

Wojciech BALCERZAK<sup>1</sup>

## UZDATNIANIE WÓD KOPALNIANYCH ZAWIERAJĄCYCH METALE CIĘŻKIE

W pracy omówiono zagadnienie usuwania metali ciężkich z wód kopalnianych stanowiących źródło zaopatrzenia w wodę miasta Olkusz. Układ technologiczny uzdatniania obejmuje następujące procesy: koagulację przy użyciu siarczanu żelazowego i wapna hydratyzowanego w akceleratorach, filtrację na filtrach pośpiesznych oraz dezynfekcję za pomocą promieniowania UV-C. W przypadku wystąpienia zanieczyszczenia wtórnego w sieci awaryjnie stosuje się metodę dezynfekcji wody z zastosowaniem chloru gazowego. Dokonano oceny kategorii jakości ujmowanej wody, uwzględniając wartości odczynu wody oraz stężenia żelaza, manganu, ołowiu, cynku i kadmu. Wykazano, że ujmowana woda jest zaliczana do kategorii trzeciej (A3) wymagającej wysoko sprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego. Istniejący układ technologiczny nie jest przystosowany do uzdatniania tego typu wody. Przeprowadzona ocena efektywności działania stacji uzdatniania w zakresie analizowanych wskaźników (pozostałe spełniały wymagane wartości) wykazała, że w analizowanym okresie (2010 r.) uzyskano zróżnicowaną efektywność usuwania metali ciężkich: dla cynku 92%, dla ołowiu 76%, dla kadmu 51%, dla żelaza 59%, dla manganu 26%. Można stwierdzić, że dla omawianego okresu stosowana technologia uzdatniania była wystarczająca. Rok 2010 charakteryzował się stosunkowo dobrą jakością ujmowanej wody. W przypadku pogorszenia jakości ujmowanej wody (co jest prognozowane w związku z likwidacją pobliskich kopalni) stacja uzdatniania nie będzie efektywnie usuwać metali ciężkich i spełniać wymagań stawianym wodzie do picia. W związku z tym należy rozważyć rozbudowę stacji uzdatniania o procesy technologiczne zapewniające możliwość uzdatniania wody należącej do kategorii trzeciej (A3).

**Słowa kluczowe:** wody kopalniane, kategorie jakości ujmowanej wody, usuwanie metali ciężkich

### 1. Wprowadzenie

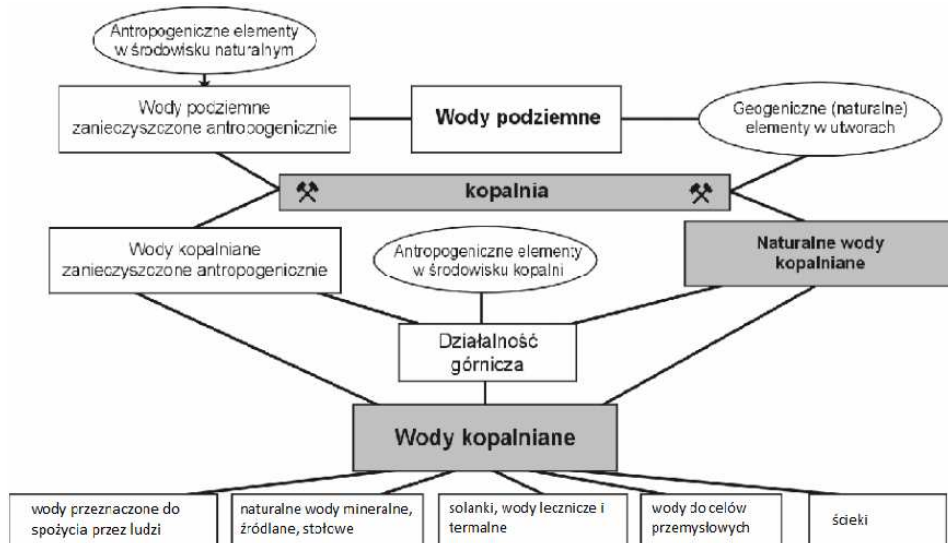
Wody podziemne występują w glebie oraz w niżej położonych utworach. Zwykle nasycają wolne przestrzenie znajdujące się w skałach. Wyjątek stanowią wody chemicznie lub krystalicznie związane ze skałami. Wody podziemne cechują się niezmiennym składem fizykochemicznym, który zależy głównie od

---

<sup>1</sup> Wojciech Balcerzak, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, tel. 12 6282554, wb@vistula.wis.pk.edu.pl

procesów hydrogeochemicznych oraz fizycznych i biologicznych (utlenianie i redukcja, hydratacja i hydroliza, ługowanie (rozpuszczanie) i strącanie, sorpcja, desorpcja, wymiana jonowa oraz procesy membranowe, wietrzenie, procesy biochemiczne, migracja). Ze względu na dużą klarowność, brak bakterii, wysoką zawartość soli rozpuszczonych, niewielką ilość substancji organicznych wody podziemne są najczęściej wykorzystywane jako źródło zaopatrzenia w wodę do picia [1].

Specyficzną grupą wód podziemnych są wody dopływające do wyrobisk górniczych, czyli naturalne wody kopalniane. Ich skład chemiczny jest zależny od procesów hydrogeochemicznych oraz procesów wynikających z działalności górniczej. Prace wydobywcze powodują drenowanie utworów oraz przerywanie warstw wodonośnych, czego skutkiem jest przepływ, wymiana wód oraz migracja składników i ich oddziaływanie ze skałami. Działalność górnicza wpływa nie tylko na skład chemiczny naturalnych wód kopalnianych, lecz stanowi również potencjalne ognisko zanieczyszczeń antropogenicznych. Na skład wód kopalnianych ogromny wpływ mogą mieć także składowiska odpadów (szczególnie poeksploatacyjnych) oraz odpady i wody technologiczne wprowadzane do wyrobisk górniczych. Zróżnicowany skład chemiczny oraz cechy fizyczne wód kopalnianych powodują, że mogą być wykorzystywane do różnych celów, odprowadzane do wód powierzchniowych lub do gleby. Istnieje także możliwość wykorzystania ich jako źródła wód leczniczych i termalnych [8]. Sposób klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych określa Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 roku w sprawie sposobu klasyfikacji



