

ODRA I NADODRZE

Apolinary L. Kowal, Tadeusz Kowalski

**Warunki wykorzystania wód rzeki
Odry dla celów chłodniczych,
budowlanych i dla przemysłu metalowego**

Opole, kwiecień 1983 r.

INSTYTUT ŚLĄSKI W OPOLE

APOLINARI L. KOWAL

TADEUSZ KOWALSKI

WARUNKI WYKORZYSTANIA WÓD RZEKI ODRY
DLA CEŁÓW CHŁODNICZYCH, BUDOWLANYCH
I DLA PRZEMYSŁU METALOWEGO

OPOLE 1983

ODRA I NADODRZE

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

przewodniczący - prof. dr hab. Janusz Kroszel
członkowie: mgr Wojciech Dębowski,
inż. Józef Kachel,
dr Stanisław Malarski,
mgr Andrzej Pasierbiński,
doc. dr hab. Robert Rauziński,
dr hab. Jan Tkocz.

Badania wykonano w ramach Rządowego Programu Badawczo-Rozwojowego PR-7 "Kształtowanie i wykorzystanie zasobów wodnych", koordynowanego przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Warszawie w Kierunku O7 "Podstawy kompleksowego zagospodarowania zasobów wodnych Odry", koordynowanym przez Instytut Śląski - Instytut Naukowo-Badawczy w Opolu.

Publikacja zawiera wyniki pracy badawczej podjętej w ramach planu prac badawczych Zakładu Badań Odrzańskich Instytutu Śląskiego w Opolu: "Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu związków organicznych w rzece Odrze na efektywność uzdatniania dla celów przemysłowych".

Autorzy: prof. dr hab. inż. Apolinary L. Kowal
dr inż. Tadeusz Kowalski
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

Opracowanie redakcyjne: mgr Marek Malec

Przedmowa

Kolejny zeszyt w serii "Odra i Nadodrza" poświęcony jest prezentacji wyników badań związanych z celem badawczym pt. "Perspektywiczny program poprawy czystości wód Odry i jej dorzecza" w zakresie tematu: "Ocena podatności zanieczyszczeń zawartych w wodach rzeki Odry i w ściekach wprowadzanych do Odry z głównych ośrodków miejskich i przemysłowych na biochemiczny rozkład". Profesor A. Kowal zajmuje się podtematem "Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu związków organicznych w rzece Odrze na efektywność uzdatniania dla celów przemysłowych".

Raport obejmuje wyniki badań przeprowadzonych w 1982 roku dotyczących wykorzystania wód dla celów chłodniczych, budowlanych i dla przemysłu metalowego.

Badania wykazały, że dla celów chłodniczych i budowlanych w większości przypadków wystarczy stosować koagulację powierzchniową lub objętościową. Sporadycznie - jak stwierdzają autorzy - istnieje konieczność stosowania dla celów chłodniczych dekarbonizacji lub zmiękczenia metodą wapno-soda. Woda zużywana przez przemysł metalowy wymaga sedimentacji lub filtracji. We wszystkich też przypadkach badacze wskazują na konieczność dezynfekowania wody w obecności azotu amonowego.

Wyniki badań prowadzonych w ramach Rządowego Programu Badawczo-Rozwojowego PR-7 pt. "Kształtowanie i wykorzystanie zasobów wodnych" nawiązują więc bezpośrednio do potrzeb gospodarki narodowej. Ogólne badania w zakresie wykorzystania wód dla celów gospodarczych w tym przypadku uwzględniają swoiste cechy wód rzeki Odry. Wydawca sądzi więc, że wyniki badań zainteresują odpowiednie organizacje gospodarcze, a także jednostki administrujące zasobami wodnymi.

Prosimy uprzejmie o zgłaszanie uwag i propozycji pod adresem Instytut Śląski - Instytut Naukowo-Badawczy, ul. Luboszycka 3, 45-036 Opole.

Janusz Kroszel
Dyrektor Instytutu Śląskiego
w Opolu

1. Ze względu na pogłębiający się deficyt wód dla celów gospodarczych ważnym staje się zagadnienie planowania i gospodarowania wodami powierzchniowymi. Dla zachodniej i południowo-zachodniej części Polski głównym źródłem wody dla celów gospodarczych jest i będzie zlewnia rzeki Odry. Wody rzeki Odry mogą być wykorzystane dla celów przemysłowych, gdzie nie wymaga się stosowania wód o wysokiej jakości.

W pracy rozpatrzono możliwość oczyszczania oraz prognozowania wykorzystania tych wód dla celów budowlanych, chłodniczych oraz dla przemysłu metalowego.

2. Wymagania stawiane wodom dla celów przemysłowych

2.1. Wody dla celów chłodniczych

Wymagania stawiane wodom chłodniczym są różne w zależności od rodzaju obiegu /otwarty lub zamknięty/, rodzaju chłodzenia /przeponowe, bezprzeponowe/. W kraju są dostępne normy wody dla niektórych branż [1, 2, 3, 4, 5]. Wymagany skład chemiczny wód dla celów chłodniczych opracowano w oparciu o normy branżowe oraz normy obowiązujące w innych krajach, tj. RFN, USA i ZSRR [5] i przedstawiono w tabeli 1. Z tabeli wynika, że podstawowymi parametrami fizyczno-chemicznymi limitującymi wykorzystanie tych wód jest zasolenie /sucha pozostałość $< 1000 \text{ g/m}^3$ /, zawartość siarczanów, chlorków, zasadowość i twardość wody. Ponadto woda musi być klarowna pozbawiona zawiesin. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu /BZT₅/ powinno być w granicach 15-20 g O₂/m³, zawartość żelaza poniżej 0,5 g Fe/m³, manganu $< 0,15 \text{ g Mn/m}^3$, zawartość substancji biogennych wyrażona przez szybkość wzrostu biomasy poniżej 0,07 g/m² h.

2.2. Woda dla celów budowlanych

Woda powinna spełniać następujące wymagania:

- nie powinna wykazywać zabarwienia związkami żelaza lub humusowymi, lub wydzielać zapachu gnilnego,
- woda nie powinna być agresywna w stosunku do betonu.

Tabela 1

Wymagania stawiane wodom chłodniczym
przyjęte na podstawie przedstawionych wyników

Lp.	Wymagania	Jednostka	Wartość
1.	Ogólne	-	Klarowna bez zawiesin
2.	Wskaźnik obrotów biologicznych /szybkość wzrostu biomasy/	$\text{g/m}^2 \text{ h}$	0,07
3.	Odczyn	pH	7 - 8,5
4.	Zasadowość	$\text{g/m}^3 \text{ CaCO}_3$	100 - 150
5.	Kwasowość mineralna	$\text{g/m}^3 \text{ CaCO}_3$	0,0
6.	Zawiesina	g/m^3	5 - 30
7.	Zawiesina organiczna	g/m^3	5
8.	Zawiesina łatwoopadająca	g/m^3	nieobecna
9.	Sucha pozostałość	g/m^3	< 1000
10.	Twardość ogólna	$\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$ (val/m ³)	300 (6)
11.	Wolny dwutlenek węgla	g/m^3	3 - 20
12.	Chlorki	$\text{g Cl}^-/\text{m}^3$	150 - 400
13.	Siarczany	$\text{g SO}/\text{m}^3$	100 - 400
14.	Krzemionka	$\text{g SiO}_2/\text{m}^3$	50
15.	Glin	$\text{g Al}^{+3}/\text{m}^3$	0,1
16.	Żelazo	$\text{g Fe}/\text{m}^3$	0,5
17.	Mangan	$\text{g Mn}/\text{m}^3$	0,15
18.	Wapń	$\text{g Ca}^{+2}/\text{m}^3$	50
19.	Utlenialność	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	10 - 30
20.	ChZT	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	75
21.	BZT ₅	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	15 - 20
22.	Fenole	g/m^3	0,1
23.	Oleje	g/m^3	0,0

Podstawowymi parametrami fizyczno-chemicznymi limitującymi jej zastosowanie dla tych celów będą: barwa wody /poniżej 30 g Pt/m^3 /, zawartość związków żelaza / $< 0,5 \text{ g Fe/m}^3$ / oraz stężenie chlorków i siarczanów /poniżej 250 g/m^3 /.

2.3. Woda dla przemysłu metalowego

Ze względu na szeroki zakres stosowania wody w przemyśle metalowym wymagania stawiane tym wodom są trudne do ścisłego ustalenia. Ogólnie woda powinna być pozbawiona zawiesziny, nie powinna wykazywać własności korozyjnych w stosunku do metali oraz wywoływać obrostów biologicznych.

