

dr inż. Andrzej M. Dziubek

Institut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

OCZYSZCZANIE WODY I ŚCIEKÓW W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

Malejące zasoby wód powierzchniowych I klasy czystości powodują konieczność ujmowania wód zanieczyszczonych i stosowania w ich oczyszczaniu coraz bardziej skomplikowanych technologii i urządzeń oraz jednocześnie wymuszają potrzebę wysokoefektywnego oczyszczania ścieków i odnowy wody.

Do podstawowych metod oczyszczania, stosowanych zarówno w technologii wody i ścieków jak i w odnowie wody należy oczyszczanie chemiczne. Spośród metod chemicznych, koagulacja należy do najskuteczniejszych procesów technologicznych, stosowanych w oczyszczaniu i odnowie wody. W procesie koagulacji oprócz sklarowania i odbarwienia wody uzyskuje się również częściowe usunięcie związków organicznych, natomiast w odnowie wody — także związków biogennych. Najbardziej rozpowszechnionymi reagentami w chemicznym oczyszczaniu wody i ścieków są hydrolizujące sole glinu i żelaza oraz wapno, natomiast podstawowym koagulantem stosowanym do odbarwienia i klarowania wody jest w naszym kraju siarczan glinowy. Wobec konieczności ograniczenia importu półproduktów do jego wytwarzania, istnieje pilna potrzeba poszukiwania innych, skutecznych reagentów. Pewne nowe możliwości w tym zakresie może stworzyć prowadzenie procesów oczyszczania wody i ścieków w środowisku alkalicznym.

Chemizm procesu oczyszczania wody i ścieków w środowisku alkalicznym

Idea oczyszczania wody i ścieków w środowisku alkalicznym polega głównie na wykorzystaniu koagulacyjnych i adsorpcyjnych właściwości wodorotlenku magnezowego, wytrąconego w postaci galaretowatego osadu. Wodorotlenek magnezowy może być wytrącony z soli magnezowych obecnych w wodzie lub też specjalnie do wody dodanych. Do alkalizacji wody służy zazwyczaj wapno stosowane najczęściej w postaci mleka wapiennego. Wapno oprócz własności alkalizujących może spełniać także rolę koagulantu w stosunku do koloidów o charakterze mineralnym.

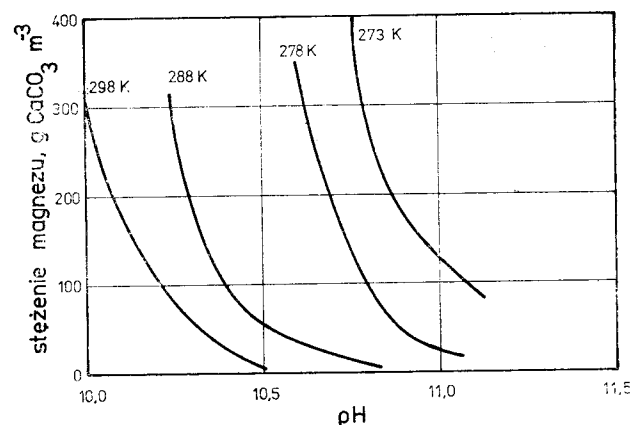
Wodorotlenek magnezowy wytrąca się na skutek alkalizacji wody zawierającej jony Mg^{2+} w postaci trudno rozpuszczalnych kłaczków o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej. Optymalne pH wody dla wytrącenia $Mg(OH)_2$

zależy od stężenia jonów Mg^{2+} w roztworze w stanie równowagi, temperatury wody oraz jej ogólnego zasolenia. Dla uzyskania szybkiego wytrącenia $Mg(OH)_2$ konieczna jest obecność nadmiaru jonów OH^- , powodujących wzrost optymalnego pH o około 0,6—0,8 [1, 2]. Znaczące wytrącenie $Mg(OH)_2$ następuje powyżej pH 10,5 i wraz ze wzrostem pH maleje jego rozpuszczalność (tab. 1).

Tabela 1
ROZPUSZCZALNOŚĆ $Mg(OH)_2$ W WODZIE W TEMPERATURZE 298 K [2]

pH	Rozpuszczalność			
	kmol m^{-3}	kg m^{-3}	g $CaCO_3 m^{-3}$	g Mg m^{-3}
10,56	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	18,4	4,4
10,70	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	10,0	2,4
10,80	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	6,3	1,5
10,90	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	4,0	1,0
11,00	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,5	0,6
11,10	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	1,6	0,4
11,20	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,07

Rozpuszczalność magnezu maleje także wraz ze wzrostem temperatury wody, co obrazuje rysunek 1.



Rys. 1 Wpływ temperatury na stężenie magnezu w wodzie o zawartości ciał rozpuszczonych 200 gm^{-3} [3]

Alkalizacja wody wapnem składa się zasadniczo z dwóch etapów. W pierwszym etapie do pH około 10,4 ma miejsce przede wszystkim wiązanie dwutlenku węgla wolnego i związanego w postaci wodorowęglanów, czyli tzw. dekarbonizacja wody. Wielkość dawki wapna za-

leży od kwasowości ogólnej i zasolenia wody, a głównym produktem tego etapu jest drobno-kryształiczny osad węglanu wapniowego. Dal-sze dodawanie wapna, w drugim etapie alka-lizacji wody, prowadzi na skutek wzrostu stę-żenia jonów OH^- w wodzie do podniesienia pH powyżej wartości 10,5. W etapie tym zachodzi szybkie wytrącanie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w postaci gala-retowatego osadu, w ilości zależnej od stężenia jonów Mg^{2+} w wodzie oraz jej temperatury. Całkowite wytrącanie jonów Mg^{2+} w postaci osadu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ następuje praktycznie w prze-dziale pH 11,2—11,5 [4].

Warunkiem prawidłowego przebiegu procesu koagulacji jest, aby znak ładunku cząstek kolo-idalnych wytworzonych przez dodanie do wody koagulantu, był przeciwny do znaku ładunku cząstek koloidalnych obecnych w wodzie. Ponie-waż koloidy nadające wodzie mętność i barwę charakteryzują się ujemnym ładunkiem elek-trycznym, dlatego też w procesie koagulacji dą-ży się do wytworzenia w wodzie koloidów o ła-dunku dodatnim.