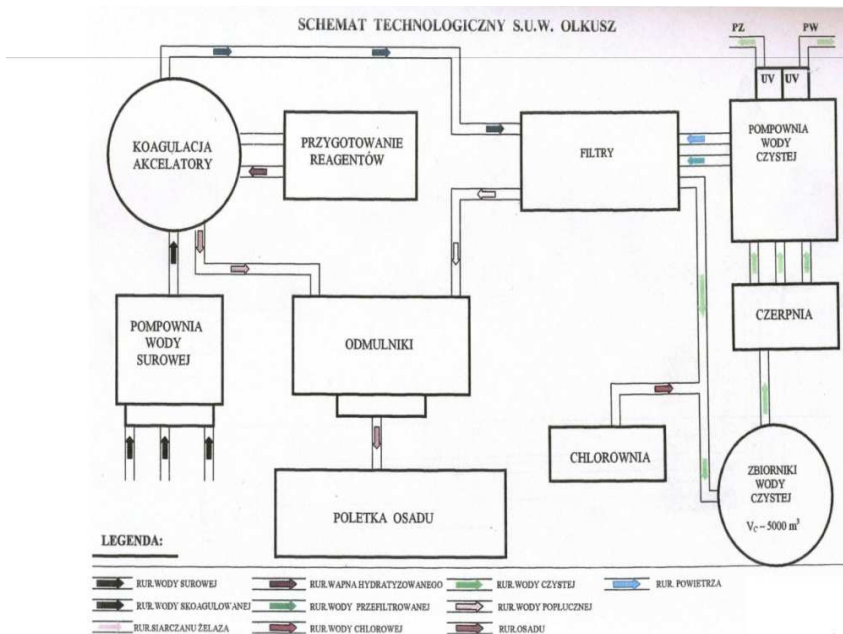
Rys. 1. Charakterystyka wód kopalnianych, na podstawie [8]

Fig. 1. Mine water characteristics, based on [8]

stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. Nr 257, poz. 1545) [5]. Schemat powstawania wód kopalnianych oraz sposoby ich wykorzystania przedstawia rys. 1.

## 2. Stacja Uzdatniania Wody w Olkuszu

Źródłem wody surowej dla Stacji Uzdatniania Wody w Olkuszu są wody kopalniane odprowadzane przez kopalnię „Olkusz-Pomorzany”, należąca do Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” S.A. w Bukowni. Zdecydowana większość (95%) wody zaopatrującej w wodę pitną pobliską ludność jest uzdatniana w Stacji Uzdatniania Wody w Olkuszu, a pozostałe 5% pochodzi z lokalnych ujęć wód podziemnych [3]. Woda na potrzeby SUW jest pobierana z ujęcia typu brzegowego, z grawitacyjnym przepływem wody do zbiorników czerpalnych umieszczonych pod pompownią. Pompownia wyposażona w sześć pomp tłoczy wodę bezpośrednio do urządzeń technologicznych SUW. Pompownia jest zaprojektowana na maksymalną wydajność 42,000 m<sup>3</sup>/dobę. Układ technologiczny uzdatniania obejmuje następujące procesy: koagulację przy użyciu siarczynu żelazowego i wapna hydratyzowanego w akceleratorze (cztery akcelatory), filtrację na filtrach pośpiesznych (dziewięć filtrów) oraz dezynfekcję (niszczenie bakterii i wirusów) [3]. Schemat technologiczny stacji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat technologiczny SUW w Olkuszu, na podstawie [3]

Fig. 2. Water Treatment Plant in Olkusz, based on [3]

### Podstawowe parametry urządzeń technologicznych [3]

1. Proces koagulacji – parametrami pracy akcelatorów są wydajność eksploatacyjna  $540 \text{ m}^3/\text{h}$ , prędkość przepływu  $\sim 0,7 \text{ mm/s}$ , dawki koagulantów dla przeciętnej jakości wody: siarczan żelazawy  $40 \text{ mg}/\text{dcm}^3$ , wapno hydratyzowane  $45\text{-}50 \text{ mg}/\text{dcm}^3$ .
2. Proces filtracji – parametrami pracy filtrów są prędkość filtracji – max do  $5,5 \text{ m/h}$ , wydajność jednego złoża – max do  $230 \text{ m}^3/\text{h}$ , długość filtrocylu – max do  $72 \text{ h}$ , opory złoża –  $80 \text{ cm}$  słupa wody, płukanie powietrzem ( $16\text{-}18 \text{ dcm}^3/\text{s}/\text{m}^2$  przez  $20 \text{ min}$ ), wodą ( $8 \text{ dcm}^3/\text{s}/\text{m}^2$  przez  $3\text{-}5 \text{ min}$ ), powtórnie powietrzem z tą samą intensywnością) oraz wodą ( $8 \text{ dcm}^3/\text{s}/\text{m}^2$  przez  $15 \text{ min}$ ) do uzyskania klarownej wody.
3. Proces dezynfekcji wody prowadzi się za pomocą promieniowania UV-C, stosując kolumny bakteriobójcze typu SPL 2500 oraz SPL 1000 firmy „Berson” Holandia. W przypadku wystąpienia zanieczyszczenia wtórnego w sieci awaryjnie stosuje się metodę dezynfekcji wody chlorem gazowym [3]. Podczas procesów chlorowania używa się dwóch chloratorów typu C-7 i CL-10, stosując średnią dawkę chloru w przedziale  $0,5\text{-}0,8 \text{ mg}/\text{dm}^3$  w zależności od jakości wody. Uzatniona woda za pomocą pompowni wody czystej jest kierowana do sieci wodociągowej. Przebieg procesu uzdatniania wody jest na bieżąco kontrolowany przez laboratorium zakładowe. W wybranych etapach uzdatniania co trzy godziny następuje pobór próbek wody do analizy. Takie postępowanie umożliwia bieżące korygowanie procesu technologicznego [3].

### 3. Wody kopalniane – kategorie jakości wody

Kategorie jakości wody określa Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz.U. Nr 204, poz. 1728) [4]. W rozporządzeniu określono trzy kategorie jakości wody, które ze względu na występujące w nich zanieczyszczenia, muszą być poddane standardowym procesom uzdatniania, aby spełniały wymagania stawiane wodzie do spożycia:

- kategoria A1 – woda wymagająca prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji,
- kategoria A2 – woda wymagająca typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, dezynfekcji (chlorowania końcowego),
- kategoria A3 – woda wymagająca wysoko sprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym, dezynfekcji (ozonowania, chlorowania końcowego) [3].