3. Skład fizyko-chemiczny wód rzeki Odry

Oceny dokonano [6] dla 33 przekrojów pomiarowych na podstawie analiz fizyko-chemicznych zebranych w Ośrodkach Badań i Kontroli Środowiska oraz wydruków analiz otrzymanych z Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Informatyki Gospodarki Terenowej i Ochrony Środowiska w Płocku. Wyniki analiz rozpatrywano dla każdego przekroju w skali roku i wielolecia. Analizowano dane charakteryzujące zawartość związków organicznych tj. BZT_5 , utlenialność, barwa, azot amonowy, azot azotanowy i azotanowy oraz dane obrazujące zasolenie wody tj. stężenie chlorków, siarczanów, żelaza i zasadowość, twardość oraz suchą pozostałość. Parametry obrazujące rozkład związków organicznych zmniejszają się wraz z biegiem rzeki. W przekroju powyżej rzeki Oławy BZT_5 waha się w granicach $3 \div 17 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, a sporadycznie do $29 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, utlenialność od $8 \div 24 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, barwa od $20 \div 50 \text{ g Pt/m}^3$, a sporadycznie 60 g Pt/m^3 , azot amonowy $0,5 \div 5 \text{ g/m}^3$, sporadycznie 6 g/m^3 , azot azotanowy $1 \div 4 \text{ g/m}^3$, sporadycznie $8,3 \text{ g/m}^3$, azot azotanowy $0,04 \div 0,08 \text{ g/m}^3$, sporadycznie $0,16$. Natomiast w przekroju Widuchowa /701,6 km/ wartości te wahają się odpowiednio: BZT_5 $1 - 8 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, utlenialność $- 7,6 \div 13 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, barwa $- 15 \div 35 \text{ g Pt/m}^3$, azot amonowy $0,1 \div 1,7 \text{ g/m}^3$, azot azotanowy $0,3 \div 3,5 \text{ g/m}^3$, azot azotanowy $0,008 \div 0,035 \text{ g/m}^3$. Maksymalne wartości

dla BZT_5 i utlenialności występują najczęściej w okresie zimy i czerwca. W przypadku azotu amonowego w górnym biegu rzeki /do 400 km/ stężenia maksymalne obserwowane są najczęściej w okresie zimy i czerwca. Podobnie jest w przypadku azotu azotanowego i azotynowego. Zasolenie wód rzeki Odry maleje również w miarę zbliżania się do ujścia. Stężenie chlorków w górnym biegu waha się od $80 \div 220$, a sporadycznie dochodzi do $300 \text{ g Cl}^-/\text{m}^3$ /przekrój na 278 km/, a pod Szczecinem w Widuchowej /701,6 km/ waha się w granicach $55 \div 100 \text{ g Cl}^-/\text{m}^3$. Podobne zależności występują dla rozpatrywanych przekrojów stężenia siarczanów - odpowiednio $80 \div 160 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$, sporadycznie $190 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ i $75-100 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$, podobnie sucha pozostałość waha się w zakresie $400 \div 900$ i dochodzi do $1000 \text{ g}/\text{m}^3$ i 350 do 650 sporadycznie $650 \text{ g}/\text{m}^3$. Stężenia związków żelazowych wahają się odpowiednio $4 \text{ g Fe}/\text{m}^3$ i $1,3 \text{ g Fe}/\text{m}^3$. Wielkość twardości wody odpowiednio $4 \div 8 \text{ mval}/\text{dm}^3$ i sporadycznie $10,5 \text{ mval}/\text{dm}^3$ i od $4 \div 5 \text{ mval}/\text{dm}^3$, zasadowość $2-5 \text{ mval}/\text{dm}^3$. Zasadowość w przekrojach województwa wrocławskiego tj. 210-308 km stanowi ok. 50% twardości ogólnej. Wydruki pozostałych województw nie zawierają danych dotyczących zasadowości. Dlatego przyjęto, że w pozostałych województwach ta zależność jest zachowana. Parametry fizyczno-chemiczne rzeki Odry analizowano pod kątem wykorzystania wód dla celów chłodniczych, budowlanych i dla przemysłu metalowego w przekroju roku. Stwierdzono, że na całej długości rzeki woda nie nadaje się do wykorzystania dla celów chłodniczych i budowlanych bez jej uzdatniania. Jedyne można wykorzystać te wody dla przemysłu metalowego po uprzedniej sedymentacji i dezynfekcji.

W przypadku wód dla celów chłodniczych podstawowym parametrem, który uniemożliwia jej wykorzystanie jest przekroczona zawartość żelaza, która waha się od 0 do $5,5 \text{ g Fe}/\text{m}^3$ /zawartość dopuszczalna $0,5 \text{ g}/\text{m}^3$ - tab. 1/ oraz podwyższona twardość wody /w dolnym biegu rzeki w niektórych miesiącach roku/ oraz sporadycznie podwyższona zawartość związków organicznych wyrażona przez utlenialność i BZT_5 .

Natomiast w przypadku wód dla celów budowlanych głównymi parametrami uniemożliwiającymi jej wykorzystanie jest podwyższona barwa wody i podwyższona zawartość związków żelaza oraz sporadycznie występujące nadmierne stężenia chlorków. Dopuszczalna wielkość barwy powinna być poniżej 30 g Pt/m^3 , a zawartość żelaza poniżej $0,5 \text{ g/m}^3$. W obu przypadkach parametry limitujące wykorzystanie wody do wymienionych celów wahały się w przekroju roku w szerokich granicach np. twardość wody wahała się od wartości poniżej dopuszczalnej dla celów chłodniczych tj. 6 mval/dm^3 do 10 mval/dm^3 , barwa wody również od wartości niższych od dopuszczalnych tj. poniżej 30 g Pt/m^3 do 100 g Pt/m^3 . To samo odnosi się do zawartości żelaza, która wahała się od wartości niższych od dopuszczalnych tj. $0,5 \text{ g Fe/m}^3$ do $5,0 \text{ g Fe/m}^3$.

4. Badania nad możliwością usuwania związków organicznych z wód rzeki Odry

W dotychczasowych badaniach nad usuwaniem związków organicznych metodą koagulacji lub sorpcji zajmowano się głównie zjawiskami fizycznymi i chemicznymi przebiegającymi w czasie tych procesów. Nie badano natomiast wpływu własności fizycznych i chemicznych zanieczyszczeń organicznych na efektywność tych procesów. Zanieczyszczenia organiczne w wodzie ulegają procesom biochemicznego rozkładu. W głównej masie wody przebiegają zazwyczaj procesy tlenowe /jeżeli nie przekroczone są ładunki odprowadzanych zanieczyszczeń wynikające z bilansu tlenowego/. Natomiast w strefie przydennej i osadowej mogą występować również procesy beztlenowe.

Rozkład związków organicznych można podzielić na fazę rozbicia wielkocząsteczkowych struktur oraz na fazę rozkładu półproduktów do związków prostych. Proces rozkładu nie przebiega jednak do końca i mogą pozostawać w wodzie oprócz związków mineralnych NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , CO_2 , H_2S / również związki huminowe i inne organiczne trudno podatne na dalszy rozkład. W pierwszej fazie procesów następuje rozkład podstawowo-

wych składników zanieczyszczeń jak tłuszczy, polisacharydów i białek. W wyniku tych procesów powstają proste związki organiczne, które ulegają dalszym przemianom w cyklu cytrynianowym. W tych procesach następuje zmniejszanie się wielkości cząstek w miarę ich postępu. Obok prostych związków w wodach występują bardziej złożone związki organiczne jak ligniny i celulozy pochodzące ze szczątków roślin i ścięków. W wyniku biochemicznego utleniania tych substancji w obecności produktów rozkładu białek powstają substancje huminowe [7], które następnie powoli ulegają dalszemu rozkładowi. Substancje huminowe stanowią w wodach powierzchniowych od 60 do 90% w przeliczeniu na węgiel organiczny [8]. Obejmują one grupę związków organicznych rozpuszczalnych w alkaliach, wśród których możemy wyróżnić następujące grupy: huminy, kwasy huminowe, kwasy hymatomelanowe, kwasy fulwowe. W wodach powierzchniowych przeważają kwasy fulwowe, a w gruntowych huminowe [9]. Wytwarzanie się substancji huminowych powoduje wzrost wielkości udziału wielkowymiarowych cząstek w ogólnej masie zanieczyszczeń organicznych.

W miarę przebiegu procesów biochemicznych następuje ubytek związków organicznych łatwopodatnych na utlenianie. Wyrazem tego jest wzrost wartości stos. $\frac{CH_2}{O_2}$ U_{TL} . Wartość tego stosunku obrazuje pośrednio stopień biochemicznego rozkładu.