W procesie koagulacji w środowisku alkalicz-nym zachodzi głównie wytrącanie cząstek wę-glanu wapniowego oraz wodorotlenku magne-zowego. Cząstki węglanu wapniowego, wytrą-canego w wodzie o wysokiej zasadowości za po-mocą wapna, mają ujemny ładunek w prze-dziale pH 9,0—11,0. Zjawisko to ma inny cha-rakter, gdy obok CaCO_3 obecne są w wodzie jony Mg^{2+} , wytrącane w postaci $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Black wykazał, że silnie hydrofilowe cząstki $\text{Mg}(\text{OH})_2$, wytrącane w przedziale pH 10,2—11,0 charakteryzują się dodatnim ładunkiem elektrycznym [5]. Podczas pomiarów ruchli-wości elektroforetycznej stwierdził on obecność cząstek $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o obydwu znakach, przy czym ilość cząstek o ładunku ujemnym mala-ła wraz ze wzrostem pH wody. Black wykazał także, że znak ładunku elektrycznego cząstek CaCO_3 zależy od stężenia jonów Mg^{2+} w wodzie. Ujemnie naładowane cząstki CaCO_3 obecne są przy pH około 9,0. Teoretycznie pierwsze do-datnio naładowane cząstki CaCO_3 mogą się po-jawić przy pH 10,4. W przypadkach dużego stężenia jonów magnezowych w wodzie stwier-dzono doświadczalnie obecność tych cząstek już przy pH 9,7—9,9. Dodatni ładunek czą-stek CaCO_3 wskazuje na adsorpcję jonów ma-gnezowych na powierzchni tych cząstek, przy pH niższym niż potrzebne do wytrącenia $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Wraz ze wzrostem pH do wartości większych niż 10,5, w których następuje wy-trącanie wodorotlenku magnezowego, prakty-cznie wszystkie cząstki CaCO_3 mają ładunek dodatni na skutek adsorpcji na powierzchni $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [5]. Wzrasta też dodatni ładunek $\text{Mg}(\text{OH})_2$, wytrącającego się w obecności jonów Ca^{2+} , co jest spowodowane prawdopodobnie adsorpcją tych jonów na kłaczkach wodorot-lenku magnezowego. Maksymalny dodatni ła-dunek $\text{Mg}(\text{OH})_2$ występował przy pH około 10,9, natomiast powyżej pH 11,0 obserwowano obniżanie się dodatniego ładunku cząstek $\text{Mg}(\text{OH})_2$, spowodowane prawdopodobnie zawie-

szaniem się nadmiaru jonów wapniowych na warstwie podwójnej oraz adsorpcją jonów OH^- . Do podobnych wniosków doszli inni autorzy wykazując, że potencjał elektrokinetyczny czą-stek $\text{Mg}(\text{OH})_2$ przy pH 10,9 wynosi +11,3 mV. Nie stwierdzili oni obecności cząstek CaCO_3 o dodatnim ładunku, co mogło być spowodo-wane nieznacznym stężeniem jonów Mg^{2+} w wodzie [6].

W celu określenia wpływu jonów magnezowych na zmianę ruchliwości elektroforetycznej wytrą-conych cząstek węglanu wapniowego, Black przeprowadził badania, których wyniki zawar-te są w tabeli 2.

Tabela 2
WPŁYW MgCl_2 NA RUCHLIWOŚĆ ELEKTROFORETYCZNA
CZĄSTEK CaCO_3 PRZY pH 9,8 [5]

Dawka MgCl_2 g m ⁻³	Ruchliwość elektroforetyczna CaCO_3 $\mu \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0	-0,90
50	-0,73
100	+0,97
200	+1,10
250	+1,20

Z badań tych wynika, że przy dawce 80 g MgCl_2 m⁻³ potencjał elektrokinetyczny cząstek CaCO_3 był równy zeru. Powyżej ilości jonów magnezowych odpowiadających tej dawce, czą-stki CaCO_3 zaczynały wykazywać dodatni znak ładunku elektrycznego. Stężenie jonów Mg^{2+} potrzebne do zmiany znaku ładunku z ujem-nego na dodatni zależało od wielkości cząstek CaCO_3 . Badania te potwierdziły fakt, że obni-żenie wartości ujemnego potencjału elektro-kinetycznego cząstek CaCO_3 , a także zmiana jego znaku na przeciwny, może być wywoła-na adsorpcją jonów magnezowych na węglanie wapniowym. Wynika stąd, że nie tylko wytrą-cane w procesie koagulacji w środowisku alka-licznym cząstki koloidalne wodorotlenku ma-gnezowego, ale także krystaliczne cząstki wę-glanu wapniowego (w zakresie pH 10,2—11,0) mogą mieć dodatni, czyli przeciwny, ładunek elektryczny do znaku ładunku koloidów, wy-wołujących barwę i mętność wody. Wzajemna kompensacja ładunków tych cząstek umożliwia koagulację koloidów oraz ich aglomerację w duże, łatwo sedymentujące kłaczkki. Ponadto w procesie tym zachodzi adsorpcja związków organicznych, głównie na osadzie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, co poprawia końcowy efekt oczyszczania. Właściwości adsorpcyjne $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zależą od stopnia rozwinięcia jego powierzchni właści-wej, a co za tym idzie, od sposobu jego otrzy-mywania. Bogate energetycznie formy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o dużej powierzchni adsorpcyjnej otrzymać można przez wytrącenie zasadami z roztworu soli magnezowych lub przez uwodnienie akty-wnego tlenku magnezowego [7]. Wodorotlenek magnezowy otrzymany metodami strąceniowy-mi ulega starzeniu, przechodząc w formy ubo-gie energetycznie. Zjawisko to ma miejsce gło-wnie w roztworach o dużym stężeniu jonów Mg^{2+} .

Związki wapnia i magnezu w systemach oczyszczania wody i ścieków w środowisku alkalicznym

Oczyszczanie wody

Pierwsze doniesienia literaturowe o zastosowaniu związków wapnia i magnezu do oczyszczania wody, pochodzą z końca lat dwudziestych naszego stulecia [8]. W badaniach tych obserwowano wpływ wielkości dawki wapna na skuteczność klarowania wody rzecznej. Zjawisko to przypisywano właściwościom wodorotlenku magnezowego wytrącanego z obecnych w wodzie soli magnezowych. Dla wzbogacania wody w jony magnezowe stosowano jako koagulant chlorek magnezowy.

Kompleksowe badania oczyszczania wody z użyciem węglanu magnezowego i wapna przeprowadzili Black i Thompson w latach 1970—1975. Black określił koagulację składników roztworów wodnych z użyciem $Mg(OH)_2$ jako rewolucyjną technologię, którą można zastosować do oczyszczania wszystkich typów wód: powierzchniowych i podziemnych, twardych i miękkich [9].

Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że węglan magnezowy strącony wapnem do $Mg(OH)_2$ jest tak samo efektywnym koagulantem jak siarczan glinowy, jeśli chodzi o usuwanie mętności i barwy wód powierzchniowych. Kłaczkosadu pokoagulacyjnego były w tym procesie większe i cięższe oraz łatwiej sedymentujące niż kłaczkosadu powstałe z hydrolizy siarczanu glinowego. Ze 100 g koagulantu otrzymać można 42 g $Mg(OH)_2$ — w przypadku $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, w porównaniu do 26 g $Al(OH)_3$ — w przypadku $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Optymalną dawkę węglanu magnezowego w g $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ m⁻³ (określoną dla 17 różnych wód naturalnych) opisano następującą zależnością, uwzględniającą skład fizyczno-chemiczny badanych wód [8]:

$$D_{opt} = 8,33 + 0,3 (\text{mętności}) + 0,46 (\text{barwy}) - \\ - 0,03 (\text{zasad. og.}) + 0,14 (\text{tw. og.}),$$

w której mętność i barwa wyrażone są w g m⁻³, natomiast zasadowość ogólna i twardość ogólna w g CaCO₃ m⁻³.

Nieznaczne zmiany charakteru zawiesin obecnych w wodzie, jak również poziomu mętności i barwy nie miały istotnego wpływu na optymalną dawkę koagulantu.