Ocenę wody dołowej ujmowanej z odwodnienia kopalni „Olkusz-Pomorzan” przeprowadzono na podstawie wartości pH wody oraz stężeń wybranych

metali ciężkich. Wyniki odczynu wody surowej oraz stężeń tych metali porównano z wartościami granicznymi wskaźników jakości wody dla poszczególnych kategorii, ustalonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska. Analizy fizykochemiczne zostały udostępnione przez laboratorium znajdujące się przy SUW w Olkuszu i dotyczą lat 2002-2011 [2]. Do określenia kategorii jakości ujmowanej wody zostały wykorzystane maksymalne roczne wartości z analizowanego okresu. Wartości graniczne wybranych wskaźników jakości wody zestawiono w tab. 1.

Tabela 1. Wartości graniczne wybranych wskaźników jakości wody dla poszczególnych kategorii wody ujmowanej, na podstawie [2]

Table 1. Limiting values of water quality parameters for different water categories, based on [2]

Wskaźniki jakości wody	Jednostki miary	Wartości graniczne wskaźników jakości wody dla poszczególnych kategorii					
		A1		A2		A3	
		zal.	dop.	zal.	dop.	zal.	dop.
Odczyn	pH	6,5-8,5	6,5-8,5	5,5-9,0	5,5-9,0	5,5-9,0	5,5-9,0
Żelazo	[mg/dm <sup>3</sup> ]	0,1	0,3	1	2	1	2
Mangan	[mg/dm <sup>3</sup> ]	0,05	0,05	0,1	0,1	1	1
Cynk	[mg/dm <sup>3</sup> ]	0,5	3	1	5	1	5
Kadm	[mg/dm <sup>3</sup> ]	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005
Ołów	[mg/dm <sup>3</sup> ]		0,05		0,05		0,05

zal. – wartości zalecane, dop. – wartości dopuszczalne.

### Kategoria jakości wody surowej w odniesieniu do odczynu wody

W tabeli 2. zestawiono maksymalne wartości roczne odczynu wody ujmowanej i porównano z dopuszczalnymi wartościami odczynu dla poszczególnych kategorii ujmowanej wody.

Tabela 2. Jakość wody surowej w odniesieniu do kategorii jakości wody (2002-2011), na podstawie [2]

Table 2. Raw water quality vs. water quality categories (years 2002-2011), based on [2]

Rok	Odczyn w wodzie surowej [pH]					
	min			max		
2002	7,60	>6,5	A1	8,09	<8,5	A1
2003	7,65	>6,5	A1	8,29	<8,5	A1
2004	7,42	>6,5	A1	8,16	<8,5	A1
2005	7,23	>6,5	A1	7,80	<8,5	A1
2006	6,94	>6,5	A1	7,56	<8,5	A1
2007	7,10	>6,5	A1	7,53	<8,5	A1
2008	7,00	>6,5	A1	7,70	<8,5	A1
2009	7,30	>6,5	A1	7,60	<8,5	A1
2010	7,30	>6,5	A1	7,80	<8,5	A1
2011	7,30	>6,5	A1	7,50	<8,5	A1

Z danych zawartych w tab. 2. jednoznacznie wynika, że przy uwzględnieniu jedynie wartości odczynu w badanej wodzie jest ona zaliczona do pierwszej kategorii jakości wody pitnej (A1). W analizowanym okresie odczyn wody surowej wahał się od pH 6,94 (dla A1 wartość dopuszczalna pH > 6,5) do pH 8,29 (dla A1 wartość dopuszczalna pH < 8,5).

### **Kategoria jakości wody surowej w odniesieniu do stężeń wybranych metali**

Ze względu na pochodzenie ujmowanej wody z kopalni rud cynku i ołowiu przy kwalifikowaniu jej do odpowiedniej kategorii uwzględniono przede wszystkim stężenie cynku, kadmu i ołowiu. Ponieważ woda surowa charakteryzowała się również dużą zawartością żelaza oraz manganu to porównanie jakości wody surowej z kategoriami jakości wody ujmowanej przeprowadzono w odniesieniu do stężeń żelaza, manganu, ołowiu, cynku i kadmu.

Analizując dane zawarte w tab. 3. stwierdzono, że stężenia cynku w całym analizowanym okresie klasyfikują wodę kopalnianą do pierwszej kategorii jakości wody do picia (A1). Wody z odwadniania kopalni wykazywały do 2005 roku bardzo wysokie stężenia żelaza, manganu i ołowiu. Do 2005 roku ujmowana woda była zaliczana do trzeciej kategorii jakości (A3), czyli wymagała wysoko sprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego. Po 2005 roku zaobserwowano znaczną poprawę jakości wody surowej. Stężenia żelaza zwykle były niższe niż  $0,3 \text{ mg Fe/dm}^3$ , co kwalifikuje wodę do kategorii pierwszej. Wyjątek stanowi 2008 rok, w którym wystąpiło znaczne podwyższenie stężenia żelaza. Zawartość manganu w wodzie kopalnianej po 2005 roku była bardziej zróżnicowana i zazwyczaj spełniała warunki kategorii A1 i A2. Podobnie jak w przypadku żelaza, w 2008 roku stwierdzono większe stężenia manganu w wodzie, co zakwalifikowało ją do kategorii trzeciej. Zawartość ołowiu po 2005 roku obniżyła się poniżej wartości  $0,05 \text{ mg Pb/dm}^3$  i stan ten utrzymywał się do końca analizowanego okresu. Ponieważ w Rozporządzeniu Ministra Środowiska dopuszczalne wartości ołowiu są takie same dla każdej z kategorii (tab. 1.), ze względu na zawartość związków ołowiu woda może należeć do każdej z kategorii wody ujmowanej. Zawartość kadmu w wodzie była mniejsza od wartości  $0,005 \text{ mg Cd/dm}^3$ . Tak jak w przypadku ołowiu, kadm ma tylko jedną wartość graniczną dopuszczalną dla każdej z kategorii (tab. 1.). Ze względu na stężenie kadmu ujmowana woda może należeć do każdej kategorii jakości wody. W celu określenia kategorii jakości wody w poszczególnych latach zestawiono ustalone w tab. 3. kategorie ujmowanej wody w odniesieniu do stężeń metali ciężkich.

