

*próbki wody, intensywne opady, zmiany jakości wody,
mętność, naturalna materia organiczna, powtarzalność*

Paweł MILLER*

WPLYW INTENSYWNYCH OPADÓW NA USUWANIE MĘTNOŚCI Z WÓD NATURALNYCH

Próbki wody pobierane były z rzeki Rudawy w dwóch seriach badawczych: w dniach 1–7 maja i 3–5 czerwca 2012 roku. W okresach poborów miały miejsce intensywne opady, co spowodowało istotne zmiany jakości pobieranej wody. Badania wykazały, że skład chemiczny tych próbek wyraźnie różnił się w kolejnych seriach, co można tłumaczyć zróżnicowaniem: intensywności i czasu trwania opadów, długości okresu bezdeszczowego, itd. Próbki poddano oczyszczeniu poprzez koagulację w układzie objętościowym, przyjmując jako wiodący parametr jakościowy uzyskany spadek mętności. Otrzymane wyniki były zróżnicowane, aczkolwiek podstawowa zasada (większa dawka koagulantu – większy spadek mętności) została zachowana. Próbki wody surowej pobrane przed opadami były relatywnie czyste, o mętności w granicach od 3 do 5 NTU, natomiast próbki pobrane w czasie opadów były silnie zanieczyszczone, o mętności ponad 100 NTU. Stwierdzono wysokie ryzyko pojawienia się „koloidów chronionych” w próbkach pobranych po intensywnych opadach, co prowadziło do wystąpienia wyjątkowo dużej frakcji hydrofilowej w ogólnej zawartości NOM (ang. Natural Organic Matter) – naturalnej materii organicznej. Precyzyjne prognozy zmian jakości wody są bardzo trudne do skonstruowania, równie trudne do skonstruowania są jakiegokolwiek uproszczone i powtarzalne procedury dozowania koagulantu; ustalanie wielkości dawki musi być prowadzone na bieżąco.

1. OPIS ZAKŁADU UZDATNIANIA WODY “RUDAWA”

Zakład uzdatniania wody “Rudawa” (ZUW “Rudawa”) znajduje się w Krakowie. Przeprowadzane jest w niej wysokoefektywne uzdatnianie wody, odpowiednie dla kategorii wody A3 (bez ozonowania). Schemat technologiczny jest konwencjonalny – obejmuje utlenianie, koagulację objętościową, sedymentację, filtrację na złożu piaszkowym i chemiczną dezynfekcję (dwutlenek chloru). Jako koagulant stosowany jest PAX-16, związek oparty na polichlorku glinu. Dobowa wydajność Zakładu obecnie

* Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, p.miller@onet.eu.

utrzymywana jest na poziomie 55 tys. m³ wody, wydajność maksymalna wynosi 70 tys. m³. Obsługuje on kilka północnych dzielnic Krakowa, m.in. Bronowice, dostarczając wodę ok. 210000 konsumentom [1].

Źródłem wody uzdatnianej w Zakładzie jest rzeka Rudawa. Ma ona długość 35,8 km, powierzchnia jej zlewni wynosi 318,3 km². Podłoże koryta rzeki złożone jest przede wszystkim z wapieni, co generuje znaczne właściwości buforowe wody. Badane próbki wody pobrane zostały bezpośrednio z koryta, w odległości ok. 800 m od Zakładu, w dół nurtu.

2. CEL BADAŃ

Celem pracy badawczej było określenie stopnia zmian jakości wody w rzece Rudawie, wynikających z intensywnych opadów deszczu, zbadanie stopnia ich powtarzalności oraz ocena efektywności procesu koagulacji w oczyszczaniu tej wody. Artykuł opisuje rezultaty prób optymalizacji wielkości dawki koagulantu. Podstawowym założeniem było zbadanie próbek wody pobranych przed opadami (po co najmniej trzech tygodniach zupełnego braku opadów), w czasie intensywnych opadów oraz do 24 godzin po ich zakończeniu bądź znacznym zelzeniu.