Ważną zaletą koagulacji wapnem z użyciem soli magnezowych jest możliwość odzysku koagulantu z osadów pokoagulacyjnych. Black i Thompson wykazali, że osad taki może być saturowany dwutlenkiem węgla dla selektywnego rozpuszczenia $Mg(OH)_2$ i następnie odwodniony na filtrach próżniowych. Filtrat zawierający wodorowęglan magnezowy może być recykulowany do punktu dawkowania chemicznych, natomiast odwodniony osad, zawierający głównie CaCO₃, może być stosowany do wypełniania terenu. W dużych zakładach osad po rozpuszczeniu $Mg(OH)_2$ można poddać flotacji celem oddzielenia cząstek tworzących mętność,

a następnie filtrować i rekalcynować, otrzymując w ten sposób wapno o wysokiej jakości [10, 11].

Badania nad sedymentacją i filtracją osadów, zawierających głównie CaCO₃ i $Mg(OH)_2$ wykazały, że opór właściwy tych osadów mieści się w zakresie $4,38 \cdot 10^{10}$ — $41,9 \cdot 10^{10}$ m kg⁻¹ [12]. Właściwości tych osadów, a głównie krystalicznego węglanu wapniowego, wskazują na ich dużą podatność na mechaniczne odwadnianie [13, 14].

Pozytywne wyniki oczyszczania wody w środowisku alkalicznym z użyciem soli magnezowych uzyskano także w badaniach krajowych. Zastosowanie chlorku magnezowego do koagulacji domieszek wody wiślanej przy pH $\geq 10,6$ zapewniło wymagany stopień obniżenia mętności i barwy wody [15].

Badania autora wykazały istotny wpływ wytrącanego w procesie koagulacji wapnem wodorotlenku magnezowego na efektywność klarowania wody odrzańskiej [16]. Dobre klarowanie wody przy pH $> 10,5$ korespondowało z wytrącaniem jonów Mg^{2+} , obecnych w wodzie. Zjawisko to potwierdza tezę, że cząstki $Mg(OH)_2$ mogą adsorbować na swej powierzchni cząstki CaCO₃, poprawiając znacznie sedymentację węglanu wapniowego. Pozytywne rezultaty uzyskano również w badaniach nad zastosowaniem związków wapnia i magnezu obecnych w dolomicie, do koagulacji niektórych składników wód powierzchniowych [17, 18].

Wapno było także bardzo efektywnym koagulantem w oczyszczaniu wód dołowych z kopalń odkrywkowych węgla brunatnego. Główne zanieczyszczenie tych wód stanowią koloidy, powodujące bardzo wysoką mętność wody, dochodzącą do 300—500 g m⁻³. Zastosowanie wapna w ilości 200—250 g CaO m⁻³ zapewniło całkowite sklarowanie wody [19].

Właściwości wodorotlenku magnezowego mogą być również wykorzystane do deflucryzacji, a także odkrzemiania wody, najlepiej w układzie filtracji przez warstwę zawieszzonego osadu $Mg(OH)_2$.

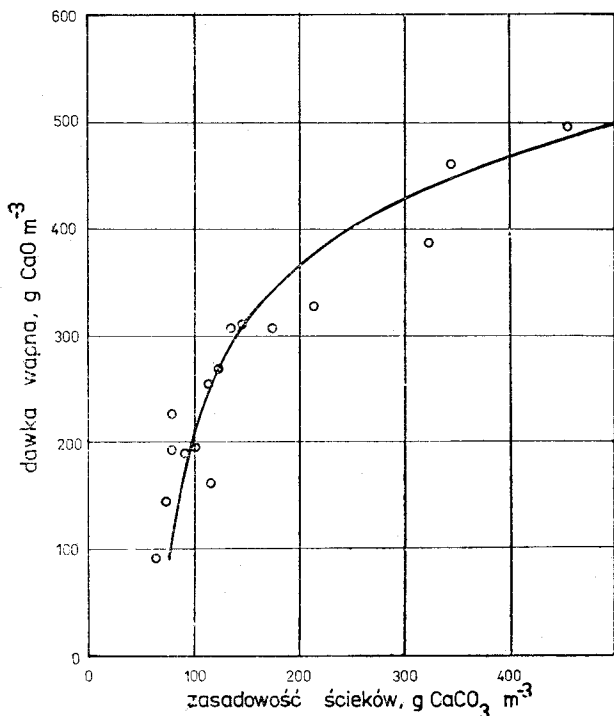
Odnowa wody i oczyszczanie ścieków

Do podstawowych celów procesu koagulacji w odnowie wody należy usunięcie związków fosforu oraz obniżenie stężenia związków organicznych, obecnych w ściekach. Do najczęściej stosowanych koagulantów w tym procesie należy wapno, które ponadto umożliwia usunięcie amoniaku ze ścieków.

Badaniem mechanizmu i efektywności usuwania fosforanów ze ścieków w procesie koagulacji wapnem zajmowało się wielu autorów [20—27].

Uważa się, że ortofosforany obecne w ściekach, na skutek reakcji z wodorotlenkiem wapniowym wytrącają się w postaci amorficznego fosforanu trójwapniowego. Polifosforany, które stanowią około 10—30% fosforu ogólnego usuwane są w tym procesie częściowo przez strącanie, ale także przez adsorpcję na wytrąconym fosforanie trójwapniowym [20]. Wytrącanie

znacznej większości fosforanów następuje przy pH 9,5–10,0 [26], lecz najwyższy stopień usunięcia fosforanów osiągany jest dopiero przy pH 11,0–11,5 [22]. Dawka wapna potrzebna do uzyskania odpowiedniego pH zależy od zasadowości ścieków [13], co pokazano na rysunku 2.



Rys. 2 Ilość wapna potrzebna do podniesienia pH do 11,0 jako funkcja zasadowości ścieków [13]

Wzrost stopnia usuwania fosforanów przy pH >11,0 wynika z koagulacyjnych i sorpcyjnych właściwości wytrącanego Mg(OH)₂, w stosunku do związków fosforu obecnych w ściekach [22].

Do podobnych wniosków doprowadziły badania autora nad wpływem wodorotlenku magnezowego na usuwanie niektórych składników ścieków biologicznie oczyszczonych. Wykazano, że dodatek 80 g m⁻³ osadu Mg(OH)₂ do ścieków alkalizowanych wapnem do pH 10,00 umożliwia wzrost stopnia usuwania fosforanów o 42% oraz ogólnego węgla organicznego o 24%, przy czym stężenie jonów magnezowych w ściekach nie uległo zmianie [28]. Koagulacja wapnem ścieków biologicznie oczyszczonych w ilości 200 g CaO m⁻³ powodowała oprócz usunięcia fosforanów także obniżenie stężenia związków organicznych, wyrażonych jako ekstrakt chloroformowy z węgla (CCE) — o około 60% oraz jako ekstrakt alkoholowy z węgla (CAE) — o około 35% [29].

