

Andrzej M. Dziubek

## ZASTOSOWANIE KOAGULANTU DOLOMITOWEGO DO OCZYSZCZANIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH

*Artykuł ten, omawiający efekty oczyszczania wody koagulantem dolomitowym, stanowi trzecią część obszernego opracowania, poświęconego zagadnieniu stosowania dolomitu w procesie oczyszczania wód powierzchniowych. W części pierwszej podano charakterystykę ogólną krajowych dolomitów, natomiast część druga zawiera wyniki badań nad otrzymywaniem koagulantu dolomitowego oraz jego zastosowaniem do usuwania domieszek roztworów modelowych.*

Koagulacja w systemach oczyszczania wody jest podstawowym procesem jednostkowym, stosowanym do jej klarowania i odbarwienia, a także umożliwia częściowe usunięcie rozpuszczonych związków organicznych z wody. Efektywność oczyszczania wody metodą koagulacji zależy przede wszystkim od rodzaju koagulantu, składu fizyczno-chemicznego oczyszczanej wody, a także od warunków prowadzenia procesu koagulacji.

Bardzo dobre efekty oczyszczania wody daje prowadzenie procesu koagulacji w środowisku alkalicznym, z użyciem wapna oraz soli magnezowych jako koagulantów [1, 2]. Także oczyszczanie ścieków oraz odnowa wody w środowisku alkalicznym z zastosowaniem wapna, zapewnia wysoki stopień usunięcia substancji organicznych oraz związków biogenych [3—5].

Zalety oczyszczania wody i ścieków w środowisku alkalicznym potwierdziło zastosowanie dolomitu jako źródła wapna i wodorotlenku magnezowego, będącego w tym procesie jednocześnie koagulantem i sorbentem zanieczyszczeń [5—7]. Pozytywne wyniki badań nad zastosowaniem koagulantu dolomitowego do usuwania domieszek roztworów modelowych [8], dały podstawę do przeprowadzenia badań nad zastosowaniem tego koagulantu do oczyszczania naturalnych wód powierzchniowych.

### Metodyka badań

Przeprowadzone badania miały na celu określenie skuteczności usuwania składników wód powierzchniowych w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym oraz analizę i ocenę zjawisk, zachodzących podczas koagulacji w środowisku alkalicznym. W oparciu o dotychczasowe badania [8, 9], do koagulacji składników wód powierzchniowych zastosowano następujące dwa rodzaje koagulantu:

(A) — koagulant dolomitowy, przygotowany przez termiczną dekarbonizację minerału ze

złoża Rędziny w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin, uwodniony następnie przy proporcji wody do dolomitu 2:1,

(B) — koagulant dolomitowy przygotowany jak wyżej, lecz dodatkowo peptyzowany chlorkiem magnezowym w ilości 5% wagowych w stosunku do suchej masy dolomitu przez okres jednej doby.

Oba koagulanty dolomitowe stosowano w postaci 2% suspensji, w dwóch etapach.

**Koagulacja w układzie nieprzepływowym.** W pierwszym etapie przeprowadzono badania procesu koagulacji metodą testu naczyniowego, w którym stosowano: szybkie mieszanie ( $G=198 \text{ s}^{-1}$ ) w czasie 2 minut, wolne mieszanie ( $G=20 \text{ s}^{-1}$ ) w czasie 20 minut oraz 30 minutową sedymentację. W próbach po sedymentacji wykonywano podstawowe oznaczenia fizyczno-chemiczne zgodnie z Polskimi Normami [10], natomiast ogólny węgiel organiczny (OWO) oznaczano przy pomocy analizatora Beckman Analyzer TOC 915 A.

**Koagulacja w układzie przepływowym.** W drugim etapie przeprowadzono badania koagulacji domieszek wody w modelowym układzie przepływowym, złożonym z komory szybkiego mieszania, osadnika pionowego z komorą reakcji oraz filtru piaskowego. Do komory szybkiego mieszania, o czasie przetrzymania 3 minuty, doprowadzano w sposób ciągły wodę surową i koagulant. Z komory szybkiego mieszania woda z koagulantem przepływała do rury centralnej osadnika pionowego, w której następowała flokulacja. W strefie klarowania osadnika prędkość pionowa przepływu wody wynosiła  $2,5 \text{ mm s}^{-1}$ . Sklarowaną wodę rekarbonizowano gazowym dwutlenkiem węgla do  $\text{pH} = 8,2$  i następnie filtrowano z szybkością  $5 \text{ m h}^{-1}$  przez piaskowe złożo filtracyjne o następujących parametrach:  $d_{10}=0,5 \text{ mm}$ ,  $\text{WR}=1,6$ ,  $h_{zi}=1,0 \text{ m}$ . W próbach po koagulacji, rekarbonizacji i filtracji wykonywano oznaczenia fizyczno-chemiczne tak jak w pierwszym etapie, a ponadto oznaczono objętość jednostkową i uwodnienie osadu pokoagulacyjnego pobranego z osadnika.