Z przedstawionych wyżej danych wynika, że w miarę postępu biochemicznego rozkładu zmieniają się zarówno własności chemiczne jak i fizyczne związków organicznych.

W zależności od własności fizycznych i chemicznych związków organicznych najskuteczniejszym procesem będzie koagulacja lub sorpcja.

Wyznaczenie zależności sprawności procesu koagulacji i sorpcji od stopnia rozkładu biochemicznego związków organicznych określanego stosunkiem $\frac{CH_2}{O_2}$ U_{TL} pozwala na określenie wielkości dawek i prognozowanie efektywności procesu.

4.1. Metodyka badań

Do badań pobierano wodę z rzeki Odry. Przeprowadzono testy

koagulacji metodą naczyniową na koagulatorze przy użyciu siarczanu glinowego i chlorku żelazowego. Stosowano dawki koagulantów 20, 40, 60, 80, 100 i 120 g/m³. Testy przeprowadzono w temperaturze w granicach 291-293 K. Po koagulacji i sedymentacji kłaczków próby sączono przez miękki sączek i wykonywano oznaczenia. Do sorpcji stosowano pylisty węgiel aktywny Carbo-pol Z-4. Do prób o objętości 1 dm³ dawkowano następujące dawki węgla: 20, 40, 80, 120, 160 i 200 mg. Następnie próby wytrząsano przez 1 h i sączono przez twardy sączek. Wyniki badań przedstawiono tylko dla największych dawek koagulantów wynoszących 120 g/m³, a węgla aktywnego - 200 g/m³, przy których efekt oczyszczania był najwyższy:

4.2. Wyniki badań

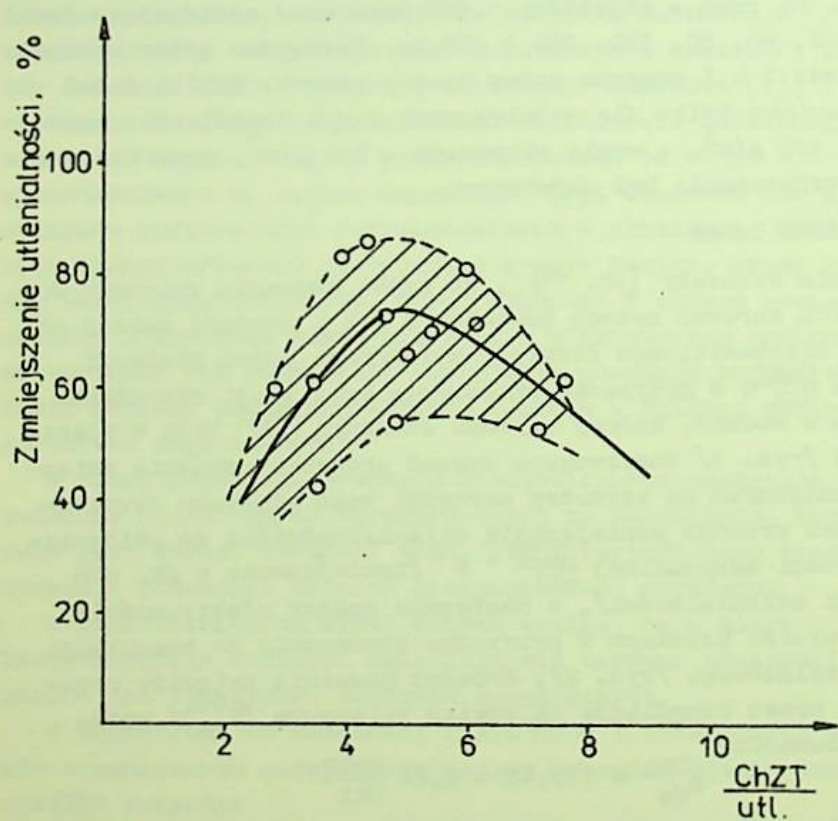
Badania wykazały [10, 11], że efekt usuwania związków organicznych zarówno metodą koagulacji jak i sorpcji zależy od stopnia biochemicznego rozkładu wyrażonego przez wielkość stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$. W przypadku stosowania koagulacji siarczanem glinowym w wodzie, której wartość stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ była w granicach 3-5 /rys. 1/ obserwowano wzrost procentu usuwania związków organicznych ze wzrostem wartości tego stosunku /wyrażonego przez procent zmniejszania utlenialności/, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej $\frac{ChZT}{Utl} = 5$ /zmniejszenie o ok. 80% wielkości utlenialności/, a następnie spadek efektywności. Podobne wyniki uzyskano w przypadku stosowania do koagulacji chlorku żelazowego /rys. 2/. Procent usuwania związków organicznych przez koagulację chlorkiem żelazowym R_{Fe}^{Utl} można opisać równaniem:

$$R_{Fe}^{Utl} = 113,48 - 6,64 \frac{ChZT}{Utl} \quad (1)$$

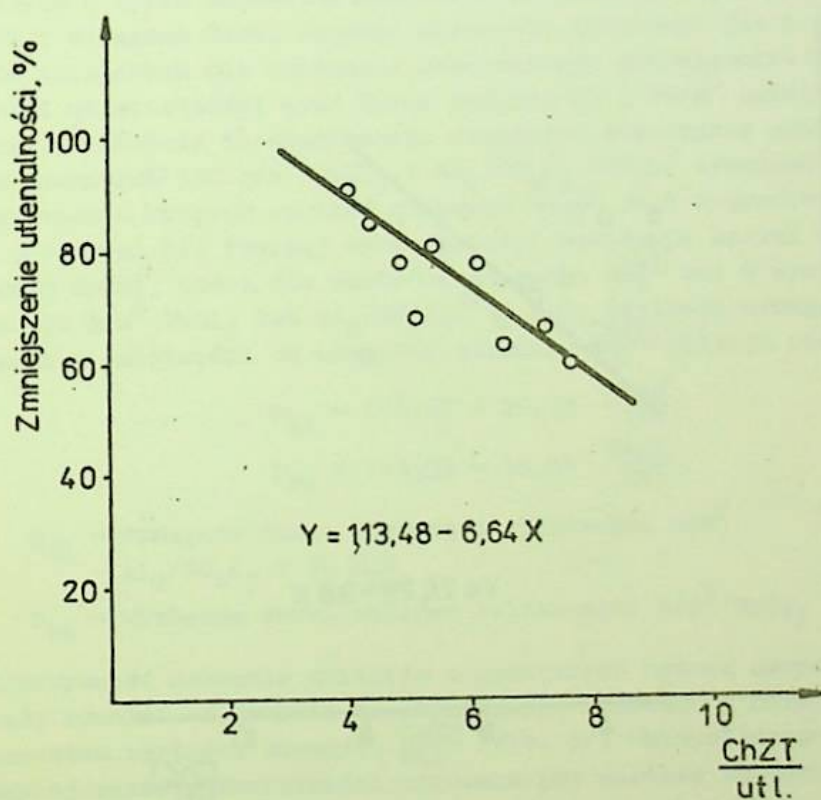
Natomiast efekt usuwania substancji barwnych w procesie koagulacji zwiększał się ze wzrostem wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ /rys.3/. Efekt usuwania opisuje równanie:

$$R_{Al}^B = 24,29 + 9,8 \frac{ChZT}{Utl} \quad (2)$$

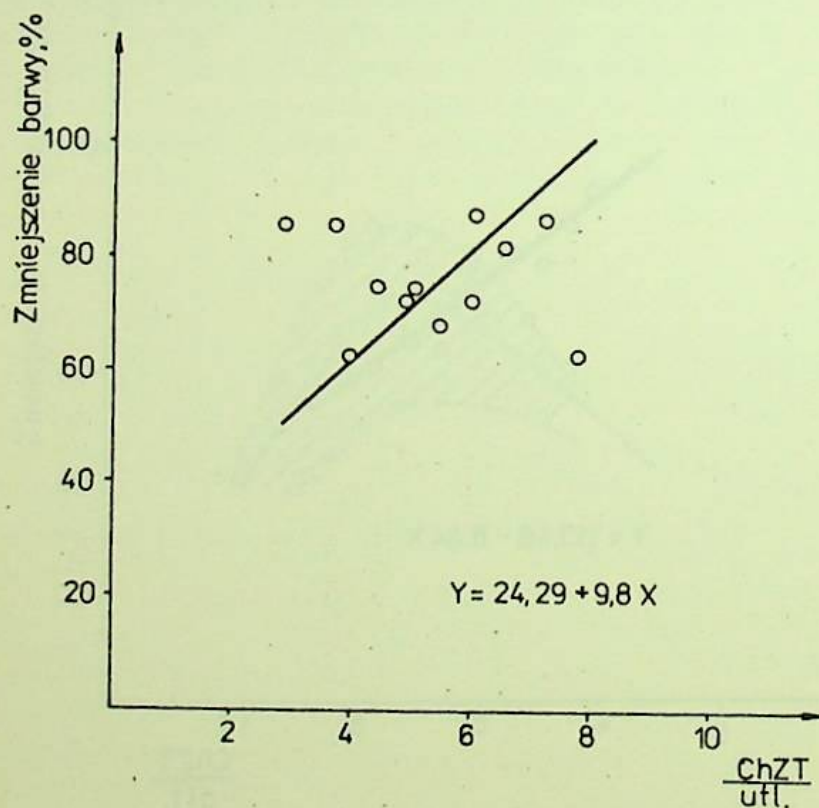
R_{Al}^B - procent zmniejszania wielkości barwy wody w wyniku koagulacji siarczanem glinowym