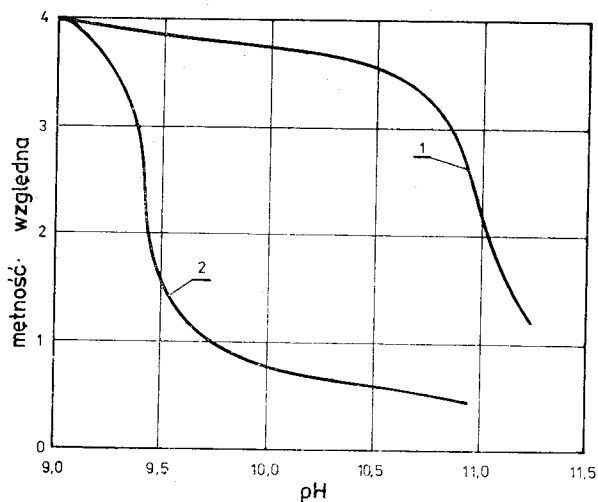
Właściwości wodorotlenku magnezowego wykorzystano także do flokulacji glonów w stawach stabilizacyjnych. Wykazano, że całkowita flokulacja i sedymentacja glonów następuje po wytrąceniu magnezu (dodanego jako MgCl₂) wapnem przy pH=10,8. Dawka magnezu nie zależała od stężenia glonów w zawiesinie, natomiast była zależna od ich gatunków. I tak dla glonów Scenedesmus dawka magnezu wynosiła 6 g m⁻³, dla glonów Chlorella 8 g m⁻³, natomiast dla mieszaniny tych dwóch gatun-

ków 14–17 g m⁻³ [6]. Można wnosić, że głównym czynnikiem w procesie flokulacji glonów są dodatnio naładowane cząstki wodorotlenku magnezowego, które powodują neutralizację ujemnych ładunków komórek glonów.

Właściwości wodorotlenku magnezowego, wytrącanego w środowisku alkalicznym są często wykorzystywane również w technologii oczyszczania surowych ścieków miejskich i przemysłowych.

Rebhun przeprowadził badania chemicznego oczyszczania surowych ścieków miejskich z zastosowaniem wapna jako koagulantu [30]. W swoich najnowszych pracach wskazał na rolę wodorotlenku magnezowego, wytrącanego w procesie koagulacji wapnem, na stopień klarowania ścieków surowych oraz na efektywność usuwania związków organicznych, obecnych w ściekach. W przypadku ścieków surowych, zawierających 87 g Mg m⁻³ koagulowanych wapnem Rebhun uzyskał obniżenie stężenia ogólnego węgla organicznego z około 150 do około 60 g m⁻³ [31].

Również badania innych autorów wykazały zależność pomiędzy stopniem klarowania ścieków a ilością CaCO₃ i Mg(OH)₂, wytrączanych w procesie koagulacji wapnem. Dobre klarowanie ścieków o wysokiej twardości i zasadowości otrzymano już przy pH 9,5, co można tłumaczyć wystarczająco dużą gęstością cząstek CaCO₃. Klarowanie ścieków o niskiej twardości i zasadowości przebiegało dopiero przy pH >11,0, co tłumaczy się flokulującym wpływem Mg(OH)₂ [32]. Zaobserwowano także wpływ ortofosforanów na poprawę stopnia klarowania ścieków, co zilustrowano na rysunku 3.



Rys. 3 Wpływ składu ścieków na stopień klarowania w zależności od pH. 1 — ścieki o niskiej zasadowości i twardości oraz średniej zawartości ortofosforanów; 2 — ścieki o wysokiej zasadowości i twardości oraz średniej zawartości ortofosforanów lub umiarkowanej zasadowości i twardości lecz o wysokiej zawartości ortofosforanów [32]

W oczyszczaniu ścieków przemysłowych wapno znalazło szerokie zastosowanie, zwłaszcza do neutralizacji ścieków kwaśnych z różnych gałęzi przemysłu [33]. Obok wapna, do zobojętnienia ścieków kwaśnych można stosować

także złoża magnezytowe, które w przeciwnieństwie do niego dają mniej osadów. Zużycie tlenku magnezowego zależy głównie od stężenia kwasów w ściekach [34].

Dodatkowym efektem koagulacji ścieków wapnem oraz neutralizacji ścieków kwaśnych za pomocą wapna lub magnezytu, jest całkowite lub częściowe usunięcie z nich metali ciężkich. Koagulacja surowych ścieków miejskich wapnem w ilości około 400 g CaO m⁻³ powodowała usunięcie chromu i miedzi w 100%, żelaza w 97% i cynku w 94% [20]. Neutralizacja ścieków kwaśnych wapnem do pH 8,5 zapewniała jednocześnie znaczny stopień usuwania jonów Fe³⁺, Cr³⁺ i Cu²⁺, przy czym stężenia jonów Ni²⁺, Fe²⁺ i Cd²⁺ były jeszcze nadal wysokie, w granicach 5–10 g m⁻³ [34].

Siarczan magnezowy strącany do Mg(OH)₂ za pomocą wapna znalazł zastosowanie do oczyszczania silnie stężonych ścieków barwnych z przemysłu celulozowo-papierniczego. Do koagulacji ścieków o barwie 16 kg Pt m⁻³ wymagana dawka wapna, zapewniająca 90% obniżenie barwy wynosiła 20 kg CaO m⁻³. Dodatek jonów magnezowych w ilości 300 g Mg m⁻³ w postaci MgSO₄ powodował dziesięciokrotne obniżenie dawki wapna [35]. Siarczan magnezowy znalazł także zastosowanie do oczyszczania ścieków z zawartością emulsji. Niewielkie dawki MgSO₄ pozwalały na destabilizację emulsji i wydzielenie frakcji olejowej [36].

Właściwości chlorku magnezowego w środowisku silnie alkalicznym wykorzystywane są na szeroką skalę do oczyszczania ścieków o wysokiej barwie z przemysłu włókienniczego [37] oraz do oczyszczania ścieków, powstających w procesie polimeryzacji styrolu [38].

Odkwaszanie i dekarbonizacja wody

Zastosowanie wapna w odkwaszaniu wody sprządza się do wiązania nadmiaru agresywnego dwutlenku węgla, obecnego w wodach podziemnych, a także w wodach powierzchniowych, koagulowanych hydrolizującymi solami glinu lub żelaza [39, 40]. Podczas procesu odkwaszania, wapno dodane do wody wiąże dwutlenek węgla do wodorowęglanu wapniowego. Metoda odkwaszania wody wapnem znalazła zastosowanie głównie w dużych zakładach wodociągowych. W małych zakładach można stosować do odkwaszania wód podziemnych złoża filtracyjne z masy dofiltr (dolomit częściowo zdekarbonizowany) lub grysiku marmurowego. Autor przeprowadził badania nad zastosowaniem dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego do korekty pH wody powierzchniowej, po koagulacji siarczanem glinowym. Wykazano, że dolomit rozłożony na tlenki wapnia i magnezu, a następnie uwodniony, był efektywnym środkiem do wiązania agresywnego dwutlenku węgla w wodzie, a jednocześnie wpływał na wzrost stopnia usuwania barwy i związków organicznych z wody, co można przypisać właściwościom Mg(OH)₂ [41].

Wapno obok odkwaszania odgrywa istotną rolę w procesach dekarbonizacji wody. Dekarbonizacja za pomocą wapna polega na obniżeniu

twardości węglanowej wody przez wytrącenie twardości wapniowej w postaci osadu węglanu wapniowego. Efektywność przebiegu tego procesu zależy w znacznym stopniu od temperatury wody. Wodorotlenek wapniowy dodany do wody reaguje najpierw z dwutlenkiem węgla, a następnie z wodorowęglanem wapniowym, tworząc osad węglanu wapniowego. Nadmiar wapna powoduje wytrącanie wodorotlenku magnezowego na skutek reakcji Ca(OH)₂ z twardością magnezową wody.

Maksymalny stopień wytrącania węglanu wapniowego uzyskuje się, gdy w roztworze są obecne tylko jony węglanowe w ilości zależnej od rozpuszczalności CaCO₃ w danych warunkach [42].