SKŁAD FIZYCZNO-CHEMICZNY WODY Z NYSY KŁODZKIEJ

Wskaźnik	Jednostka	Wartości		
		min.	średnie	maks.
Mętność	g m <sup>-3</sup>	5	35	80
Barwa	g Pt m <sup>-3</sup>	5	15	35
pH	—	7,0	7,5	8,0
Zasadowość	g CaCO <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>	50	75	110
Tward. og.	°tw	5,2	6,7	8,7
Chlorki	g Cl <sup>-</sup> m <sup>-3</sup>	11	17	24
Amoniak	g N m <sup>-3</sup>	0,01	0,32	1,80
Azotyny	g N m <sup>-3</sup>	0,014	0,070	0,160
Azotany	g N m <sup>-3</sup>	0,2	2,4	4,0
Utlenialność	g O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup>	3,2	5,4	15,5
ChZT	g O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup>	7,3	9,3	21,2
Ciała rozp.	g m <sup>-3</sup>	178	240	344
Siarczany	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> m <sup>-3</sup>	32	45	62
Zawiesiny og.	g m <sup>-3</sup>	17	61	144
BZT <sub>5</sub>	g O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup>	0,6	4,5	7,4
OWO	g m <sup>-3</sup>	4,2	7,1	10,0
Ekstr. eter.	g m <sup>-3</sup>	4,1	4,9	5,8
Wapń	g Ca m <sup>-3</sup>	32,6	42,8	54,3
Magnez	g Mg m <sup>-3</sup>	2,1	3,0	4,7

Ocenę skuteczności koagulantu dolomitowego przeprowadzono w oparciu o stopień usuwania barwy i mętności oraz związków organicznych, mierzonych wartością uogólnionych wskaźników zanieczyszczeń, tj. ogólnego węgla organicznego (OWO) i utlenialności. Jako kryterium wyboru dawki optymalnej koagulantu przyjęto usunięcie mętności i barwy wody w próbach po sedymentacji do wartości odpowiednio 10 g m<sup>-3</sup> i 20 g Pt m<sup>-3</sup>. W testach naczyniowych stosowano wodę powierzchniową z Odry i Nysy Kłodzkiej, koagulowaną wymiennie koagulantami (A) i (B) oraz dla porównania siarczanem glinowym i wapnem.

Skład wody poddawanej koagulacji przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1  
SKŁAD FIZYKO-CHEMICZNY WODY Z ODRY

Wskaźnik	Jednostka	Wartości		
		min.	średnie	maks.
Mętność	g m <sup>-3</sup>	15	30	60
Barwa	g Pt m <sup>-3</sup>	20	35	45
pH	—	6,9	7,2	7,4
Zasadowość	g CaCO <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>	100	140	145
Tward. og.	°tw	11,2	12,3	14,8
Chlorki	g Cl <sup>-</sup> m <sup>-3</sup>	125	148	186
Amoniak	g N m <sup>-3</sup>	0,6	0,9	1,4
Azotyny	g N m <sup>-3</sup>	0,015	0,050	0,200
Azotany	g N m <sup>-3</sup>	0,1	2,0	3,9
Utlenialność	g O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup>	5,6	10,2	21,5
ChZT	g O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup>	6,4	12,2	19,6
Ciała rozp.	g m <sup>-3</sup>	528	723	924
Siarczany	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> m <sup>-3</sup>	125	130	162
Zawiesiny og.	g m <sup>-3</sup>	218	250	395
BZT <sub>5</sub>	g O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup>	4,2	6,7	12,6
OWO	g m <sup>-3</sup>	7,2	12,8	14,5
Ekstr. eter.	g m <sup>-3</sup>	6,2	8,4	13,1
Wapń	g Ca m <sup>-3</sup>	64,3	67,8	83,6
Magnez	g Mg m <sup>-3</sup>	9,4	12,0	13,3