W badaniu zmian jakości wody skoncentrowano się na mętności. O przyjęciu tego właśnie wskaźnika jakości zadecydowały dwa powody: po pierwsze mętność jest, obok barwy, podstawowym wskaźnikiem zanieczyszczenia obniżanym w procesie koagulacji [5]. Po drugie: wieloletnie badania jakości wody w Rudawie wskazują, iż mętność jest tam zdecydowanie większym problemem niż barwa. Formalne wymagania jakościowe w zakresie barwy są bowiem przez tę wodę przekraczane przeciętnie dwukrotnie, w zakresie mętności zaś – przeciętnie trzydziestokrotnie. Mętność próbek mierzona była przy użyciu nefelometrycznego mętnościomierza, poprzez pomiar natężenia światła rozproszonego przez obecną w wodzie frakcję koloidalną, będącą źródłem mętności. Wyniki pomiarów wyrażono za pomocą nefelometrycznych jednostek mętności (ang. nephelometric turbidity units – NTU) [4]. Zgodnie z obecnie obowiązującymi normami jakości woda przeznaczona do spożycia przez ludzi nie może mieć mętności przekraczającej 1 NTU.

Drugim celem pracy było zbadanie stopnia powtarzalności zmian jakości wody spowodowanych przez intensywne opady deszczu. Przewidywano, że ogólne zmiany charakterystyki, właściwości i składu wody będą podobne w obu turach, jednakże pojawią się zauważalne różnice co do ich postaci oraz, przede wszystkim, skali. Ewentualne stwierdzenie dużej powtarzalności zaowocowałoby możliwością zwiększenia niezawodności ZUW „Rudawa”, ponieważ umożliwiłoby lepsze prognozowanie zmian jakości ujmowanej wody. Wiązałyby się z tym także możliwość większego

zautomatyzowania procesu uzdatniania, np. poprzez stworzenie uproszczonych i powtarzalnych procedur dawkowania koagulantów.

W toku pracy szczególną uwagę przywiązywano także do zawartości w badanych próbkach wody naturalnej materii organicznej (ang. NOM – Natural Organic Matter) oraz jej cech i właściwości. NOM jest definiowana jako złożona warstwa organicznych substancji występująca we wszystkich wodach naturalnych, szczególnie powierzchniowych [2]. Jej obecność w wodach naturalnych jest rezultatem interakcji, jakie zachodzą między geosferą (przede wszystkim biosferą) a cyklem hydrologicznym. Skład, stężenie i właściwości NOM są bardzo zróżnicowane w wodach o różnym pochodzeniu; kształtują je biologiczne, chemiczne, geologiczne i klimatyczne procesy zachodzące w otoczeniu danego źródła wody [7]. Co więcej, cechy te często zmieniają się sezonowo, m.in. wskutek zmian temperatury powietrza oraz zdarzeń w rodzaju dużych opadów deszczu lub topnienia pokrywy śnieżnej [9].

NOM występujący w wodach podzielić można na dwie frakcje: hydrofilową i hydrofobową [3]. Pierwsza z nich składa się przede wszystkim z alifatycznych związków azotu i węgla, jak węglowodany, kwasy karboksylowe i białka. Druga frakcja to głównie kwasy humusowe i fulwowe, zawierać się w niej mogą także fenole i związki aromatyczne [6]. Podział ten jest istotny z sanitarnego punktu widzenia, ponieważ frakcje te znacznie różnią się pod względem podatności na koagulację, jak również inne metody usuwania [6]. Generalnie związki należące do frakcji hydrofobowej są efektywniej usuwane na drodze koagulacji, szczególnie te o dużej masie molowej.

NOM w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi może powodować wiele niepożądanych właściwości, m.in. organoleptycznych (barwa, zapach i smak) i chemicznych (wzrost korozyjności). Ponadto, obecność niektórych związków sprzyja rozwojowi mikroorganizmów chorobotwórczych. Wreszcie, wiele związków humusowych, często wchodzących w skład hydrofobowej frakcji NOM, w toku uzdatniania przyczynia się do powstawania ubocznych produktów dezynfekcji, spośród których wiele ma działanie rakotwórcze lub mutagenne. Wszystko to sprawia, że usunięcie NOM z wody jest jednym z najważniejszych zadań przed dostarczeniem jej do konsumentów.