Osady po dekarbonizacji wody, zawierające głównie CaCO₃ mogą być po mechanicznym odwodnieniu i rekalcynacji recyrkulowane jako wapno wysokiej jakości [43].

Metoda dekarbonizacji wapnem, w przypadku zanieczyszczonych wód powierzchniowych, pozwala oprócz obniżenia twardości także na wysoki stopień usuwania mętności i związków organicznych z wody [44].

Procesy towarzyszące oczyszczaniu wody i ścieków w środowisku alkalicznym

Usuwanie metali

Oczyszczanie wody w środowisku alkalicznym oprócz jej sklarowania i odbarwienia pozwala na usunięcie części związków organicznych, a także umożliwia usunięcie związków żelaza i manganu. Związki żelaza występują w wodach naturalnych w postaci rozpuszczonej, jako sole dwuwartościowe lub też w postaci barwnych kompleksów, najczęściej humusanów. Hydroliza i utlenienie związków żelaza tlenem atmosferycznym możliwe jest już powyżej pH 6,8, natomiast mangan utlenia się dopiero w środowisku alkalicznym. Dane te dają podstawę do stwierdzenia, że w procesie koagulacji w środowisku alkalicznym zostaną usunięte związki żelaza i manganu obecne w wodzie zarówno w postaci soli rozpuszczonych jak i w postaci kompleksów.

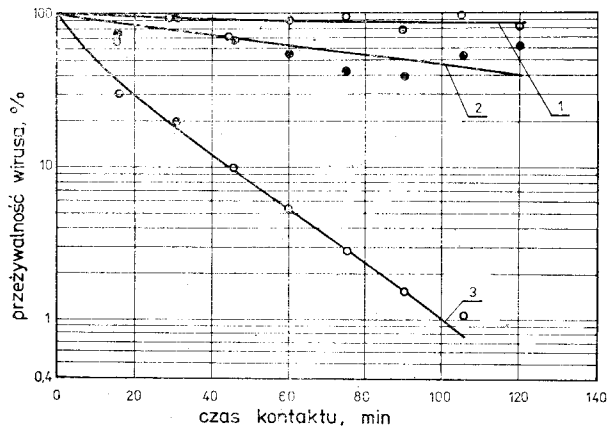
Oprócz żelaza i manganu również pozostałe metale obecne w wodach i ściekach usuwane są skutecznie w procesie koagulacji wapnem. Badania nad wpływem pH na stopień usuwania metali wykazały, że przy pH powyżej 11,0 następuje praktycznie całkowite wytrącenie większości z nich [45, 46]. W tabeli 3 podano efektywność usuwania niektórych metali w procesie koagulacji.

Dezaktywacja wirusów i bakterii

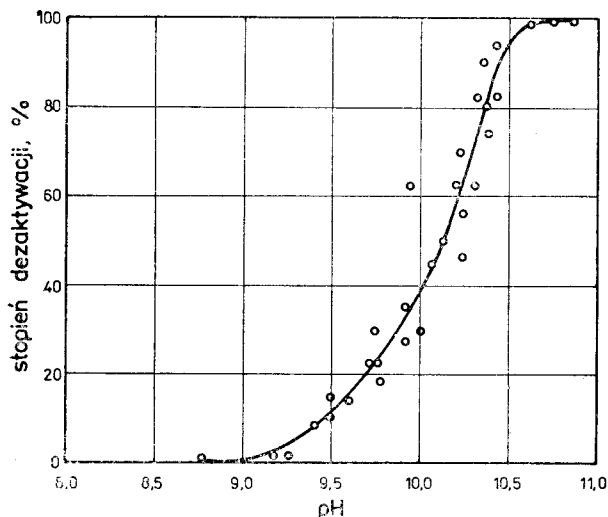
Koagulacja wraz z flokulacją jest efektywną metodą dezaktywacji i usuwania bakterii oraz wirusów z wody i ścieków. Najwyższy stopień dezynfekcji wody i ścieków, a także osadów występuje, gdy koagulacja i flokulacja zachodzą w środowisku alkalicznym [47–55], co obrazują rysunki 4 i 5.

Tabela 3
EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA METALI W PROCESIE KOAGULACJI [45]

Metal	Stopień usuwania metalu, %	
	Koagulacja wapnem przy pH 10,0	Koagulacja wapnem przy pH 11,5
Mn	95,3	99,3
Ni	99,2	99,8
Zn	88,8	88,3
Cu	96,6	93,0
Cd	99,1	99,7
Ba	99,5	81,5
Pb	99,4	99,6
Cr 3+	99,7	99,6
6+	98,3	98,5
As	81,7	84,6
Hg	—	89,2



Rys. 4 Wpływ pH na przeżywalność wirusa Polio w ściekach biologicznie oczyszczonych koagulowanych wapnem w ilości 500 g $\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ m}^{-3}$ w temperaturze 298 K. 1 — pH=10,1; 2 — pH=10,8; 3 — pH=11,1 [47]



Rys. 5 Wpływ pH wody na dezaktywację bakteriofaga T 2 [54]

Podwyższenie pH wody wapnem do 11,0—11,5 powodowało praktycznie 100% dezaktywację bakterii z grupy *E.coli*, *S.typhosa* i *S.montivideo* po 4-godzinnym czasie kontaktu w temperaturze 288 K [48]. Stopień usuwania wirusów z wody w podobnych warunkach wynosił 98,0—99,9% [49].

Stwierdzono wyraźną zdolność wodorotlenku magnezowego do dezaktywacji wirusów. Wytrącenie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w wodzie o twardości magnezowej 300 g $\text{CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ ługiem sodowym umożliwiło dezaktywację wirusa Polio w 99,88% [50].

Dezaktywacja osadów wstępnych wapnem przy pH 11,5 praktycznie eliminowała obecność bakterii *E.coli* typu fekalnego oraz bakterii *Streptococcus faecalis* [51].

Wpływ wodorotlenku magnezowego na dezaktywację bakterii i wirusów może być spowodowany wzajemną neutralizacją ładunków, co ułatwia ich aglomerację na cząstkach $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ponadto dezaktywacja wirusów w wodzie o odczynie alkalicznym może się łączyć z denaturacją białka, co spowoduje nie tylko aglomeracyjne usuwanie wirusów, ale także całkowite zniszczenie ich struktury.

Obniżanie pH wody

Woda i ścieki oczyszczone w środowisku alkalicznym wymagają obniżenia pH do ściśle określonych wartości. Obowiązujące przepisy sanitarne określają pH wody do picia i na potrzeby gospodarstwa w granicach 6,5—8,5 [56]. W związku z tym pH wody po koagulacji w środowisku alkalicznym musi być obniżone do wartości zapewniającej stan równowagi węglanowej wody. Wartości pH wody będącej w stanie równowagi ze stałym węglanem wapniowym przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4
WARTOŚCI pH WODY W STANIE RÓWNOWAGI ZE STAŁYM CaCO_3 W ZALEŻNOŚCI OD ZASADOWOŚCI WODY (WG STROHECKERA)

Zasadowość ogólna wody g $\text{CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$	pH wody w stanie równowagi
30	9,15
40	8,90
50	8,70
60	8,55
70	8,41
80	8,30
90	8,19
100	8,10
120	7,94
140	7,81
160	7,69
180	7,59
200	7,50
220	7,42
240	7,34
260	7,27
280	7,21
300	7,15

Do obniżenia pH wody lub ścieków najczęściej stosuje się rekarbonizację dwutlenkiem węgla. Zużycie dwutlenku węgla w tym procesie zależy od pH wody, któremu odpowiada określone stężenie jonów wodorotlenowych i węglanowych w wodzie. W procesie rekarbonizacji, wraz z obniżeniem pH zachodzą reakcje przeprowadzania jonów wodorotlenowych i węglanowych do jonów wodorowęglanowych.