Rys. 1. Wpływ wielkości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ na zmniejszenie utlenialności w procesie koagulacji siarczanem glinowym



Rys. 2: Wpływ wielkości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{Utl}}$ na zmniejszenie utlenialności w procesie koagulacji chlorkiem żelazowym



Rys. 3: Wpływ wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ na zmniejszenie wielkości barwy w procesie koagulacji chlorkiem żelazowym

$$R_{Fe}^B = 55,6 + 4,73 \frac{ChZT}{Utl} \quad (3)$$

R_{Fe}^B - procent zmniejszenia wielkości barwy w wyniku koagulacji chlorkiem żelazowym

W procesie koagulacji stwierdzono 100% usunięcie kwasów huminowych i tylko częściowe usunięcie kwasów fulwowych /od 20 - 80%/. Wymagana dawka zarówno siarczanu glinowego jak i chlorków żelazowych dla uzyskania maksymalnego zmniejszenia wielkości utlenialności oraz barwy poniżej 20 g Pt/m³ zależy również od stopnia biochemicznego rozkładu. Maksymalne dawki /w granicach 120 g/m³ FeCl₂ i Al₂/SO₄/₃ 18H₂O/ wymagane są dla wody w których wartość stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ jest w granicach 3 ÷ 4 /rys. 4/. Powyżej tych wartości następuje spadek wymaganej dawki, która dla wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ ok. 8 wynosi ok. 20 g/m³ FeCl₃ lub Al₂/SO₄/₃ 18 H₂O. Wielkość wymaganej dawki w zależności od wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ opisują równania

$$D_{Al} = 235,67 - 29,72 \frac{ChZT}{Utl} \quad (4)$$

$$D_{Fe} = 173,59 - 19,04 \frac{ChZT}{Utl} \quad (5)$$

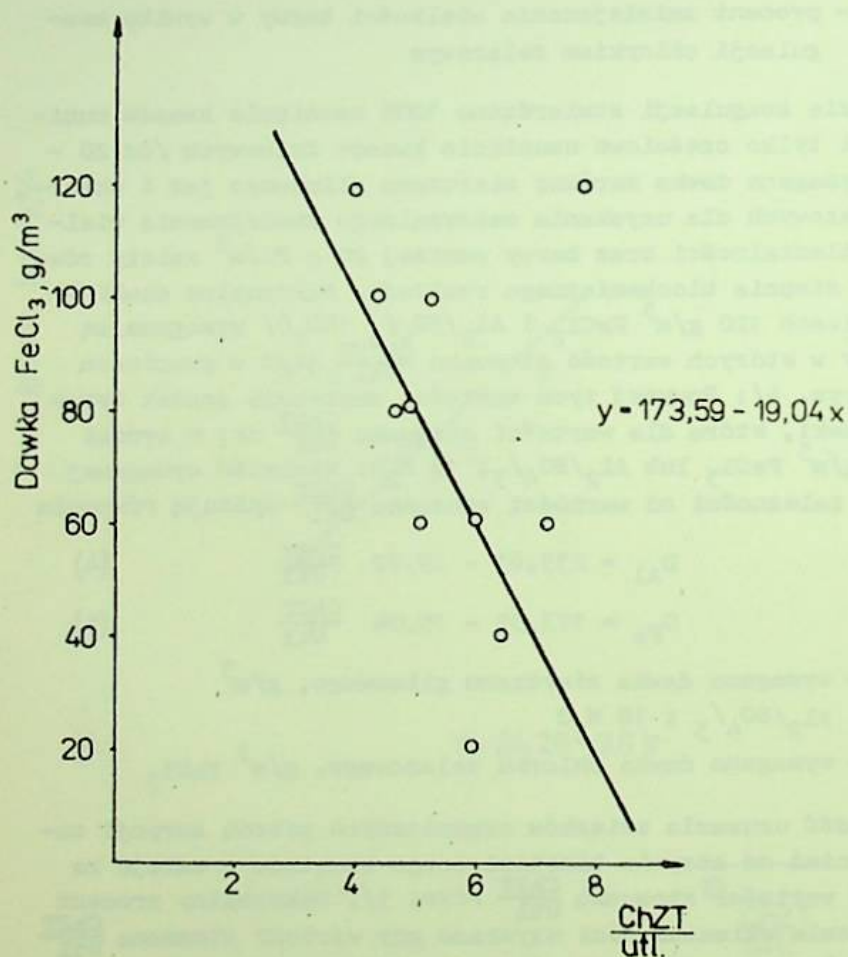
D_{Al} - wymagana dawka siarczanu glinowego, g/m³
Al₂/SO₄/₃ : 18 H₂O

D_{Fe} - wymagana dawka chlorku żelazowego, g/m³ FeCl₃

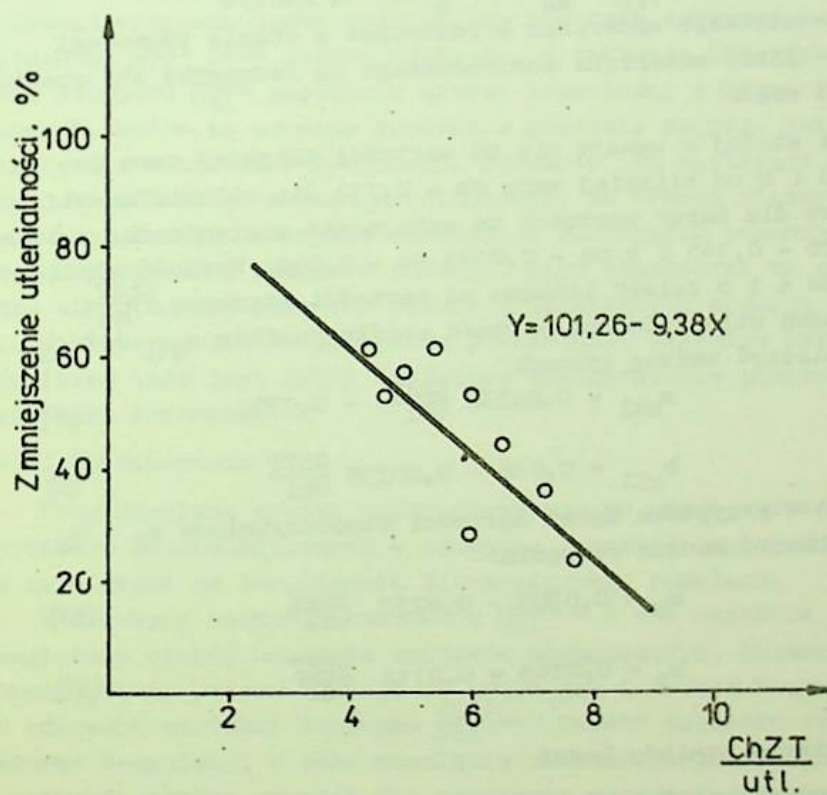
Efektywność usuwania związków organicznych metodą sorpcji zależy również od stopnia biochemicznego rozkładu i maleje ze wzrostem wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ /rys. 5/. Maksymalny procent zmniejszenia utlenialności uzyskano gdy wartość stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ jest ok. 4 i wynosił on ok. 60%, a minimalny przy wartości tego stosunku wynoszącej ok. 9 /20% zmniejszenia wielkości utlenialności/. Procent zmniejszenia zawartości organicznych / R_s^{Utl} / w wyniku sorpcji na węglu pylistym można opisać równaniem:

$$R_s^{Utl} = 101,26 - 9,38 \frac{ChZT}{Utl} \quad (6)$$

Efektywność usuwania substancji barwnych wahała się w grani-



Rys. 4: Wpływ wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl.}}$ na wielkość wymaganej dawki chlorku żelazowego