Spodziewane były następujące efekty intensywnych opadów deszczu:

- znaczący wzrost mętności wody w Rudawie,
- wzrost stężenia NOM,
- zwiększenie udziału frakcji hydrofobowej w ogóle NOM, zwłaszcza związków o dużej masie molowej.

Powyższe zjawiska należą do normalnych efektów spływu powierzchniowego: wody opadowe, spływając po powierzchni gruntu, wymywają znajdujące się w nim substancje chemiczne, transportując je następnie do rzeki. Na obszarze zlewni rzeki Rudawy nie ma żadnych większych zakładów przemysłowych, ani też sztucznie nawożonych upraw, co za tym idzie gleba cechuje się tam bardzo niską zawartością zanieczyszczeń antropogenicznych. Wskutek spływu powierzchniowego do wód Ruda-

wy dostają się głównie związki humusowe pochodzenia naturalnego, wchodzące zatem w skład NOM.

Na ilość, jak i na charakterystykę związków trafiających do rzeki wskutek spływu powierzchniowego istotny wpływ mają przede wszystkim trzy czynniki pogodowe:

1) intensywność opadów – im wyższa intensywność, tym większa ilość wymytych z gleby substancji,

2) warunki atmosferyczne, m.in. temperatura powietrza – ma wpływ na przebieg procesu humifikacji, jak również na twardość gruntu,

3) długość okresu bezdeszczowego – generalnie im dłużej opady nie będą występować, tym większa ilość substancji humusowych zgromadzi się w przypowierzchniowej warstwie gleby.

3. PROCEDURY PRACY BADAWCZEJ

Próbki wody pobrane zostały w dwóch seriach badawczych: serii (turze) I w dniach 1–7 maja 2012 oraz w turze II w dniach 3–5 czerwca tegoż roku. Wybór czasu poborów podyktowany był odpowiednimi warunkami pogodowymi, tj. opadami deszczu o intensywności tak dużej, że spowodowały wzrost mętności w Rudawie (znacznie) powyżej 100 NTU, poprzedzonymi kilkoma tygodniami zupełnego braku opadów. Obie tury obejmują próbki pobrane przed opadami, w czasie opadów oraz do 24 godzin po zakończeniu bądź znacznym zelzeniu opadów. Tura I liczyła 7 próbek, tura II zaś – 4. Po pobraniu każdą z próbek przetransportowano do laboratorium Katedry Technologii Środowiskowych Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej.

Każdą z próbek wody podzielono na cztery części, z których trzy zostały poddane oczyszczeniu poprzez:

1) przesączenie przez twardy sączek,

2) koagulację siarczanem (VI) glinu w postaci płynnej,

3) koagulację PAXem-18.

Czwarta część pozostała surowa, bez zmian.

Każdą z części każdej z próbek poddano analizom, na które składały się pomiary:

a) mętności – za pomocą mętnościomierza EUTECH INSTRUMENTS TN-100,

b) absorbancji UV (dł. fali $\lambda = 254$ nm) – za pomocą spektrofotometru UNICAM 8625,

c) pH,

d) temperatury.

Wyjątkiem były części próbek poddane przesączeniu, w których wykonano jedynie pomiary a) i b).

Dla każdej z próbek oczyszczanie poprzez koagulację objętościową przeprowadzono kilkakrotnie, różnicując wielkość dawki określonego koagulantu. Dawki te wynosiły: 3, 5, 10 i 20 mg/dm³, oraz dodatkowo 50 mg/dm³ dla próbek o mętności wyjątkowo wysokiej. Kilka próbek poddano dodatkowemu badaniu – pomiarowi utlenialności. Po zmierzeniu zarówno wartości absorbancji UV, jak i utlenialności, możliwe stało się obliczenie wartości absorbancji właściwej (SUVA), poprzez podzielenie absorbancji UV przez utlenialność. Wartość SUVA dostarcza informacje o frakcji NOM obecnej w wodzie – przede wszystkim o przeciętnej masie molowej związków wchodzących w jej skład oraz o wzajemnych proporcjach frakcji hydrofilowej i hydrofobowej.