Rekarbonizacja może przebiegać jako jedno- lub dwustopniowa, zależnie od pH wody. W pierwszym przypadku całkowita ilość jonów OH^- i CO_3^{2-} przechodzi w jony HCO_3^-

i twardość węglanowa wody nie ulega zmianie. W przypadku drugim, zwłaszcza dla wód o $\text{pH} > 11,0$ stosuje się sedymentację wytrącanego CaCO_3 pomiędzy pierwszym i drugim stopniem rekarbonizacji, obniżając jednocześnie twardość węglanową wody [27]. Pierwszy stopień rekarbonizacji dwustopniowej polega na obniżeniu pH wody do wartości 9,3, która odpowiada minimalnej rozpuszczalności węglanu wapniowego [57]. Po oddzieleniu osadu CaCO_3 , w drugim stopniu rekarbonizacji obniża się pH wody do wartości, odpowiadającej stanowi równowagi węglanowej.

W przypadku ścieków miejskich koagulowanych wapnem, rekarbonizacja do pH 9,3 pozwala na wytrącanie dobrze sedymentującego osadu, zawierającego głównie CaCO_3 , który dodatkowo adsorbują fosforany ze ścieków [27]. W badaniach autora nad dwustopniową rekarbonizacją ścieków przemysłowych, w zakresie od pH 11,6 do pH 9,5 uzyskano obniżenie zasadowości ścieków z wartości początkowej 350, do poniżej 50 g $\text{CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ [58].

Rekarbonizacja jednostopniowa jest zalecana dla wody lub ścieków o pH 10,5 ze względu na nieznaczną ilość wytrącanego CaCO_3 , natomiast już w przypadku pH 11,5 konieczna jest rekarbonizacja dwustopniowa [27, 57].

Do obniżania pH wody można także stosować powietrze atmosferyczne. Badania autora wykazały, że rekarbonizacja ścieków alkalicznych powietrzem umożliwia obniżenie pH z wartości początkowej 11,3–12,1, do około 7,8, w czasie zależnym od zasadowości początkowej ścieków. Osad węglanu wapniowego, wytrączony w tym procesie nie ulegał rozpuszczaniu i sedymentował lepiej niż CaCO_3 , wytrączony czystym dwutlenkiem węgla [59].

Rekarbonizacja wody po koagulacji w środowisku alkalicznym powinna być prowadzona w sposób umożliwiający całkowitą stabilność wody, tj. po obniżeniu pH woda nie powinna rozpuszczać, ani też wytrącać węglanu wapniowego.

Zagospodarowanie osadów pokoagulacyjnych

Osady powstające w procesach oczyszczania wody i ścieków zajmują znaczną objętość oraz zawierają duży ładunek zanieczyszczeń mineralnych i organicznych. Procesy przeróbki i zagospodarowania tych osadów prowadzone są głównie w celu zmniejszenia ich objętości, stabilizacji składu oraz ewentualnego wykorzystania.

Osady powstające w procesie oczyszczania wody w środowisku alkalicznym składają się głównie z węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego oraz naturalnych składników usuniętych z wody.

Na zdolność do odwadniania osadów pokoagulacyjnych wpływa głównie obecność węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego. Cząstki osadu CaCO_3 mają budowę krystaliczną w przeciwieństwie do bezpostaciowego osadu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Osady, w których przeważa węgiel wapniowy mają niższe uwodnienie w po-

równaniu do tak zwanych osadów glinowych i są bardziej podatne na mechaniczne odwadnianie.

Pomimo, że hydrofilowy charakter wodorotlenku magnezowego wpływa na wzrost uwodnienia osadów, nie stwierdzono istotnego wpływu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na ich właściwości filtracyjne [13, 14].

O podatności osadów na odwadnianie mechaniczne na filtrach próżniowych decyduje współczynnik oporu właściwego. Przyjmuje się, że osady o oporze właściwym mniejszym od $10 \cdot 10^7 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1}$ filtrują się dobrze, natomiast osady trudno filtrowalne mają opór właściwy wyższy od $50 \cdot 10^7 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1}$ [14]. W tabeli 5 podano wartości oporu właściwego wybranych osadów powstających w procesach oczyszczania wody, natomiast w tabeli 6 skuteczność ich odwadniania.

Tabela 5
WARTOŚCI OPORU WŁAŚCIWEGO WYBRANYCH OSADÓW [14]

Rodzaj osadu	Pochodzenie osadu	Opór właściwy osadu $\text{s}^2 \text{ g}^{-1}$
po koagulacji wapnem i solami żelaza	Jefferson City	$2,15 \cdot 10^7$
po zmiękczeniu wody o wysokiej tward. magn.	Kansas City	$5,45 \cdot 10^7$
po koagulacji wapnem	Boonville	$5,98 \cdot 10^7$
po zmiękczeniu wody	Kansas City	$11,57 \cdot 10^7$
po koagulacji polielektrolitem kationowym	St. Joseph	$80,10 \cdot 10^7$
po koagulacji solami żelaza	St. Louis Co.	$145,50 \cdot 10^7$
po koagulacji siarczanem glinowym	Moberly	$164,30 \cdot 10^7$

Tabela 6
ODWADNIANIE WYBRANYCH OSADÓW Z PROCESÓW OCZYSZCZANIA WODY [60]

Rodzaj osadu	Uwodnienie, %			
	Zagęszczenie grawitacyjne	Odwadnianie na poletkach	Odwadnianie na równiach	Odwadnianie na filtrach próżniowych
pokoagulacyjny zawierający $\text{Al}(\text{OH})_3$	93,2	85,9	89,5	70,5
pokoagulacyjny zawierający $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CaCO}_3$	85,6	78,5	74,4	60,0
po zmiękczeniu wody zawierający CaCO_3	63,2	52,5	55,7	41,1

W celu zwiększenia zdolności do odwadniania osadów zawierających $\text{Mg}(\text{OH})_2$ można stosować rekarbonizację dwutlenkiem węgla, w wyniku której osad wodorotlenku magnezowego rozpuszcza się do wodorowęglanu magnezowego. Reakcja ta jest selektywna i umożliwia szybkie rozpuszczanie ponad 96% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w osadzie [61]. Black stosował rekarbonizację osadów powstających w procesie koagulacji węglanem magnezowym do odzysku $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ i recyrkulacji jako koagulantu [8–11]. Osad po rozpuszczeniu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i oddzieleniu usuniętych z wody zanieczyszczeń może być poddawany filtracji próżniowej oraz rekalcynacji i stanowić źródło wapna o wysokiej jakości.

Przeróbka osadów pokoagulacyjnych łącznie z odzyskiem zawartych w nich substancji będzie prawdopodobnie opłacalna wyłącznie w dużych zakładach wodociągowych. W związku z tym bardziej celowe wydaje się rolnicze wykorzystanie tych osadów jako nawozów wapniowo-magnezowych do nawożenia gleb kwaśnych lub ubogich w magnez [62].