Z ustalonych wcześniej kategorii, w odniesieniu do zawartości poszczególnych metali ciężkich (tab. 3.) wybrano najwyższą kategorię w analizowanych latach, co pozwoli na optymalny dobór systemu uzdatniania w zakresie usuwania z wody wymienionych metali. W efekcie otrzymano zestaw kategorii jakości ujmowanej wody w latach 2002-2011, które przedstawiono w tab. 4. Z zamieszczonych w tab. 4. rocznych wartości kategorii jakości wody surowej sporządzono wykres procentowego udziału każdej z nich w badanym okresie (rys. 3.)

Tabela 3. Jakość wody surowej w odniesieniu do kategorii jakości wody (2002-2011) – wybrane metale, na podstawie [2]

Table 3. Raw water quality vs. water quality categories (2002-2011) – heavy metals, based on [2]

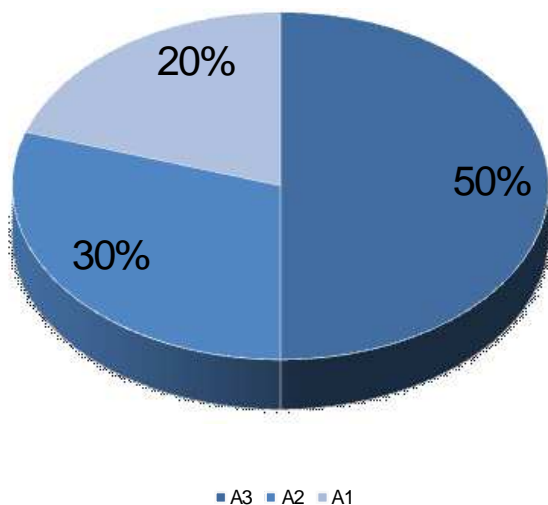
Wskaźnik		Żelazo Fe [mg/dm <sup>3</sup> ]			Mangan Mn [mg/dm <sup>3</sup> ]		
Rok/jednostka							
2002	max	0,843	>0,3,<2	A2, A3	0,176	>0,1<1	A3
2003	max	0,340	>0,3,<2	A2, A3	0,147	>0,1<1	A3
2004	max	0,627	>0,3,<2	A2, A3	0,230	>0,1<1	A3
2005	max	0,365	>0,3,<2	A2, A3	0,125	>0,1<1	A3
2006	max	0,192	<0,3	A1	0,055	>0,05,<0,1	A2
2007	max	0,187	<0,3	A1	0,050	0,050	A1
2008	max	0,350	>0,3,<2	A2, A3	0,175	>0,1,<1	A3
2009	max	0,225	<0,3	A1	0,053	>0,05,<0,1	A2
2010	max	0,295	<0,3	A1	0,048	<0,05	A1
2011	max	0,190	<0,3	A1	0,046	<0,05	A1
Wskaźnik		Ołów Pb [mg/dm <sup>3</sup> ]			Cynk Zn [mg/dm <sup>3</sup> ]		
Rok/jednostka							
2002	max	0,2150	>0,05	A3	1,2300	<3	A1
2003	max	0,0690	>0,05	A3	0,6310	<3	A1
2004	max	0,1300	>0,05	A3	0,5900	<3	A1
2005	max	0,1220	>0,05	A3	0,6860	<3	A1
2006	max	0,0210	>0,05	A1, A2, A3	0,8430	<3	A1
2007	max	0,0170	>0,05	A1, A2, A3	0,9600	<3	A1
2008	max	0,0325	>0,05	A1, A2, A3	0,7446	<3	A1
2009	max	0,0216	>0,05	A1, A2, A3	0,9406	<3	A1
2010	max	0,0208	>0,05	A1, A2, A3	1,2900	<3	A1
2011	max	0,0193	>0,05	A1, A2, A3	0,8644	<3	A1
Wskaźnik		Kadm Cd [mg/dm <sup>3</sup> ]					
Rok/jednostka							
2002	max	b.d.	-	-			
2003	max	b.d.	-	-			
2004	max	b.d.	-	-			
2005	max	b.d.	-	-			
2006	max	b.d.	-	-			
2007	max	b.d.	-	-			
2008	max	0,0245	<0,005	A1, A2, A3			
2009	max	0,0198	<0,005	A1, A2, A3			
2010	max	0,0121	<0,005	A1, A2, A3			
2011	max	0,0098	<0,005	A1, A2, A3			

b.d. – brak danych

Tabela 4. Roczne kategorie jakości wody surowej w latach 2002-2011

Table 4. Annual categories of raw water quality – years 2002-2011

Rok	Kategorie jakości wody – zawartość poszczególnych metali					Kategoria jakości wody – zawartość wszystkich metali ciężkich
	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	
2002	A2, A3	A3	A3	A1	-	A3
2003	A2, A3	A3	A3	A1	-	A3
2004	A2, A3	A3	A3	A1	-	A3
2005	A2, A3	A3	A3	A1	-	A3
2006	A1	A2	A1, A2, A3	A1	-	A3
2007	A1	A1	A1, A2, A3	A1	-	A3
2008	A2, A3	A3	A1, A2, A3	A1	A1, A2, A3	A3
2009	A1	A2	A1, A2, A3	A1	A1, A2, A3	A3
2010	A1	A1	A1, A2, A3	A1	A1, A2, A3	A3
2011	A1	A1	A1, A2, A3	A1	A1, A2, A3	A3



Rys. 3. Podział wody kopalnianej na poszczególne kategorie jakości (2002-2011)

Fig. 3. Mine water quality categories (2002-2011)