4. WYNIKI BADAŃ

W obydwu turach próbki pobrane przed opadami były dosyć przejrzyste – ich mętność wahała się między 3 a 5 NTU. Z kolei te pobrane w czasie opadów były bardzo mętne, osiągając maksymalnie 225 (tura I) i 135 (tura II) NTU. Wreszcie, próbki pobrane po zakończeniu (bądź znacznym zelzeniu) opadów były, naturalnie, czystsze, lecz ich mętności mocno się różniły, rozciągając się od 6 i 12 NTU (tura I) do 40 NTU (tura II).

Osiągnięta w toku badań efektywność koagulacji była bardzo mocno zróżnicowana, jednakże podstawowa zasada konwencjonalnej koagulacji (tj. większa dawka koagulantu – większe obniżenie mętności), została zachowana. Zaobserwowano pewną ciekawą zależność: przy niskich dawkach koagulantu (3 i 5, czasami też 10 mg/dm³) większą efektywnością odznaczał się siarczan (VI) glinu, natomiast przy dawkach wyższych (20 i 50 mg/dm³) bardziej efektywny był PAX-18. Nawet najwyższym dawkom obu koagulantów nie udało się wystarczająco (tj. do 1 NTU) oczyścić próbek najbardziej mętnych. Przesączanie przez twardy sączek obniżało mętność z efektywnością porównywalną do PAXu-18 w najwyższej dawce.

Kolejnym ciekawym zjawiskiem okazały się zmiany wartości SUVA. Początkowo, dla próbek pobranych przed opadami (w obu turach) jej wartość była dość niska, co oznaczało niską przeciętną masę molową związków wchodzących w skład NOM, jak również dominujący udział frakcji hydrofilowej. Opady spowodowały znaczący wzrost wartości SUVA: trzyipółkrotny w turze I i dwukrotny w turze II. Oznacza to, iż udział frakcji hydrofobowej zwiększył się, podobnie jak przeciętna masa molowa związków. Następnie, po zakończeniu (bądź zelzeniu) opadów, udział frakcji hydrofobowej wrócił do normy, tj. do stanu sprzed opadów, jednakże efektywność koagulacji okazała się znacząco niższa niż przed opadami. Najbardziej prawdopodobnym tego powodem jest pojawienie się tzw. „kolloidów chronionych” [7] – związków hydrofobowych nabierających właściwości hydrofilowych na skutek zaadsorbowania na swej

powierzchni polipeptydów, protein, białek lub substancji powierzchniowo czynnych. Finalnie jednak, im więcej czasu minęło od zakończenia (bądź zelzenia) opadów, tym efektywniejsza ponownie stawała się koagulacja, jak pokazały pomiary dwóch ostatnich próbek z obu tur. Koagulacja nie wpływała znacząco na wartości SUVA, jeśli były one niskie – zmiany były raczej niewielkie i jedynie wysokie dawki koagulantów powodowały spadek tych wartości; niskie dawki prowadziły do ich wzrostu. Z drugiej strony: wysokie wartości SUVA były znacząco obniżane nawet przy niskich dawkach koagulantów, przy czym im wyższą dawkę zastosowano, tym większy osiągnięto spadek wartości SUVA.

Nie stwierdzono wpływu temperatury wody, ani też jej odczynu pH na efektywność koagulacji w zakresie usuwania mętności.

Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów jednej z próbek (próbka nr 9, tura II). Są one zawarte w czterech tabelach i czterech wykresach przedstawiających: mętność, absorbcję UV, pH, temperaturę, utlenialność i absorbcję właściwą (SUVA). Niebieski kolor oznacza wodę surową i wodę przesączoną przez twardy sączek, czerwony to woda po koagulacji siarczanem (VI) glinu, zaś zielony – po koagulacji PAXem-18. Liczby: 3, 5, 10, 20 i 50 opisują wielkość dawki koagulantu w mg/dm^3 .