Rys. 5: Wpływ wielkości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ na zmniejszenie utleniałości w procesie sorpcji na węglu aktywnym

cach średnio 40-60%. Procent zmniejszenia barwy R_s^B w procesie sorpcji można opisać równaniem:

$$R_s^B = 37,2 + 1,125 \frac{ChZT}{Utl} \quad (7)$$

Wyniki sorpcji opracowano przy pomocy izotermy Langmuira, którą opisuje równanie:

$$\frac{C}{Y/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C \quad \text{w którym}$$

C - stężenie materiału w roztworze w stanie równowagi

Y/m - ilość materiału absorbowanego na jednostkę absorbentu

a i b stałe

Wartości stałej a wahają się od wartości bliskiej zera do - 0,0465 i b od bliskiej zera do - 0,112 dla utlenialności. Natomiast dla barwy wartości te wahają się w granicach: a od - 0,0102 do - 0,145 i b od - 0,0195 do - 0,048. Wartość współczynników a i b zależy liniowo od wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$. W przypadku utlenialności wartości współczynników a_{utl} i b_{utl} można obliczyć według równań:

$$a_{utl} = 0,00332 \frac{ChZT}{Utl} - 0,0302 \quad (8)$$

$$b_{utl} = 0,086 - 0,00355 \frac{ChZT}{Utl} \quad (9)$$

Natomiast w przypadku barwy wartości współczynników a_B i b_B można obliczyć według równania:

$$a_B = 0,0703 - 0,0232 \frac{ChZT}{Utl} \quad (10)$$

$$b_B = 0,0345 - 0,0112 \frac{ChZT}{Utl} \quad (11)$$

4.3. Omówienie wyników badań

Uzyskane zależności efektywności usuwania związków organicznych od stopnia biochemicznego rozkładu w procesach sorpcji i koagulacji związane są z przebiegiem procesów biochemicznych w wodach powierzchniowych. Rozkład wielkocząsteczkowych związków organicznych takich jak tłuszczy, polisacharydów i białek do związków mniej złożonych o mniejszym wymiarze cząsteczek sprzyja procesom sorpcji. Sorbowane mogą być tylko cząsteczki

o określonej wielkości wynikającej ze średnicy por w strukturze węgla aktywnego. W dalszych fazach procesów biochemicznego rozkładu wytwarzają się wielkocząsteczkowe substancje huminowe /rys. 6/, których ilość rosła ze wzrostem wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$. Usuwanie związków organicznych w zakresie wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ w granicach 3-5 następuje głównie w wyniku sorpcji na powierzchni węgla aktywnego lub kłaczków. Dlatego wymagana dawka koagulantów dla tych zakresów wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ jest wysoka /rys. 4/. W zakresie wyższych wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ następuje wzrost zawartości substancji huminowych, które są usuwane zarówno w procesie sorpcji jak i koagulacji. W procesie koagulacji usuwanie ich następuje w wyniku destabilizacji układu koloidalnego, co wymaga niższych dawek koagulantów. Obecność substancji huminowych powoduje spadek efektywności procesów sorpcji, gdyż cząsteczki te osadzając się w makroporach lub porach przejściowych blokują dostęp do mikroporów lub kanalików na powierzchni kłaczków lub węgla. Wynikiem tego jest tylko częściowe wykorzystanie powierzchni aktywnej sorbenta.

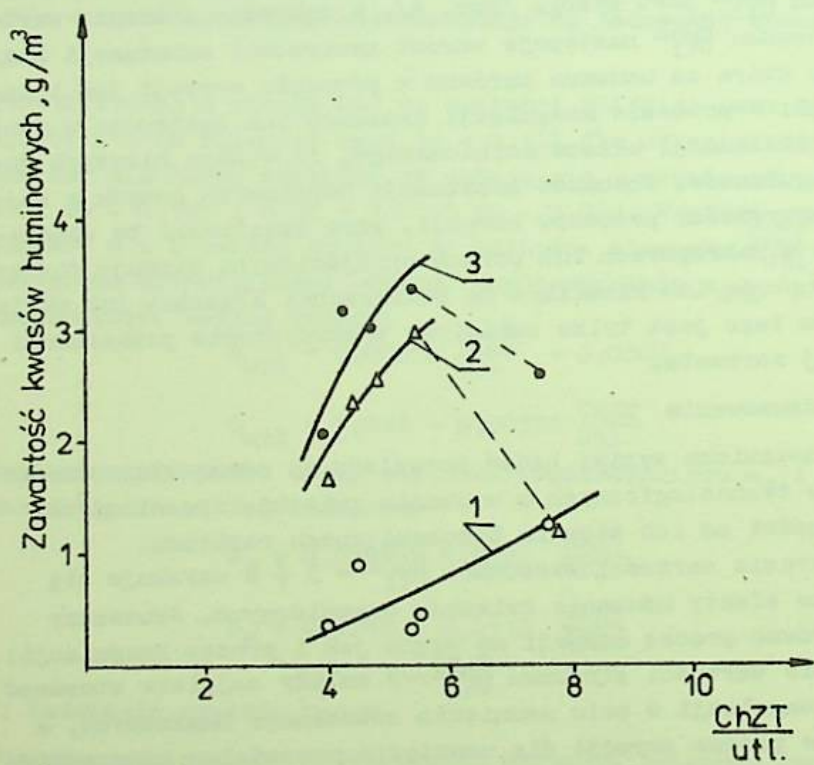
4.4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań pozwalają na ocenę skuteczności procesów technologicznych w usuwaniu związków organicznych w zależności od ich stopnia biochemicznego rozkładu.

W zakresie wartości stosunków $\frac{ChZT}{U_{t1}} = 3 \div 5$ uzyskuje się najlepsze efekty usuwania związków organicznych. Skuteczny jest zarówno proces sorpcji na węglu jak i proces koagulacji. W zakresie wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}} \sim 5$ należy najpierw stosować proces koagulacji w celu usunięcia substancji huminowych, a następnie proces sorpcji dla usunięcia pozostałej masy zanieczyszczeń organicznych.

W przypadku konieczności uzyskania większego efektu usunięcia związków organicznych dla niższych wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}} /3 \div 5/$ należy również stosować przed procesem sorpcji koagulację.

Przedstawione wyniki pozwalają również określić zakres wy-



Rys. 6: Wpływ wielkości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ na zawartość substancji huminowych w wodzie: 1 - kwasy fulwowe, 2 - kwasy huminowe, 3 - sumaryczna zawartość substancji huminowych

maganych dawek reagentów w zależności od stopnia biochemicznego rozkładu.

5. Analiza zmian stopnia biochemicznego rozkładu związków organicznych w całym biegu rzeki w przekroju roku

Przedstawione wyniki badań /pkt. 4/ wykazały, że efekt usuwania związków organicznych z wód rzeki Odry zależy od stopnia biochemicznego rozkładu wyrażonego przez wartość stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$. Na podstawie wartości tego stosunku można określić oprócz efektywności usuwania związków organicznych w procesie koagulacji i sorpcji również wielkość wymaganych dawek reagentów /siarczanu glinowego, chlorku żelazowego, węgla pylistego/. Można również określić przydatność tych procesów do usuwania związków organicznych w zależności od składu wody. Ponadto badania pozwalają określić efektywność procesu chlorowania również w zależności od składu wody. Przeprowadzone badania wykazały również, że zarówno stężenie azotu amonowego, organicznego oraz azotanowego w wodzie rzeki Odry zależy od wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$. Zależność stężenia azotu amonowego od wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ można opisać równaniem:

$$C_{N_{NH_4^+}} = \frac{6,22}{\left(\frac{ChZT}{Utl}\right) 0,985} \quad (12)$$

w którym:

$C_{N_{NH_4^+}}$ - stężenie azotu amonowego - g/m³, a $\frac{ChZT}{Utl}$ charakteryzuje stopień biochemicznego rozkładu. Natomiast stężenie azotu organicznego opisuje równanie liniowe

$$C_{N_{org}} = 0,8 \frac{ChZT}{Utl} - 0,63 \quad (13)$$

w którym:

$C_{N_{org}}$ - stężenie azotu organicznego, g/m³

$\frac{ChZT}{Utl}$ - charakteryzuje stopień biochemicznego rozkładu

Wykres opisujący stężenie azotu azotanowego od wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ jest w postaci prostych o dwu kątach nachylenia: W przypadku małych wartości stosunek $\frac{ChZT}{Utl}$ stężenia azotu azotanowego maleje ze wzrostem tego stosunku aż do wartości $\frac{ChZT}{Utl} = 3,3$ i następnie rośnie. Zależności te związane są z przebiegiem procesów biochemicznych w wodzie rzecznej. Spadek stężenia azotu amonowego ze wzrostem stopnia rozkładu jest związany z procesami nitryfikacji oraz przyrostem biomasy mikroorganizmów biorących udział w procesach rozkładu, czego wyrazem jest wzrost stężenia azotu organicznego ze wzrostem wartości tego stosunku. Ponadto na taki przebieg zależności stężenia azotu organicznego i azotanowego od wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ ma również wpływ rozwoju glonów.