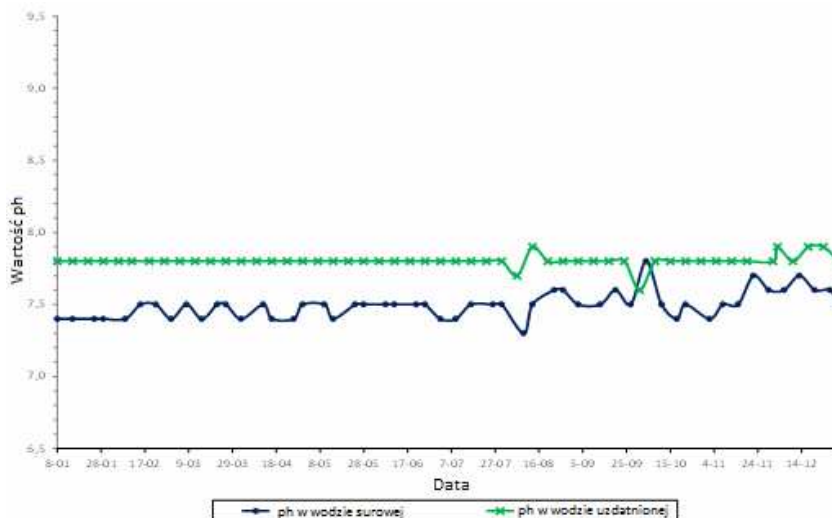
Na podstawie rys. 3. można stwierdzić, że w analizowanym okresie wody kopalniane były w większości zaliczane do wód kategorii trzeciej (A3 – 50%), co było spowodowane podwyższoną zawartością metali ciężkich. Mimo poprawy jakości ujmowanej wody od 2005 roku można stwierdzić okresowe występowanie podwyższonych stężeń tych pierwiastków. Biorąc pod uwagę cały analizowany okres, należy stwierdzić, że wody zasilające Stację Uzdatniania Wody w Olkuszu należą do kategorii A3. Jakość tych wód wymaga wysokoefektywnego uzdatniania zarówno fizycznego, jak i chemicznego (procesy utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym i dezynfekcji) [4].

## 4. Ocena efektywności działania stacji

Charakterystykę ujmowanej i uzdatnianej wody oparto na wybranych wskaźnikach jakości wody, tj. na wartości odczynu oraz zawartości wybranych metali ciężkich – żelaza, manganu, cynku, ołowiu i kadmu (dane dotyczą 2010 roku). W zakresie pozostałych wskaźników nie stwierdzono przekroczeń w uzdatnionej wodzie.

### Odczyn wody

Na rysunku 4. przedstawiono przebieg zmienności odczynu wody przed i po procesie uzdatniania [2]. Na wykresie (rys. 4.) wartości odczynu w wodzie surowej wahają się w okolicach 7,5. Średnia roczna wartość odczynu wynosi 7,49. W wodzie uzdatnionej występuje nieco wyższe stężenie jonów wodorowych w stosunku do wody surowej. Średnia wartość odczynu wynosi 7,8. Warto zauważyć, że pH w wodzie uzdatnionej wzrasta proporcjonalnie do wartości pH w wodzie surowej. Mimo wzrostu pH w wodzie uzdatnionej odczyn wody dopływającej do sieci w 2010 roku spełnia wymagania określone w normach krajowych i europejskich. Końcowe podwyższenie odczynu wody jest spowodowane zastosowaniem wapna hydratyzowanego jako koagulantu.



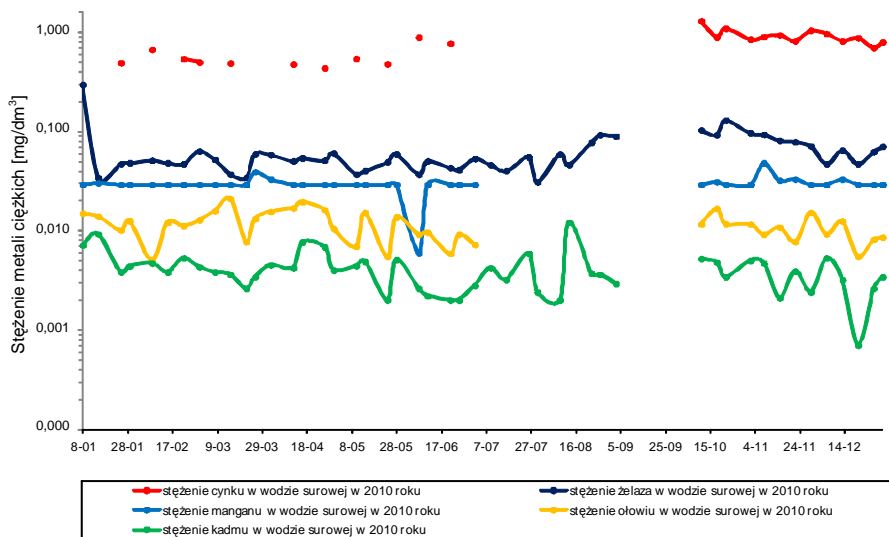
Rys. 4. Ph wody surowej i uzdatnionej w 2010 roku

Fig. 4. PH in a raw water and a drinking water in year 2010

### Zawartość metali ciężkich w wodzie surowej

Na rysunku 5. przedstawiono przebieg zmienności metali ciężkich w ujmowanej wodzie [2]. Z wykresu (rys. 5.) można stwierdzić, że ujmowana woda charakteryzuje się dużymi stężeniami cynku. Niezanieczyszczone wody pod-

ziemne zawierają niewielkie ilości cynku, natomiast ujmowane wody dołowe średnio  $0,80 \text{ mg Zn/dm}^3$  (wartość średnia z 2010 roku). W 2010 roku w wodzie surowej największe stężenie cynku sięgnęło  $1,29 \text{ mg Zn/dm}^3$ , a najmniejsze  $0,43 \text{ mg Zn/dm}^3$ . Zwiększona zawartość cynku w ujmowanej wodzie jest spowodowana jego przenikaniem z pobliskiej kopalni.