Tabela 1. Wyniki pomiarów wody surowej i po przesączeniu przez twardy sączek

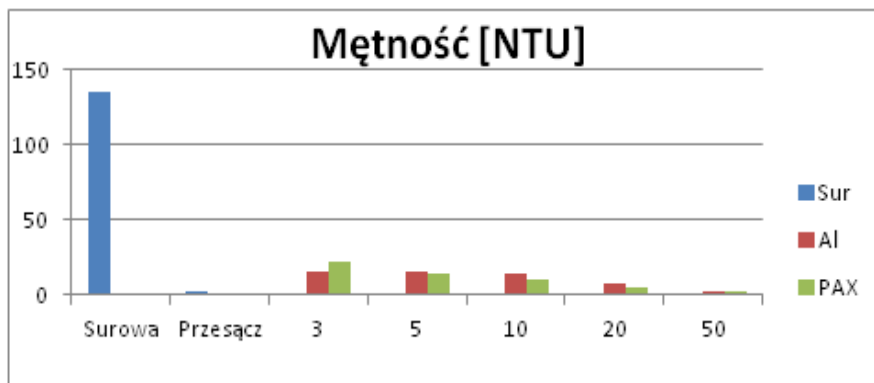
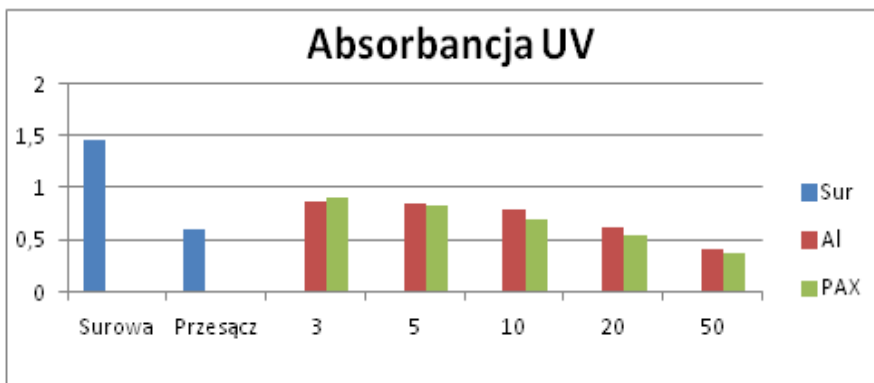
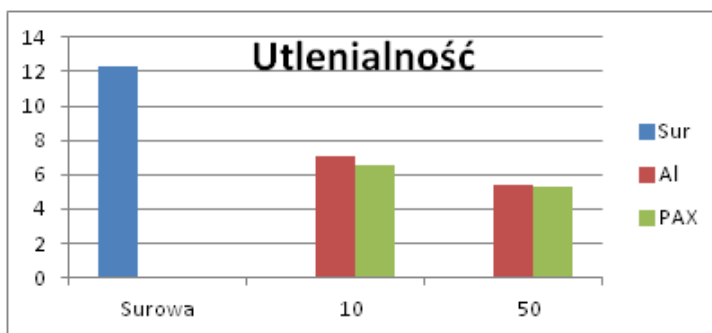
	Surowa	Przesącz
Mętność [NTU]	135	2,66
pH	7,59	-
Temperatura [°C]	19	-
Absorbancja ($\lambda = 254 \text{ nm}$)	1,447	0,605

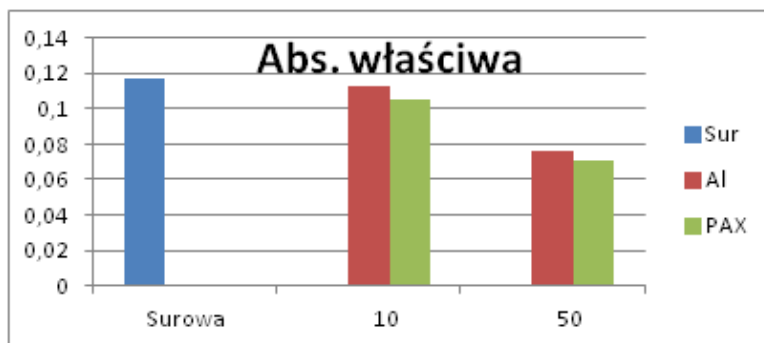
Tabela 2. Wyniki pomiarów wody po koagulacji siarczanem (VI) glinu