Aspekt zdrowotny stosowania związków wapnia i magnezu w oczyszczaniu wody

Stężenia związków wapnia i magnezu w wodzie do picia nie są normowane w Polsce, a ograniczenie ich zawartości wynika z dopuszczalnej twardości wody równej $500 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ [56]. Według zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia zawartość magnezu w wodzie do picia nie powinna być niższa niż 30 i nie przekraczać 155 g Mg m^{-3} [39].

Ponieważ magnez jest jednym z najważniejszych biopierwiastków i służy do aktywacji ponad 200 enzymów, dlatego też jego obecność w wodzie do picia jest niezbędna dla prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego. Dzielne zapotrzebowanie jonu magnezowego wynosi około 10 mg na jeden kilogram masy ciała [63]. Badania Aleksandrowicza udowodniły niezbicie, że niedobór magnezu w organizmie jest przyczyną wielu groźnych chorób cywilizacyjnych. Brak magnezu wywołuje skłonności do zawałów, nowotworów, chorób metabolicznych i psychicznych. Gwałtowne obniżanie poziomu magnezu w organizmie człowieka powoduje alkohol. Ponadto z uwagi na niewłaściwe nawożenie gleb stwierdzono niedobór w ich strukturze mineralnej magnezu, co powoduje choroby roślin (chloroza) oraz białaczki zwierząt hodowlanych [63].

W związku z powyższym Aleksandrowicz proponuje uzupełnianie niedoboru magnezu w ustroju człowieka za pomocą dolomitu, minerału powszechnie występującego w kraju.

W świetle powyższych danych można stwierdzić, że stosowanie wapnia i soli magnezowych w procesie oczyszczania wody nie budzi zastrzeżeń sanitarno-higienicznych, a wykorzystanie osadów pokoagulacyjnych, jako nawozów wapniowo-magnezowych wydaje się być najbardziej celowe.

Wnioski

Przeprowadzona analiza wyników badań nad możliwością oczyszczania wody i ścieków w środowisku alkalicznym daje podstawę do następujących uogólnień:

1. Koagulacja w środowisku alkalicznym jest efektywną metodą usuwania niektórych składników obecnych w wodach i ściekach.
2. Oczyszczanie w środowisku alkalicznym polega na korzystnym połączeniu procesów dekarbonizacji, koagulacji i adsorpcji składników wody lub ścieków.

3. Do opisu i interpretacji zjawisk, towarzyszących oczyszczaniu wody i ścieków w środowisku alkalicznym można stosować termin „koagulacja-adsorpcja”.

4. Usuwanie związków organicznych w tym procesie zachodzi na skutek ich adsorpcji na cząstkach węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego.

5. Oczyszczanie wody w środowisku alkalicznym może wyeliminować konieczność wstępnego chlorowania oraz zapewnia usunięcie żelaza i manganu. Woda po koagulacji i rekarbonizacji dwutlenkiem węgla do pH stanu równowagi jest stabilna i nie wykazuje własności korozyjnych.

6. Osady pokoagulacyjne charakteryzują się znacznie mniejszą objętością jednostkową i uwodnieniem oraz większą zdolnością do odwadniania w porównaniu do tzw. osadów glinowych. Możliwe i celowe jest ich wykorzystanie do nawożenia gleb kwaśnych i ubogich w magnez.

LITERATURA

1. W. A. KLIACZKO, A. A. KASTALSKI: Oczyszczanie wody dla promysłowego wodossabżenijskogo. Strojizdat, Moskwa 1950.
2. A. P. BLACK: Split-Treatment Water Softening at Dayton. J. Am. Wat. Wks. Ass., 58(1966)97-107.
3. T. E. LARSON, R. W. LANE, C. H. NEFF: Stabilization of Magnesium Hydroxide in the Solids-Contact Process. J. Am. Wat. Wks. Ass., 51(1959) 1551-1559.
4. M. POURBAIX: Wykłady z korozji elektrochemicznej. PWN, Warszawa 1978.
5. A. P. BLACK, R. F. CHRISTMAN: Electroforetic Studies of Sludge Particles Produced in Lime-Soda Softening. J. Am. Wat. Wks. Ass., 53(1961) 737-747.
6. Y. FOLKMAN, A. M. WACHS: Removal of Algae from Stabilization Pond Effluents by Lime Treatment. Water Res., 7(1973)419-435.
7. R. FRICKE, R. SCHNABEL, K. BECK: Oberfläche und Wärmeinhalt beim Kristallisierten Magnesiumhydroxyd. Ztschr. Elektrochem., 42 (1936) 881-889.
8. A. P. BLACK, C. G. THOMPSON: Magnesium Carbonate, A Recycled Coagulant for Water Treatment. EPA Grant Project (1971)12120 ESW.
9. J. E. SINGLEY, A. P. BLACK: Water Quality and Treatment: Past, Present and Future. J. Am. Wat. Wks. Ass., 64(1972)6-11.
10. C. G. THOMPSON, J. E. SINGLEY, A. P. BLACK: Magnesium Carbonate — a Recycled Coagulant. J. Am. Wat. Wks. Ass., 64(1972)11-20.
11. C. G. THOMPSON, J. E. SINGLEY, A. P. BLACK: Magnesium Carbonate — a Recycled Coagulant. J. Am. Wat. Wks. Ass., 64(1972)93-100.
12. J. F. JUDKINS, R. H. WYNNE Jr.: Crystal-Seed Conditioning of Lime-Softening Sludge. J. Am. Wat. Wks. Ass., 64(1972)306-309.
13. M. C. MULBARGER, E. GROSSMAN III, R. B. DEAN, O. L. GRANT: Lime Clarification, Recovery, Reuse, and Sludge Dewatering Characteristics. J. Wat. Poll. Contr. Fed., 41(1969)2070-2085.
14. R. J. CALKINS, J. T. NOVAK: Characterization of Chemical Sludges. J. Am. Wat. Wks. Ass., 65 (1973)423-428.