Rys. 5. Zawartość metali ciężkich w wodzie surowej w 2010 roku

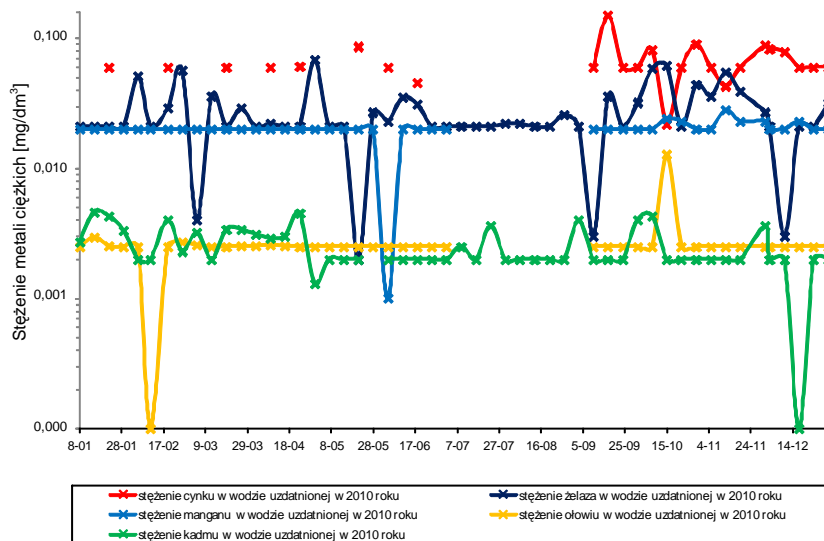
Fig. 5. Heavy metals in a raw water in year 2010

Stężenia związków żelaza w ujmowanej wodzie kopalnianej nie są stabilne. Na początku roku zawartość żelaza osiągnęła wartość maksymalną równą  $0,295 \text{ mg Fe/dm}^3$ . W późniejszym okresie odnotowano spadek zawartości żelaza, którego stężenie oscyluje wokół  $0,05 \text{ mg Fe/dm}^3$ , aby następnie wzrosnąć do wartości  $0,1 \text{ mg Fe/dm}^3$ . Pod koniec roku zawartość żelaza w wodzie surowej ponownie spada. Wartość średnia roczna żelaza w 2010 roku wyniosła  $0,061 \text{ mg Fe/dm}^3$ , natomiast najniższe stężenie pierwiastka  $0,031 \text{ mg Fe/dm}^3$ . Mimo że średnia zawartość żelaza w ujmowanej wodzie w 2010 roku jest niewielka, uzyskana wartość maksymalna (wyższa niż ustalone w normie  $0,2 \text{ mg Fe/dm}^3$ ) dyskwalifikuje ją jako zdatną do picia bez uprzedniego odżelazienia. Wykres (rys. 5.) pokazuje, że zawartość manganu z wodzie surowej cechuje się stabilnością. Większość analiz wykazuje stężenie tego metalu równe  $0,029 \text{ mg Mn/dm}^3$ , co jest średnią zawartością manganu z całego 2010 roku. Widoczne są jednak okresowe niewielkie zmiany stężeń manganu w wodzie. Wartość maksymalna wynosiła  $0,048 \text{ mg Mn/dm}^3$ , a wartość minimalna  $0,006 \text{ mg Mn/dm}^3$ . Biorąc pod uwagę przeznaczenie wody do celów spożywczych w analizowanym 2010 roku, nie wymagała ona usunięcia manganu. Na rysunku 5. można zauważyć bardzo

dużą zmienność stężeń ołowiu. Maksymalna zawartość ołowiu w ujmowanej wodzie kopalnianej sięga  $0,0208 \text{ mg Pb/dm}^3$ . Średnie roczne stężenie ołowiu w 2010 roku wynosiło  $0,0039 \text{ mg Pb/dm}^3$ , natomiast minimalna zawartość ołowiu  $0,0051 \text{ mg Pb/dm}^3$ . Biorąc pod uwagę wyłącznie 2010 rok, stężenia ołowiu w wodzie zasilającej stację uzdatniania nie przekraczały norm stawianych wodzie do picia ( $0,025 \text{ mg Pb/dm}^3$ ). Jednak normy zawartości ołowiu zostały zmienione (od początku 2013 roku obowiązuje wartość  $0,01 \text{ mg Pb/dm}^3$ ) [6, 7], jeżeli więc ujmowana woda zawierałaby tyle samo związków ołowiu co w 2010 roku, konieczne byłoby ich usunięcie. Stężenia kadmu w wodzie surowej (podobnie jak ołowiu) były niestabilne w ciągu roku. Wartości stężeń tego metalu waha się od wartości minimalnej równej  $0,0007 \text{ mg Cd/dm}^3$  do wartości maksymalnej wynoszącej  $0,0121 \text{ mg Cd/dm}^3$ . Średnie stężenie kadmu w 2010 roku wynosi  $0,0039 \text{ mg Cd/dm}^3$ , dopuszczalne zaś stężenie kadmu w wodzie do picia  $0,005 \text{ mg Cd/dm}^3$  [6, 7]. Oznacza to, że z ujmowanej wody musi zostać usunięty nadmiar kadmu zanim będzie doprowadzona do sieci wodociągowej. Podsumowując dane przedstawione na rys. 5., można stwierdzić, że woda z odwodnienia kopalni w 2010 roku zawierała niewielkie stężenia metali ciężkich. Woda spełnia wymagania dla wody do spożycia już przed jej uzdatnieniem. Porównując wyniki analiz codziennych z 2010 roku z rocznymi analizami obejmującymi dłuższy czas (2002-2010) [2], można stwierdzić spadek stężenia metali ciężkich w 2010 roku w porównaniu z latami wcześniejszymi. Rozpatrując dłuższy przedział czasu, należy zauważyć, że ujmowana woda kopalniana będzie wymagać usunięcia metali ciężkich przed dostarczeniem do sieci wodociągowej [6, 7].

### **Zawartość metali ciężkich w wodzie uzdatnionej**

Jakość wody opuszczającej stację pod względem zawartości związków metali [2] przedstawia rys. 6. Na wykresie przedstawiono zmienności stężeń analizowanych metali ciężkich w wodzie uzdatnionej. Wartości cynku wahają się w okolicy  $0,02 \text{ mg Zn/dm}^3$  (średnia roczna to  $0,0666 \text{ mg Zn/dm}^3$ ). Maksymalna zawartość cynku w wodzie uzdatnionej w 2010 roku wyniosła  $0,1513 \text{ mg Zn/dm}^3$ , a wartość minimalna  $0,0218 \text{ mg Zn/dm}^3$ . Porównując zawartość cynku w wodzie uzdatnionej (rys. 6.) oraz w wodzie surowej (rys. 5.), ciąg technologiczny zastosowany w SUW efektywnie usuwał cynk. Zawartość żelaza w wodzie uzdatnionej zwykle przyjmuje wartość  $0,026 \text{ mg Fe/dm}^3$  (średnia roczna wartość żelaza w wodzie uzdatnionej w 2010 roku). Widać jednak wyraźne okresowe wahania stężenia żelaza. Stężenia te w wodzie czystej nie przekraczają jednak wartości  $0,068 \text{ mg Fe/dm}^3$  (wartość maksymalna żelaza w wodzie uzdatnionej w 2010 roku), co oznacza, że oczyszczona woda spełnia wymagania jakościowe dla wody do spożycia (zawartość żelaza mniejsza niż  $0,2 \text{ mg Fe/dm}^3$ ). Minimalna roczna zawartość związków żelaza w wodzie podawanej do sieci wyniosła  $0,002 \text{ mg Fe/dm}^3$ . Zastosowany przez stację system uzdatniania wody zapewnia wystarczające odżelazienie ujmowanej wody kopalnianej.