Mętność [NTU]	Dawka koagulantu [mg/dm^3]				
	3	5	10	20	50
pH	15,9	15,0	14,3	7,35	2,83
Temperatura [°C]	7,48	7,7	7,57	7,49	7,1
Absorbancja ($\lambda = 254 \text{ nm}$)	20,7	21,1	20,6	21	21,3
Mętność [NTU]	0,858	0,847	0,798	0,615	0,411

Tabela 3. Wyniki pomiarów wody po koagulacji PAXem-18

Mętność [NTU]	Dawka koagulantu [mg/dm^3]				
	3	5	10	20	50
pH	21,6	14,7	10,7	5,53	2,29
Temperatura [°C]	7,57	7,77	7,64	7,57	7,26
Absorbancja ($\lambda = 254 \text{ nm}$)	21	21,4	21	21,4	21,4
Mętność [NTU]	0,895	0,829	0,687	0,535	0,377

Rys. 1. Zależność mętności (NTU) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm³)Rys. 2. Zależność wartości absorbancji UV ($\lambda = 254$ nm) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm³)Rys. 3. Zależność utlenialności (mgO₂/dm³) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm³)



Rys. 4. Zależność wartości absorpcji właściwej (SUVA) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm³)

Tabela 4. Wyniki pomiarów utlenialności i absorpcji właściwej

	Surowa	Koagulant			
		Siarczan (VI) glinu		PAX-18	
		10 [mg/dm ³]	50 [mg/dm ³]	10 [mg/dm ³]	50 [mg/dm ³]
Utlenialność [mg O ₂ /dm ³]	12,3	7,1	5,4	6,5	5,3
Absorbancja właściwa	0,117642	0,112394	0,076111	0,105692	0,071132

Próbka nr 9 cechowała się największą mętnością spośród wszystkich próbek tury II. Została pobrana 4 czerwca 2012 o godzinie 8.00, w czasie intensywnych opadów, po trwającym cztery tygodnie (czyli od czasu tury I) okresie bezdeszczowym. Jak oczekiwano, spływ powierzchniowy spowodował bardzo wysoką mętność wody – 135 NTU. Obydwa testowane koagulanty, nawet przy najniższych dawkach, spowodowały znaczące obniżenie mętności, aczkolwiek poziom wymagany do zakwalifikowania wody jako odpowiedniej do spożycia przez ludzi (1 NTU) nie został osiągnięty. Poprzez przesączenie przez twardy sączone osiągnięto oczyszczenie na poziomie odpowiadającym koagulacji (obydwoma koagulantami) dawką 50 mg/dm³. Wartość absorpcji właściwej była wyraźnie wyższa niż w próbce pobranej przed opadami (wynosiła w niej 0,062), co oznacza, że hydrofobowa frakcja NOM znacząco zwiększyła swój udział, ponadto wzrosła przeciętna masa molowa związków wchodzących w skład NOM. Koagulacja doprowadziła do obniżenia tej wartości, choć dopiero przy wysokiej dawce (50 mg/dm³) koagulantów; przy średniej dawce (10 mg/dm³) spadek był bardzo niewielki.

5. WNIOSKI

Powtarzalność wyników pomiarów otrzymanych w turze II względem tury I była relatywnie niewielka. Szczególnie rzucały się w oczy następujące różnice:

- Mętność wody surowej zmieniała się co prawda wg podobnego wzoru, jednakże z mocno zauważalną różnicą skali.

- Podobnie było ze zmianami wartości absorpcji właściwej.