15. B. A. TOCZYŁOWSKA: Badania nad efektywnością wybranych nowych środków stosowanych w procesie koagulacji zanieczyszczeń w wodzie. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1978.
16. B. DZIĘGIELEWSKI, A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Wykorzystanie wodorotlenku magnezowego w koagulacji wody i ścieków. *Gaz Woda*, LIV (1980)186—189.
17. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Water Treatment by Coagulation-Adsorption with Dolomite. *Studies in Environmental Science* 23, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, (1984)205—213.
18. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Modelling of the Coagulation-Adsorption Process in Treatment Systems. *Wat.Sci.Tech.*, 17(1984)1113—1120.
19. A. L. KOWAL, B. DZIĘGIELEWSKI, A. M. DZIUBEK: Efektywność wybranych metod oczyszczania wód dołowych z KWB Turów II. Materiały z Sesji Naukowej PAN, Turoszów (1977)157—163.
20. M. MENNELL, D. T. MERRILL, R. M. JORDEN: Treatment of Primary Effluent by Lime Precipitation and Dissolved Air Flotation. *J.Wat.Poll. Contr.Fed.*, 46(1974)2471—2485.
21. R. BERNHOFF: Die Rolle von Kalk und Dolomit bei der Reinigung Häuslicher Abwässer. *Abwassertechnik*, 4(1975)18—24.
22. P. V. CAVAGNARO, S. WORK, E. R. BENNETT, K. D. LINSTEDT: Enhancement of Phosphorus Removal through Iron Coagulation Following Lime Precipitation. *J.Wat.Poll.Contr.Fed.*, 50(1978)95—100.
23. D. JENKINS, J. F. FERGUSON, A. B. MENAR: Chemical Processes for Phosphate Removal. *Water Res.*, 5(1971)369—388.
24. A. L. KOWAL, B. DZIĘGIELEWSKI, A. M. DZIUBEK: Wpływ wodorotlenku magnezowego na efektywność oczyszczania ścieków metodą koagulacji wapnem. Materiały z II Międzynarodowej Sesji Naukowej „Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków”, Kraków (1978)519—536.
25. D. T. MERRILL, R. M. JORDEN: Lime-Induced Reactions in Municipal Wastewaters. *J.Wat.Poll. Contr.Fed.*, 47(1975)2783—2808.
26. T. J. TOFFLEMIRE, L. J. HETLING: Treatment of a Combined Wastewater by the Low-Lime Process. *J.Wat.Poll.Contr.Fed.*, 45(1973)210—220.
27. D. S. PARKER, E. de la FUENTE, L. O. BRITT, M. L. SPEALMAN, R. J. STENQUIST, F. J. ZADICK: Lime Use in Wastewater Treatment: Design and Cost Data. EPA Report (1975)600/2-75-038.
28. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Effect of Magnesium Hydroxide on Chemical Treatment of Secondary Effluent under Alkaline Conditions. *Water Reuse Symposium III*, San Diego 1984.
29. A. L. KOWAL, D. KRAŚNIEWSKA, A. M. DZIUBEK: Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych w procesach odnowy wody. Materiały z Konferencji „Mikrozanieczyszczenia wody”, Wrocław (1978)28—32.
30. N. NARKIS, M. REBHUN, R. OFFER: Ferric Chloride or Lime for Chemical Treatment. *Wat. Sew.Wks.*, 122(1975)43—46.
31. J. LEENTVAAR, M. REBHUN: Effect of Magnesium and Calcium Precipitation on Coagulation-Flocculation with Lime. *Water Res.*, 16(1982)655—662.
32. G. R. MINTON, D. A. CARLSON: Primary Sludges Produced by the Addition of Lime to Rew Waste Water. *Water Res.*, 7(1973)1821—1847.
33. B. KOZIOROWSKI: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. WNT, Warszawa 1975.
34. F. MEINCK, H. STOFF, H. KOHLSCHÜTTER: Ścieki przemysłowe. Arkady, Warszawa 1975.
35. W. K. OLDHAM, R. J. RUSCH: Color Removal in Kraft Mill Wastewaters with Magnesium. *J.Wat.Poll.Contr.Fed.*, 50(1978)40—45.
36. A. CHOJNACKI: Badania nad usuwaniem ze ścieków olejów zemułgowanych. Materiały z I Międzynarodowej Sesji Naukowej „Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków”, Kraków (1975)201—216.
37. J. NOSEK, J. KŘEPELKA: Čišeni textilních odpadních vod chlóřidem hořečnatým. *Vodní Hosp.*, (1959)556—557.
38. L. I. SZMIDT: Oczyszczanie stocznych wód suspenzjonych polistirołow ot kolloidnych czastic. *Zurnal Prikladnoj Chimii*, XLVI(1973)1763—1766.
39. A. L. KOWAL: Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
40. M. A. McCLANAHAN, K. H. MANCY: Effect of pH on Quantity of Calcium Carbonate Film Deposited from Moderately Hard and Hard Water. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 66(1974)49—53.
41. A. L. KOWAL, B. DZIĘGIELEWSKI, A. M. DZIUBEK: Zastosowanie całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu do odkwaszania wody w zakładach wodociagowych. Materiały z VI Konferencji „Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi”, Poznań (1978)183—189.
42. P. M. SCHIERHOLZ, J. D. STEVENS, J. L. CLEASBY: Optimum Calcium Removal in Lime Softening. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 68(1976)112—116.
43. M. A. BURRIS, K. W. COSENS, D. M. MAIR: Softening and Coagulation Sludge-Disposal Studies for a Surface Water Supply. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 68(1976)247—257.
44. F. O. WOOD: Selecting a Softening Process. *J.Am. Wat.Wks.Ass.*, 64(1972)820—824.
45. T. MARUYAMA, S. HANNAH, J. M. COHEN: Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes. *J. Wat. Poll.Contr.Fed.*, 47(1975)962—975.
46. M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: Występowanie toksyczności i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych. *Prace naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow.* PWr nr 38, seria: Monografie Nr 13, Wrocław 1978.
47. G. BERG, R. B. DEAN, D. R. DAHLING: Removal of Poliovirus 1 from Secondary Effluents by Lime Flocculation and Rapid Sand Filtration. *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 60(1968)193—197.
48. M. L. RIEHL, H. H. WEISER, B. T. RHEINS: Effect of Lime-Treated Water upon Survival of Bacteria. *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 44(1952)466—470.
49. M. CHAUDHURI, R. S. ENGELBRECHT: Removal of Viruses from Water by Chemical Coagulation and Flocculation. *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 62(1970)563—567.
50. D. F. WENTWORTH, R. T. THORUP, O. J. SPROUL: Poliovirus Inactivation in Water-Softening Precipitation Processes. *J.Am.Wat.Wks. Ass.*, 60(1968)939—946.
51. J. B. FARREL, J. E. SMITH, S. W. HATHAWAY, R. B. DEAN: Lime Stabilization of Primary Sludges. *J.Wat.Poll.Contr.Fed.*, 46(1974)113—122.
52. O. J. SPROUL: Virus Inactivation by Water Treatment. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 64(1972)31—35.
53. W. O. K. GRABOW, N. A. GRABOW, J. S. BURGER: The Bactericidal Effect of Lime Flocculation Flotation as a Primary Unit Process in a Multiple System for the Advanced Purification of Sewage Works Effluent. *Water Res.*, 3(1969)943—953.
54. S. E. THAYER, O. J. SPROUL: Virus Inactivation in Water-Softening Precipitation Processes. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 58(1966)1063—1074.
55. D. W. YORK, W. A. DREWRY, Virus Removal by Chemical Coagulation. *J. Am. Wat. Wks. Ass.*, 66(1974)711—716.
56. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31.05.77 w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarce. *Dziennik Ustaw PRL* nr 18 z dnia 15.06.77.
57. R. L. CULP, G. M. WESNER, G. L. CULP: Handbook of Advanced Wastewater Treatment. Van Nostrand Reinhold Co., Naw York 1978.

58. B. DZIĘGIELEWSKI, A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Treatment of Wastewater from Hydraulic Transport of Ash in Power Plants. Physicochemical Methods for Water and Wastewater Treatment, Pergamon Press, Oxford and New York (1980)283—288.
59. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Treatment of Alkaline Wastewater from Lignite-Fired Power Plants. Wat.Sci.Tech., 15(1983)155—162.
60. J. T. NOVAK, D. C. CALKINS: Sludge Dewatering and Its Physical Properties. J.Am.Wat.Wks. Ass., 67(1975)42—45.
61. F. A. EIDSNESS, A. P. BLACK: Carbonation of Water Softening Plant Sludge. J.Am.Wat.Wks. Ass., 49(1957) 1343—1351.
62. R. CZUBA, Z. JAŚKOWSKI: Nawożenie magnezem. PWRiL, Warszawa 1975.
63. J. ALEKSANDROWICZ: Wiedza stwarza nadzieję. WP, Warszawa 1975.