Podobne zależności stężeń azotu amonowego, azotanowego i organicznego od wartości stosunku $\frac{ChZT}{Utl}$ uzyskano dla wód rzeki Oławy. Na podstawie omówionych zależności zawartości azotu amonowego i azotanowego określono stopień biochemicznego rozkładu w poszczególnych przekrojach rzeki Odry. Konieczność pośredniego wyznaczenia stopnia biochemicznego rozkładu wynika z dwóch powodów:

- Ośrodki Badań i Kontroli Środowiska nie wykonują oznaczeń ChZT,
- dla możliwości przeniesienia uzyskanych wyników badań w I etapie dla całego biegu rzeki Odry.

Wstępna analiza określonych wartości stopnia biochemicznego rozkładu na podstawie zależności przedstawionej równaniem (12) oraz biorąc pod uwagę stężenie azotu azotanowego w przekroju roku dla różnych punktów pomiarowych rzeki wykazała, że będzie to możliwe tylko do 400 km rzeki. Na tym odcinku są podobne średniomiesięczne stężenia azotu amonowego oraz podobne przebiegi zależności stopnia biochemicznego rozkładu w przekroju roku. Ponadto do tego miejsca istnieje konieczność stosowania procesu koagulacji objętościowej, a tym samym koniecz-

ność określenia wielkości dawek koagulantów. Jednakże na podstawie uzyskanych zależności stężenia azotu amonowego od stopnia biochemicznego rozkładu dla rzeki Odry i Oławy należy przypuszczać, że w przypadku dolnego odcinka rzeki /powyżej 400 km/ w okresie V-X miesiąca wartość stopnia biochemicznego rozkładu wyrażającego wartość stosunku $\frac{ChZT}{UTI}$ będzie powyżej 5. W opracowaniu na podstawie określonej wartości stopnia biochemicznego rozkładu wyznaczane wymagane dawki koagulantów w przekroju roku.

Z analizy danych dotyczących stopnia biochemicznego rozkładu wynika, że w okresie zimowym obserwuje się w dolnym biegu rzeki niską wartość stopnia biochemicznego rozkładu, a tym samym niski stopień rozłożenia związków organicznych, który rośnie osiągając wartość maksymalną w maju, a następnie obserwuje się spadek jego wartości w czerwcu i następnie ponowny wzrost aż do osiągnięcia wartości maksymalnej w sierpniu i ponowny spadek aż do grudnia. W miesiącu czerwcu obserwuje się często duże zawartości azotanów i azotynów, wysokie wartości utlenialności i BZT₅.

6. Analiza wymaganych procesów technologicznych oraz wielkości dawek reagentów dla uzyskania wody o wymaganym składzie w całym biegu rzeki Odry i w ciągu roku

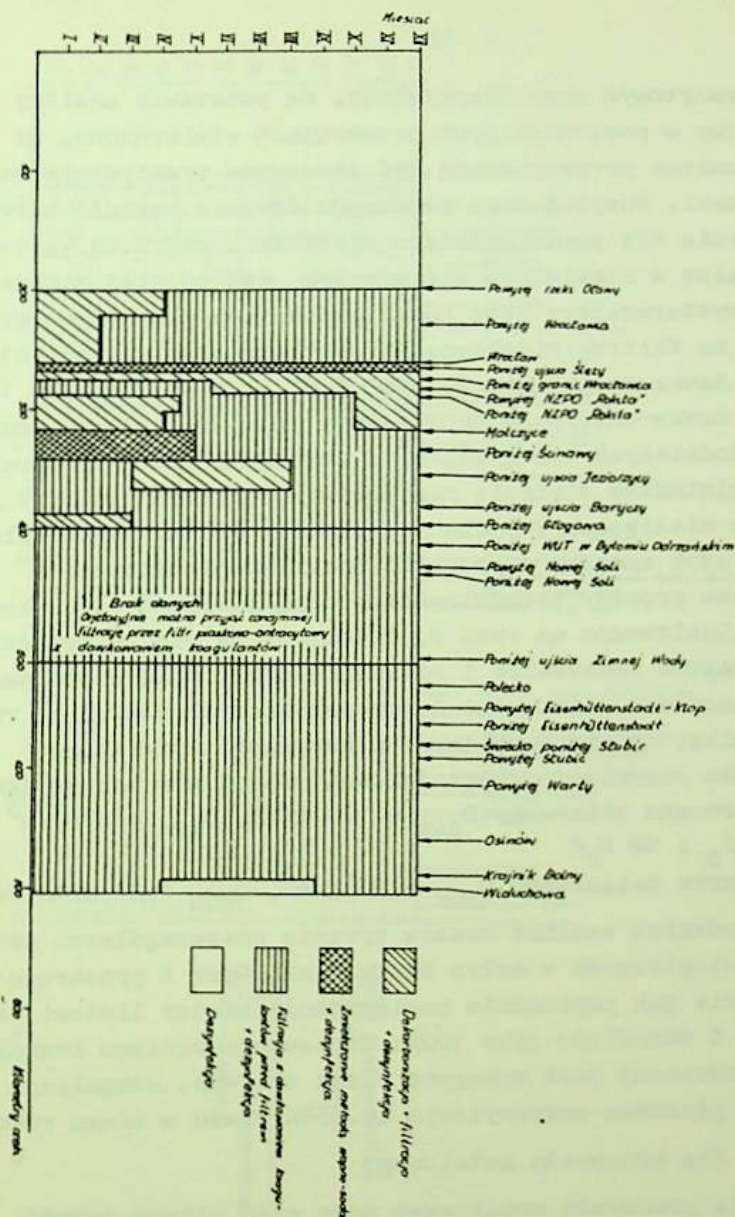
6.1. Wody dla celów chłodniczych

Jak już wyżej wspomniano w przypadku wód dla celów chłodniczych głównymi parametrami limitującymi zastosowanie tych wód do tego celu jest twardość ogólna wody, zasadowość oraz zawartość żelaza. W przypadku, gdy dopuszczalna twardość wody została przekroczona najczęściej wystarcza zastosować proces dekarbonizacji, a tylko w sporadycznych przypadkach proces zmiękczenia metodą wapno-soda. Należy jednakże nadmienić, że w procesie dekarbonizacji na zimno nie można uzyskać wody o zasadowości mniejszej od 2 mval/dm³ [12]. Ponieważ zasadowość stanowi ok. 50% twardości ogólnej, to przy twardości dopuszczalnej 6 mval/dm³, nie jest przekroczona zasadowość do-

puszczalna /3 mval/dm³ - tab. 1/. W procesach zmiękczenia również następuje usunięcie związków żelaza. W przypadku, gdy nie jest wymagany proces zmiękczenia wody dla usunięcia związków żelaza oraz zawiesin, wystarczający jest proces koagulacji w złożu płaskowo-antracytowym, gdyż związki żelaza występują w postaci koloidalnej lub w postaci kompleksów ze związkami organicznymi. Wymagana dawka koagulantu - 20 g/m³ FeCl₃ lub Al₂/SO₄/₃: 18 H₂O. Ponadto należy stosować na końcu procesów uzdatniania proces dezynfekcji chlorem: Chlor w ilości 5 g/m³ Cl₂ [13] /dawka chloru, przy której nie powstają obrosty/ należy dawkować w obecności azotu amonowego, którego stężenie powinno być większe od 1 g/m³. Dlatego poniżej 400 km rzeki należy w miesiącach V-X dawkować azot amonowy. Wymagane procesy technologiczne dla uzyskania wody o pożądanym składzie dla poszczególnych przekrojów rzeki przedstawiono graficznie na rys. 7. Z przedstawionego rys. 7 wynika, że w całym biegu rzeki Odry i przekroju roku dla uzyskania wody o wymaganym składzie wystarczy stosować koagulację w złożu filtracyjnym. Natomiast w kilku przekrojach rzeki wymagana jest dekarbonizacja w okresie zimy lub wiosny oraz w dwóch przypadkach wymagane jest stosowanie zmiękczenia metodą wapno-soda. Przeprowadzono również analizę czasów trwania poszczególnych procesów w przekroju roku dla rzeki Odry. Oceny dokonano na podstawie rys. 7, na którym zmierzono pole powierzchni ograniczone liniami czasu i przyjęto za 100%, a następnie zmierzono pole wykresu dla wymaganych procesów technologicznych. Na podstawie tej oceny stwierdzono, że proces koagulacji w złożu wymagany jest przez 87%, dekarbonizacji 10%, zmiękczenia metodą wapno-soda 3,0% czasu w ciągu roku.