- Ponadto, dało się zauważyć różnice w zmianach efektywności koagulacji, tak siarczanem (VI) glinu, jak i PAXem-18; czasem zmiany te bardzo różniły się od szacowanych (na podstawie wartości SUVA), co najprawdopodobniej związane było z pojawieniem się „koloidów chronionych”.

Podstawowym źródłem wykazanych różnic była pogoda, a ściślej: różnice warunków pogodowych między turą I a II. Tury różniły się między sobą pod względem intensywności i czasu trwania opadów, długości okresu bezdeszczowego poprzedzającego je, temperatury i wilgotności powietrza, itd. Wszystko to miało wpływ na fizykochemiczną charakterystykę wody, jak również na stężenie i skład obecnych w niej zanieczyszczeń, a różnice na tych polach wygenerowały różnice w wynikach pomiarów.

Silna zależność cech jakościowych wody rzecznej od warunków pogodowych czyni bardzo trudnym, dokładną prognozę przebiegu procesów technologicznych wchodzących w skład uzdatniania tej wody. Każda bowiem zmiana składu zanieczyszczeń obecnych w wodzie, bądź jej charakterystyki fizykochemicznej, spowoduje zmianę w przebiegu tych procesów. Podobnie jak przy prognozowaniu pogody, występuje tu zjawisko „efektu motyla”, które sprawia, iż nie da się poznać wszystkich istotnych czynników z dokładnością na tyle dużą, by przewidywać zmiany dokładnie i długoterminowo. Możliwe są tylko prognozy ogólne i sięgające najwyżej kilka dni do przodu.

Uzdatnianie wody z rzeki Rudawy w okresie mocno podwyższonej mętności (powyżej 100 NTU) jest złożonym procesem. Niemożliwe jest skonstruowanie uproszczonych i powtarzalnych procedur dawkowania koagulantów; konieczne jest dostosowywanie dawki na bieżąco, zależnie od zmian zachodzących w rzece, w taki sposób jak pokazano to w wykonanych i prezentowanych badaniach.

LITERATURA

- [1] BALCERZAK W., RYBICKI S.M., *Pilot scale experiments on surface water treatment sequence including ozonation and adsorption processes*, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2011, Vol. 60, No. 7, 459–467.
- [2] BEKBOLET M., i in., *Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products*, Desalination, 2005, No. 176.

- [3] FABRIS R. i in., *Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters*, Water Research, 2008, No. 42.
- [4] GRAY N.F., *Water Technology. An introduction for Environmental Scientists and Engineers*, Third Edition, Elsevier Ltd., 2010.
- [5] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
- [6] MATILAINEN A., i in., *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review*, Advances in Colloid and Interface Science, 2010, No. 159.
- [7] MATILAINEN A. i in., *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment*, Chemosphere, 2011, No. 83.
- [8] NAWROCKI J. (red.), *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [9] RATNAWEERA H. i in., *Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources*, Water Science and Technology, 1999, No. 40.

IMPACT OF INTENSIVE RAINFALL ON TURBIDITY REMOVAL FROM NATURAL WATERS – RESEARCH PAPER

Water samples were collected from the Rudawa river on two periods: on May 1–7 and on June 3–5, in the year 2012. During those periods heavy rains took place, resulting in distinctive changes of the quality of the collected water. It should be mentioned that those changes of the quality varied one from another due to the differences of following factors: intensity and duration of the rain, duration of non-raining period etc. Paper describes laboratory measurements and analyses, which were completed during studies. Results obtained were highly diversified, though the main rule (bigger dose of coagulant, higher turbidity removal) was sustained. Samples collected before the rain were quite clean, with turbidity ranged from 3 to 5 NTU, while samples collected during the rain were highly contaminated, with turbidity much higher than 100 NTU. High probability of “protected colloids” occurrence in the samples collected after heavy rains was noted, leading to the occurrence of exceptionally big hydrophilic fraction in general NOM (Natural Organic Matter) concentration. Accurate predictions of the changes of the water quality are very hard to be made, and so any simplified and repeatable routines of coagulant dosing are equally difficult to be made out; setting the size of the dose has to be done online.