Rys. 6. Zawartości metali ciężkich w wodzie uzdatnionej w 2010 roku

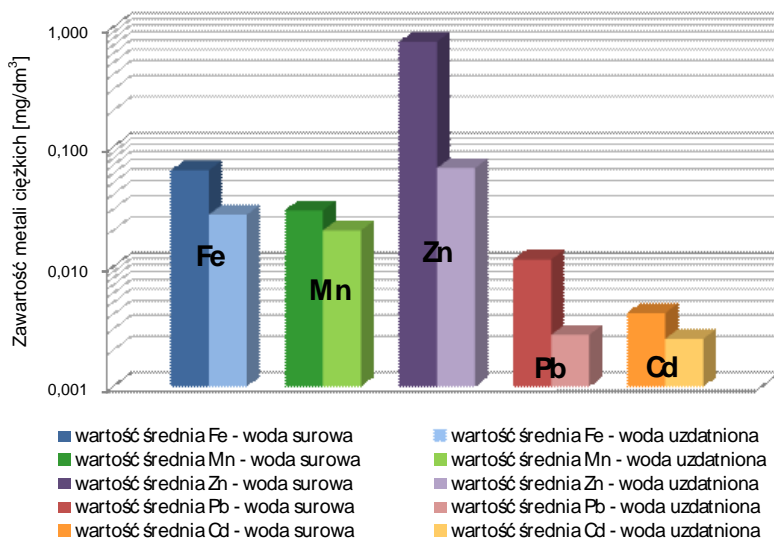
Fig. 6. Heavy metals in a drinking water in year 2010

Zawartość manganu w wodzie uzdatnionej była stabilna. Większość oznaczeń zawartości manganu mieściła się w granicach  $0,020 \text{ mg Mn/dm}^3$ , co jest średnią wartością roczną w analizowanym 2010 roku. Największe stężenie manganu w wodzie uzdatnionej wynosiło  $0,028 \text{ mg Mn/dm}^3$ , a najmniejsze  $0,001 \text{ mg Mn/dm}^3$ . Porównując przebieg zawartości metali ciężkich w wodzie uzdatnionej (rys. 6.) z przebiegiem zawartości metali w wodzie ujmowanej (rys. 5.), można zauważyć niewielki spadek usuwania związków manganu. Proces uzdatniania wody stosowany w stacji uzdatniania pozwalał na częściowe usunięcie manganu. Po uzdatnieniu stężenie ołowiu uległo stabilizacji. Średnie roczne stężenie ołowiu w wodzie uzdatnionej w 2010 roku wynosiło  $0,0027 \text{ mg Pb/dm}^3$ . Stężenia ołowiu ulegały okresowym zmianom: w lutym stężenie ołowiu w wodzie po uzdatnieniu spadło do  $0 \text{ mg Pb/dm}^3$ , a w październiku osiągnęło wartość maksymalną równą  $0,0129 \text{ mg Pb/dm}^3$ . W porównaniu z wartościami ołowiu w wodzie surowej w 2010 roku (rys. 5.) można zauważyć wyraźny spadek stężenia ołowiu. Dopuszczalna wartość ołowiu w 2010 roku dla wody do picia wynosiła  $0,025 \text{ mg Pb/dm}^3$ , czyli wymagania dla ołowiu ustalone w rozporządzeniu zostały spełnione. Stężenia kadmu w wodzie uzdatnionej w 2010 roku były zróżnicowane. Zawartość tego związku wynosiła ok.  $0,002 \text{ mg Cd/dm}^3$ . Maksymalne stężenie kadmu w analizowanym roku osiągnęło  $0,0046 \text{ mg Cd/dm}^3$ , natomiast minimalne  $0,0001 \text{ mg Cd/dm}^3$ . Dopuszczalne stężenie kadmu dla wody do picia wynosiło  $0,005 \text{ mg Cd/dm}^3$ , co oznacza, że woda uzdatniona nie przekraczała wartości granicznej stężenia tego pierwiastka. Warto jednak dodać, że wartość maksymalna uzyskana w 2010 roku znajduje się niewiele niżej od wartości

z normy. Jeżeli więc zawartość kadmu w wodzie ujmowanej w przyszłości wzrośnie, to bez wprowadzenia zmian w technologii nie będzie można usunąć kadmu do wymaganych wartości.

### Efektywność usuwania metali ciężkich

Procesy zastosowane w Stacji Uzdatniania Wody w Olkuszu umożliwiają usunięcie metali ciężkich z ujmowanej wody. Uzyskane efekty usuwania są silnie zróżnicowane. Skuteczność usuwania wybranych metali ciężkich przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Zawartość metali ciężkich w wodzie przed i po uzdatnieniu w 2010 roku

Fig. 7. Heavy metals in water before and after treatment in 2010 year

Wartości na wykresie są średnimi rocznymi wartościami stężeń metali w wodzie surowej i uzdatnionej. Dane na wykresie pokazują, że procesy koagulacji siarczanem żelazawym i wapnem hydratyzowanym, filtracji na złożu piaskowym i dezynfekcji powodują znaczne obniżenie stężenia cynku, kadmu i ołowiu. Układ technologiczny zapewnia również odżelazienie ujmowanej wody oraz częściowe odmanganianie. Efektywność usuwania poszczególnych metali ciężkich przedstawiono w tab. 5.