6.2. Wody dla celów budowlanych

Parametrami limitującymi stosowanie wód dla celów budowlanych są podwyższona barwa /powyżej 30. g Pt/m³/ oraz podwyższona zawartość żelaza /powyżej 0,5 g/m³/. W celu uzyskania wody o wymaganym składzie dla celów budowlanych należy stosować proces koagulacji objętościowej, filtrację na złożu pias-



Rys. 7: Możliwość wykorzystania wód rzeki Odry dla celów chłodniczych

kowo-antracytowym oraz dezynfekcję. Na podstawie analizy wielkości barwy w poszczególnych przekrojach stwierdzono, że wyżej wymienione procesy muszą być stosowane praktycznie do 400 km rzeki. Powyżej tego przekroju średnia wartość barwy z wielolecia dla poszczególnych miesięcy przekracza wartość dopuszczalną w niewielkim stopniu lub jest od niej niższa. Dlatego wystarczający jest tutaj proces koagulacji powierzchniowej na filtrze piaskowo-antracytowym oraz dezynfekcja. Wymagana dawka koagulantu $20 \text{ g/m}^3 \text{ FeCl}_3$ lub $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3 : 18\text{H}_2\text{O}$. Wymagana dawka chloru do dezynfekcji podobnie jak dla wody do celów chłodniczych - $5 \text{ g Cl}_2/\text{m}^3$ w obecności azotu amonowego, którego minimalne stężenie nie powinno być mniejsze od 1 g/m^3 , dlatego w miesiącach V-X dla wód poniżej 400 km rzeki należy dawkować azot amonowy w procesie dezynfekcji chlorem.

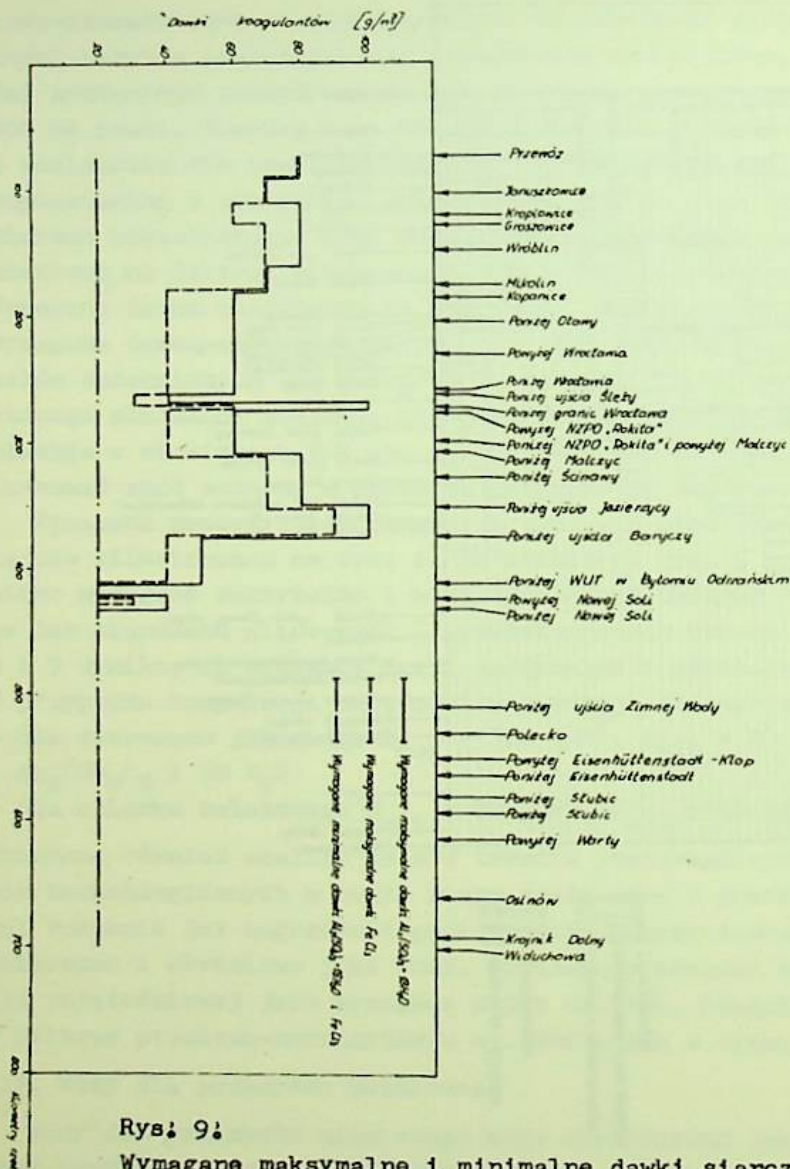
Wymagane procesy technologiczne oraz wielkość dawek koagulantów zilustrowano na rys. 8. Natomiast na rys. 9 przedstawiono wymagane maksymalne i minimalne dawki chlorku żelazowego lub siarczanu glinowego. Z przedstawionych danych na rys. 8 i 9 wynika, że wymagane dawki maksymalne i minimalne w przypadku koagulacji objętościowej wahają się następująco:

- dla siarczanu glinowego $D_{\max} = 100 \text{ g/m}^3$, $D_{\min} = 20 \text{ g/m}^3$
 $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3 : 18 \text{ H}_2\text{O}$
- dla chlorku żelazowego $D_{\max} = 90 \text{ g/m}^3$, $D_{\min} = 20 \text{ g/m}^3 \text{ FeCl}_3$

Wykonano również analizę czasów trwania poszczególnych procesów technologicznych w całym biegu rzeki Odry i przekroju roku. Podobnie jak poprzednio powierzchnię między liniami czasu zmierzono i określono jako 100%. Stosowanie procesu koagulacji objętościowej jest wymagane przez ok. 46%, koagulacji w filtrze piaskowo-antracytowym ok. 54% czasu w ciągu roku.

6.3. Wody dla przemysłu metalowego

Wody dla przemysłu metalowego mogą mieć niższą jakość. Na ogół wystarcza wstępna sedymentacja przy ujęciu lub filtrze oraz dezynfekcja chlorem w ilości 5 g/m^3 w obecności azotu amonowego, którego stężenie nie powinno być mniejsze od 1 g/m^3 .



Rys. 9:

Wymagane maksymalne i minimalne dawki siarczynu
glinowego i chlorku żelazowego dla uzyskania wody
dla celów budowlanych

Poniżej 400 km rzeki należy w miesiącach V-X dawkować azot amonowy do wody przed chlorowaniem dla uzyskania chloramin:

7. Podsumowanie

W wodach rzeki Odry obserwuje się duże wahania wskaźników fizyczno-chemicznych. Dotyczy to zarówno parametrów charakteryzujących przemiany biochemiczne w rzece jak BZT₅, utlenialność, azot amonowy, azotanowy, azotynowy, barwa jak i charakteryzujących zasolenie tj. stężenia chlorków, siarczanów, twardości i wielkości zasolenia.

Wody rzeki Odry nadają się dla celów budowlanych, chłodniczych oraz dla przemysłu metalowego po ich oczyszczeniu:

Parametrami limitującymi zastosowanie wody dla celów chłodniczych jest nadmierna zawartość związków żelaza, podwyższona twardość i zasadowość. W przypadku wody dla celów budowlanych tymi parametrami będą: podwyższona zawartość substancji organicznych /podwyższona barwa/, również podwyższona zawartość związków żelaza. W celu użycia wody dla celów chłodniczych i budowlanych w większości przypadków wystarczy poddać wodę koagulacji powierzchniowej w filtrze piaskowo-antracytowym. Wymagana dawka koagulantu - $20 \text{ g/m}^3 \text{ FeCl}_3$ lub $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. W przypadku podwyższonej twardości wody należy ją dekarbonizować lub zmiękczać metodą wapno-soda oraz filtrować przed użyciem dla celów chłodniczych. Natomiast wody o podwyższonej barwie należy koagulować w układzie klasycznym, przed wykorzystaniem dla celów budowlanych.

