Characteristics of coagulated waters in terms of organic parameters

Badane medium i zastosowany koagulant	Parametr i jego wartość			
	OWO [mg/l]	RWO [mg/l]	Absorbancja ₂₅₄ [cm ⁻¹]	SUVA ₂₅₄ [m ² /gC]
Mała Panew Flokor 1,2A	5,71	5,20	0,122	2,35
S1MP Flokor 1,2A	5,55	5,16	0,118	2,28
S2MP Flokor 1,2A	5,78	5,21	0,121	2,32
Czaniec Flokor 1,2A	2,08	1,71	0,032	2,25
S1C Flokor 1,2A	1,83	1,43	0,028	1,65
S2C Flokor 1,2A	2,22	1,71	0,032	1,85
Mała Panew Siarczan glinu	6,42	6,37	0,139	2,18
S1MP Siarczan glinu	6,46	6,18	0,139	2,25
S2MP Siarczan glinu	6,34	6,18	0,137	2,22
Czaniec Siarczan glinu	2,25	2,01	0,038	1,87
S1C Siarczan glinu	1,97	1,61	0,033	2,02
S2C Siarczan glinu	2,26	1,70	0,031	1,80

i od 14% do 36% w przypadku RWO. Podobnie w przypadku siarczanu glinu: od 15% do 73% dla OWO i od 0% do 32% dla RWO. Dla wszystkich przypadków zaobserwowano spadek $SUVA_{254}$ do wartości oscylującej w okolicach $2 \text{ m}^2/\text{gC}$ co jest wystarczającym, biorąc pod uwagę fakt, że zazwyczaj w układzie technologicznym koagulacja jest elementem poprzedzającym takie procesy jednostkowe jak filtracja, adsorpcja i/lub dezynfekcja, które dodatkowo obniżają stężenie frakcji organicznej.

Zaobserwowano również niewielki spadek odczynu i zasadowości wód po koagulacji Flokorem 1,2A. W przypadku siarczanu glinu redukcja zasadowości wynosiła aż ponad 50% dla wód Mała Panew i ok. 20% dla wód ujęcia Czaniec a odczyn w 5 z 6 prób spadł poniżej wartości minimalnych normowanych wg. Rozporządzenia Ministra Zdrowia (6,5). W przypadku obu koagulantów spadek ten powiązać można ze wzrostem chlorków w przypadku Flokoru 1,2A i siarczanów w przypadku siarczanu glinu. Jest to zjawisko niekorzystne dla eksploatatora SUW i sieci przesyłowej ze względu na zwiększoną agresywność wód o niskim odczynie i zasadowości. W przypadku ołowiu i żelaza we wszystkich próbach poddanych koagulacji zaobserwowano redukcję ich wartości do poziomu kolejno $< 3 \text{ }\mu\text{g/l}$ i $< 50 \text{ }\mu\text{g/l}$ co spełnia wymagania narzucane przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku glinu, gdzie mimo znacznych różnic stężeń w obrębie rodzaju wody, koagulacja skutkowała redukcją tego parametru do podobnych wartości. Świadczy to o tym, że po ekstrakcji osadu zdecydowana większość glinu występuje w postaci zawiesiny mineralnej. Odnotowano również wyższą skuteczność usuwania glinu przy zastosowaniu koagulantu wstępnie zhydrolizowanego na co wpływ może mieć wtórne zanieczyszczenie uzdatnianych wód formami glinu resztkowego, przez zastosowanie koagulantu hydrolizującego. Nie zaobserwowano natomiast istotnej zmiany twardości wód.

WNIOSKI

1. Badania wykazały wzrost stężenia zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych podczas symulacji porywania osadów dennych przez dynamiczny spływ wody.

2. Zdecydowana większość zanieczyszczeń pozostawała jednak w postaci zawiesiny, którą łatwo udało się odseparować w procesie koagulacji.
3. Analiza punktu izoelektrycznego wykazała, że w celu neutralizacji ładunku powierzchniowego zanieczyszczeń koloidalnych, a w konsekwencji efektywnej koagulacji, dawka koagulantu wstępnie zhydrolizowanego jest zdecydowanie niższa niż koagulantu hydrolizującego. Dzięki temu zmniejszona zostaje ilość osadów pokoagulacyjnych co usprawnia pracę na instalacji technologicznej.
4. Badania punktu izoelektrycznego jednocześnie nie wykazały konieczności podniesienia dawki koagulantów w wodach z dodatkowym obciążeniem w postaci osadu dennego, co znalazło również potwierdzenie w wynikach badań fizyko-chemicznych wód surowych i po koagulacji.
5. Wykazano również istotny spadek odczynu pH i zasadowości wody przy zastosowaniu siarczanu glinu co wpływa niekorzystnie na parametry wody lecz również na żywotność układów technologicznych i linii przesyłowych. Może również prowadzić do konieczności stosowania substancji alkalizujących co wiąże się z wprowadzeniem dodatkowego procesu jednostkowego.

LITERATURA

1. Krein A., Shorer M. 2000. Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research*, 34 (16), 4110-4115.
2. Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13, 241-248
3. Bochenek D. i in. 2016. Ochrona Środowiska 2016. Główny Urząd Statystyczny.
4. Krupińska I. 2011. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane, *Inżynieria środowiska*, 21, 127-136.
5. Zimoch I, Kotlarczyk B, Sołtysik A. 2007. Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych do intensyfikacji oczyszczania wody w wodociągu Czaniec. *Ochrona Środowiska*, 3, 45-49.
6. Odegaard H, Fettig J, Ratnaweera H.C. 1990. Coagulation with prepolymerized metals salts. *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer-Verlag.

7. Świdarska-Bróz M, Rak M, Mołczan M, Biłyk A. 2008. Wpływ zasadowości koagulantów glinowych i pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych. *Ochrona Środowiska*, 4, 29-33.
8. Rak M, Świdarska-Bróz M. 1999. Porównanie skuteczności siarczanu glinu i koagulantu PAC w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska*, 4, 21-24.
9. Tang H, Xiao F, Wang D. 2015. Speciation, stability, and coagulation mechanism of hydroxyl aluminium clustres formed by PACl and alum: A critical review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226, 78-85.
10. Mołczan M., Szlachta M., Karpińska A., Biłyk A. 2006. Zastosowanie absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska*, 4, 11-16.
11. Karanfil T., Schlautman M.A, Erdogan I. 2002. Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal American Water Works Association*, 94, 12.
12. Zymon W. 1987. Wykorzystanie sorpcyjnych właściwości wodorotlenku glinowego do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska*, 521(2-3), 71-74.