Z tabeli 5. wynika, że największa efektywność usuwania metali ciężkich uzyskano dla cynku 92%, trochę niższą zaś dla ołowiu 76%. Obniżenie stężenia żelaza i kadmu w wodzie uzdatnionej odnotowano na tym samym poziomie. Dla kadmu efektywność usuwania wyniosła 51%, dla żelaza 59%, a dla manganu tylko 26%. Należy zauważyć, że stężenie manganu w ujmowanej wodzie kopalnianej w badanym okresie było niskie.

Tabela 5. Efektywność usuwania metali ciężkich

Table 5. Heavy metals removal

Metal	Średnie stężenie w wodzie surowej [mg/dm <sup>3</sup> ]	Średnie stężenie w wodzie uzdatnionej [mg/dm <sup>3</sup> ]	Efektywność usuwania [%]
Cynk	0,8058	0,0666	92
Żelazo	0,0640	0,0260	59
Mangan	0,0270	0,0200	26
Ołów	0,0113	0,0027	76
Kadm	0,0039	0,0019	51

Można stwierdzić, że dla analizowanego okresu (2010 rok) stosowana technologia uzdatniania była wystarczająca. Warto jednak zauważyć, że 2010 rok charakteryzował się stosunkowo dobrą jakością ujmowanej wody w stosunku do analizowanego wcześniej okresu (2002-2011). W przypadku nagłego pogorszenia jakości ujmowanej wody omawiana stacja uzdatniania wody może nie usuwać efektywnie metali ciężkich i nie spełniać wymagań stawianym wodzie do picia.

Analiza procesów stosowanych w Stacji Uzdatniania Wody w Olkuszu (koagulacja, filtracja, dezynfekcja) wykazuje, że jej ciąg technologiczny nie jest odpowiedni dla ujmowanej wody zaliczanej do kategorii A3. System uzdatniania wody przyjęty w SUW w Olkuszu może być stosowany do uzdatniania wody kwalifikującej się do drugiej kategorii (A2). Pomimo poprawy stanu wód kopalnianych w przypadku pogorszenia się jakości wody ujmowanej stacja może mieć trudności z usuwaniem nadmiernych stężeń metali ciężkich i nie spełniać wymaganych norm jakości wody uzdatnionej.

## 5. Wnioski

Wody kopalniane są obecnie często jedynym źródłem zaopatrzenia w wodę do spożycia. W przypadku mieszkańców powiatu olkuskiego stanowią 95% wody dostarczanej odbiorcom. Wody z odwodnienia kopalni są trudne w uzdatnianiu i cechują się niestałym składem chemicznym, przede wszystkim dużą zawartością metali ciężkich, głównie cynku, ołowiu i kadmu. Usunięcie tych zanieczyszczeń z wody powoduje konieczność stosowania wysokoefektywnych procesów uzdatniania.

Zawartość metali ciężkich w ujmowanej wodzie kwalifikuje ją do kategorii jakości A3, czyli zgodnie z rozporządzeniem woda wymaga wysokoefektywnego uzdatniania chemicznego i fizycznego. Analizowana stacja uzdatniania wody pracuje w układzie technologicznym obejmującym: koagulację, filtrację i dezynfekcję, czyli jest przystosowana do uzdatniania wody kategorii A2.

Usuwanie metali ciężkich w stacji uzdatniania wody jest najbardziej efektywne w przypadku cynku i ołowiu. Żelazo i kadm są usuwane w połowie, natomiast efektywność usuwania związków manganu jest najmniejsza.

W 2013 roku nastąpiło zaostrzenie przepisów dotyczących zawartości ołowiu w wodzie do picia. Dopuszczalne stężenie ołowiu obniżono z 0,025 do 0,01 mg Pb/dm<sup>3</sup>. Z danych przeprowadzonych analiz wynika, że obecnie stacja uzdatniania wody może mieć trudności ze sprostaniem nowym wymaganiom ustalonym w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61, poz. 417), z późniejszymi zmianami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 roku, zmieniającym rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 72, poz. 466).

W celu sprostania nowym wymaganiom jest wskazane rozważenie rozbudowy stacji uzdatniania o procesy technologiczne zapewniające możliwość uzdatniania wody należącej do kategorii trzeciej (A3).

## Literatura

- [1] Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa 2007.
- [2] Laboratorium zakładowe przy SUW w Olkusz – wyniki analiz fizykochemicznych wody surowej i uzdatnionej z lat 2002-2010.
- [3] Materiały udostępnione przez MPWiK oraz SUW w Olkusz, Olkusz 2012.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz.U. Nr 204, poz. 1728).
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. Nr 257, poz. 1545).
- [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61, poz. 417).
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 72, poz. 466).
- [8] [www.gig.eu.pl](http://www.gig.eu.pl)

## TREATMENT OF HEAVY METALS IN MINE WATERS – THE CASE STUDY OF THE OLKUSZ WATER TREATMENT PLANT

### Summary

The paper highlights a problem of heavy metals removal from mine waters. The mine water are the source of drinking water for the City of Olkusz. The water treatment line includes the following processes: coagulation with ferrous sulphate and lime in accelerators; rapid filtration and disinfection with UV-C. To protect water from further contamination down the water lines disinfection with gaseous chlorine is used. While evaluating the quality categories the authors

analyzed pH and concentrations of such parameters as: iron, manganese, lead, zinc and cadmium. It was shown that water meets the criteria of the 3rd category (A3), which requires advanced physical and chemical treatment. The existing treatment process is not sufficient for treatment of his type of water. The evaluation of the efficiency of removal of the presented quality parameters (the others complied with the requirements) showed that in 2010 the following removal of heavy metals was observed: zinc – 92%, lead – 76%, cadmium – 51%, iron – 59% and manganese – 26%. It may be concluded that during that period of time the technology used was satisfactory though it should be pointed out that in 2010 quality of water was rather good. In case of an increase of water contamination (and such a scenario is expected due to the shut down of nearby mines) the plant will not be able to effectively remove heavy metals and meet the drinking water standards. Therefore, the existing plant should be expanded with new technological processes, which help the plant to treat water of the 3rd category (A3).

**Keywords:** mine water, water quality categories, removal of heavy metals

*Przesłano do redakcji: 20.06.2014 r.*

*Przyjęto do druku: 02.12.2014 r.*

DOI:10.7862/rb.2014.123