Wody dla przemysłu metalowego należy przed użyciem poddać sedymentacji na ujęciu i dezynfekcji. We wszystkich przypadkach wodę należy dezynfekować chlorem w obecności azotu amonowego dawką $5 \text{ g Cl}_2/\text{m}^3$. Wielkość wymaganych dawek koagulantu w przypadku koagulacji objętościowej /klasycznej/ waha się od 20 g/m^3 do $100 \text{ g/m}^3 \text{ Al}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ lub 20 g/m^3 do $90 \text{ g/m}^3 \text{ FeCl}_3$. Wymagana dawka węgla sodowego w przypadku zmiękczenia wapnem i sodą - $100-150 \text{ g/m}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$.

8. Wnioski końcowe

Dla umożliwienia wykorzystania wód z rzeki Odry dla celów chłodniczych w większości przypadków wodę należy poddać koagulacji powierzchniowej, sporadycznie dekarbonizacji lub zmiękczeniu metodą wapno-soda.

Dla wykorzystania wód dla celów budowlanych należy w zależności od wymagań stosować koagulację powierzchniową w złożu filtra. W pozostałych przypadkach należy stosować koagulację objętościową i filtrację.

We wszystkich przypadkach wody należy dezynfekować chlorem w obecności azotu amonowego przy stosunku wagowym chloru do azotu amonowego mniejszym od 5 : 1. Ma to duże znaczenie dla zapobiegania obrostom biologicznym sieci wody przemysłowej oraz układów chłodniczych.

L I T E R A T U R A

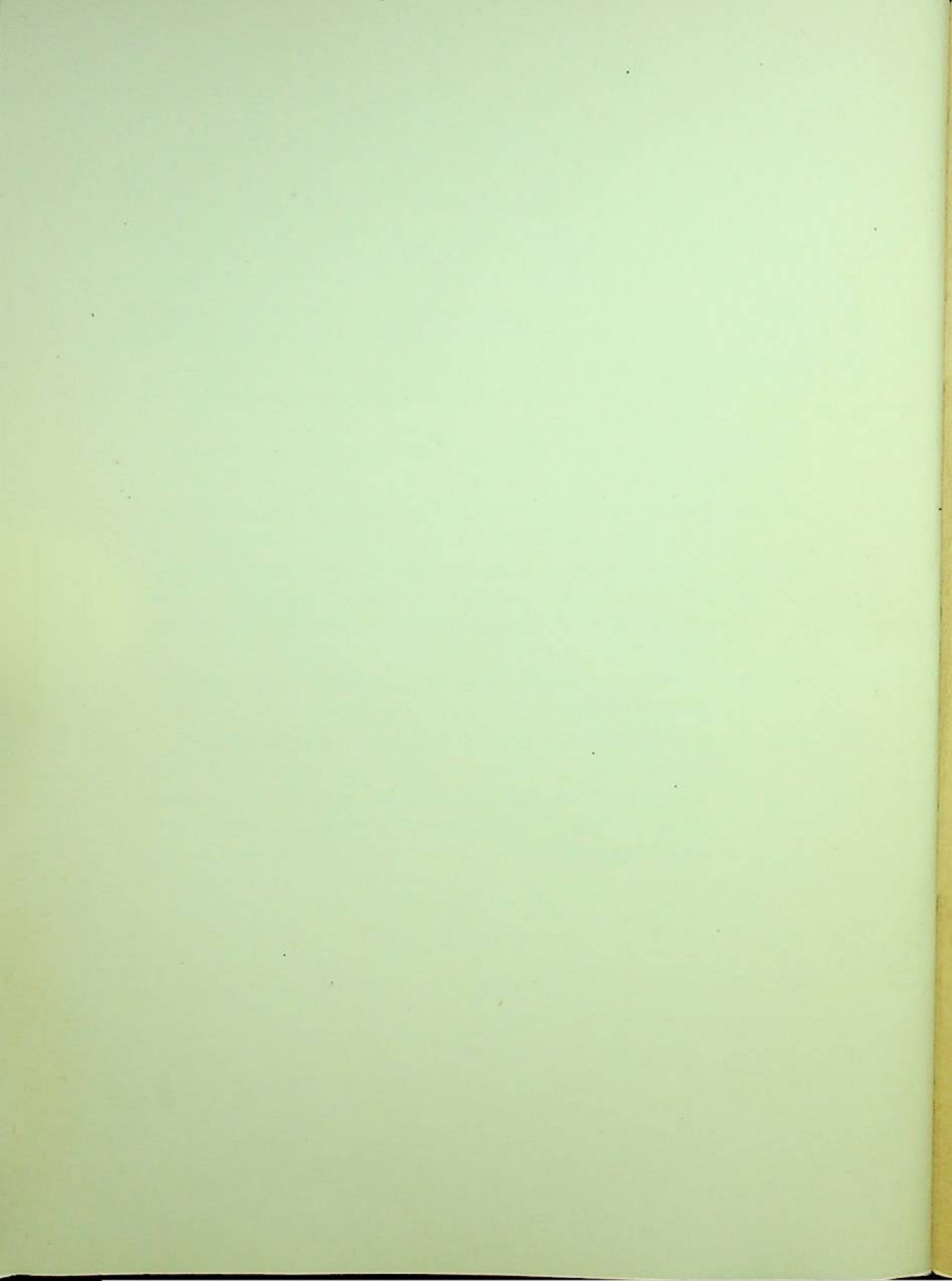
1. Sierakowski E., Mrozek J.: Kontrola przygotowania wody w elektrowniach i ciepłowniach, wyd. 1972
2. Jakubik A.: Uszkodzenia niemechaniczne urządzeń cieplnych elektrowni, wyd. 1974
3. Wymagania techniczne dla wód pochodniczych Kombinatu .
Organika NZPO "Rokita", Brzeg Dolny
4. Water quality for industrial water supplies: Biological treatment technology US Department of the Interior Federal Water Pollution Control Administration 1970
5. Biczysko J., Sobota J., Podlwska L.: Ramowe parametry jakości wód chłodzących w hutnictwie żelaza, Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice 1979
6. Kowal A.L., Kowalski T.: Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu związków organicznych w rzece Odrze na efektywność uzdatniania dla celów przemysłowych, Etap II /Materiały w Bibliotece Instytutu/
7. Praca zbiorowa pod redakcją Jana Palucha, Mikrobiologia wód. PWN Warszawa 1973
8. Keith Lawrence H.: Identification and analysis of organic pollutants in Water 1976 by Ann Arber Science Publishers, Inc str. 233
9. Biłozor S.: Badania nad usuwaniem trójhlometanów z wody do picia: Materiały Konferencyjne Poznań 1980
10. Kowal A.L., Kowalski T.: Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu związków organicznych w rzece Odrze na efektywność uzdatniania do celów przemysłowych: Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska. Seria SPR nr 19/81

11. Kowal A.L., Kowalski T.: Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na usuwanie związków organicznych w procesach uzdatniania wody. Materiały konferencyjne, Poznań 1982
12. Kowal A.L.: Technologia wody. Arkady 1977:
13. Leszczyńska D.: Technologia uzdatniania wody z rzeki Odry dla celów chłodniczych. Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska. Raport Serii U nr 2/81

SPIS RYSUNKÓW

- Rys. 1. Wpływ wielkości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ na zmniejszenie utleniałości w procesie koagulacji siarczanem glinowym
- Rys. 2. Wpływ wielkości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ na zmniejszenie utleniałości w procesie koagulacji chlorkiem żelazowym
- Rys. 3. Wpływ wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ na zmniejszenie wielkości barwy w procesie koagulacji chlorkiem żelazowym
- Rys. 4. Wpływ wartości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ na wielkość wymaganej dawki chlorku żelazowego
- Rys. 5. Wpływ wielkości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ na zmniejszenie utleniałości w procesie sorpcji na węglu aktywnym
- Rys. 6. Wpływ wielkości stosunku $\frac{ChZT}{U_{t1}}$ na zawartość substancji huminowych w wodzie: 1 - kwasy fulwowe, 2 - kwasy huminowe, 3 - sumaryczna zawartość substancji huminowych
- Rys. 7. Możliwość wykorzystania wód rzeki Odry dla celów chłodniczych
- Rys. 8. Możliwość wykorzystania wód rzeki Odry dla celów budowlanych
- Rys. 9. Wymagane maksymalne i minimalne dawki siarczanu glinowego i chlorku żelazowego dla uzyskania wody dla celów budowlanych







Nakład 200 egz. Objętość 1,9 ark. wyd., 2,25 ark. druk. Papier offset.
III kl. 80 g. Powielarnia Instytutu Śląskiego w Opolu, ul. Luboszycka 3,
zam. 6/83. Cena zł. 30.-