### Koagulacja w układzie nieprzepływowym

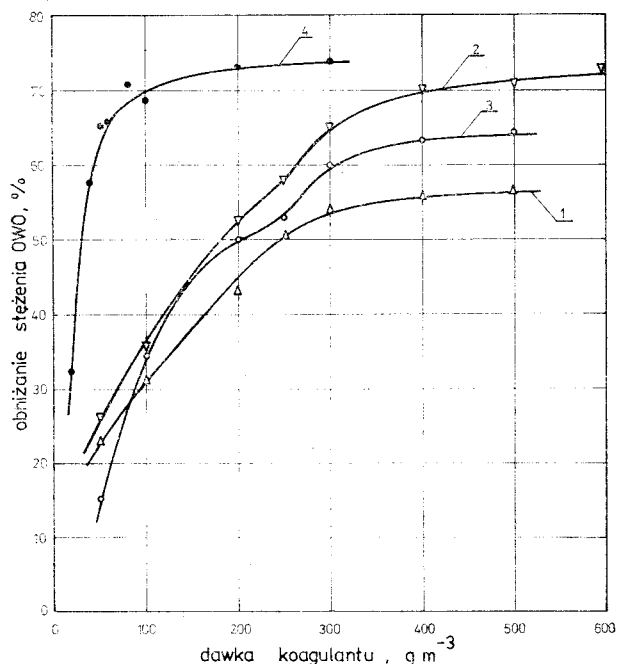
W badaniach procesu koagulacji domieszek wody w układzie nieprzepływowym wyznaczono dawki optymalne poszczególnych koagulantów. Dawka optymalna siarczanu glinowego, ze względu na stopień obniżania mętności i intensywności barwy wody z Odry, wynosiła 60–80 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O m<sup>-3</sup>. Dawki koagulantu w tym zakresie zapewniły pełne odbarwienie i sklarowanie wody, a także obniżenie stężenia OWO i utlenialności odpowiednio o 60 i 70%. Wyższe dawki tylko w nieznaczny sposób wpływały na dalsze obniżanie stężenia OWO i utlenialności wody. Optymalna dawka siarczanu glinowego w przypadku wody z Nysy Kłodzkiej, charakteryzującej się średnią mętnością i niską barwą, wynosiła ~40 g m<sup>-3</sup>. Ta ilość koagulantu usuwała mętność wody do 5 g m<sup>-3</sup>, barwę do 10 g Pt m<sup>-3</sup> i utlenialność o prawie 50%. W przypadku wody o niskiej mętności i prawie bezbarwnej, dawka optymalna siarczanu glinowego wynosiła 10 g m<sup>-3</sup>. Zapewniła ona obniżenie mętności do 3 g m<sup>-3</sup> i utlenialności o ponad 50%. Dawki wyższe od optymalnych poprawiły jedynie stopień obni-

żania utlenialności wody, średnio o około 10%.

Zarówno w koagulacji domieszek wody z Odry jak i Nysy Kłodzkiej, obserwowano typowy dla soli hydrolizujących stopniowy spadek pH i zasadowości wody po koagulacji.

Dawka optymalna wapna potrzebna do odbarwienia i sklarowania wody z Odry wynosiła 300 g CaO m<sup>-3</sup>. Jej wielkość podyktowana była przede wszystkim zasadowością, natomiast w mniejszym stopniu stężeniem domieszek wody. Dawka 100 g CaO m<sup>-3</sup>, potrzebna do obniżenia intensywności barwy do 20 g Pt m<sup>-3</sup>, powodowała jednocześnie usunięcie związków organicznych, oznaczonych jako OWO, średnio o 35% oraz jako utlenialność, średnio o 45%. Dawce tej towarzyszyło podniesienie pH do wartości 9,2–9,3, której odpowiadał wzrost mętności wody, spowodowany wytrącaniem CaCO<sub>3</sub>. Skuteczne klarowanie wody oraz dalszy wzrost stopnia usuwania związków organicznych wystąpił powyżej dawki 250g CaO m<sup>-3</sup>. Pełne sklarowanie i odbarwienie wody, a także osiągnięcie granicznego stopnia obniżenia OWO i utlenialności nastąpiło w zakresie dawek wapna 300–400 g CaO m<sup>-3</sup>. Tak wysokie dawki wapna potrzebne były dla podniesienia pH wody do 11,1 — 11,4, w którym następuje praktycznie całkowite wytrącanie obecnych w wodzie jonów magnezowych. Wytrącający się w tym zakresie pH wodorotlenek magnezowy przyspieszył flokulację zawiesin i klarowanie wody oraz zwiększał stopień usuwania związków organicznych. Dawka optymalna wapna 300 g CaO m<sup>-3</sup>, oprócz usunięcia barwy i mętności wody z Odry powodowała obniżenie stężenia OWO i utlenialności średnio o 60% oraz prawie dwukrotny wzrost zasadowości w stosunku do wody surowej. Optymalna dawka wapna potrzebna do pełnego sklarowania i odbarwienia wody z Nysy Kłodzkiej wynosiła 150–200 g CaO m<sup>-3</sup>, zależnie od zasadowości początkowej. Dawki wapna w tym zakresie powodowały wzrost pH do 11,1–11,5, w którym osiągnięto graniczny stopień usuwania związków organicznych wyrażonych jako utlenialność, wynoszący 50%. Dawki mniejsze od op-

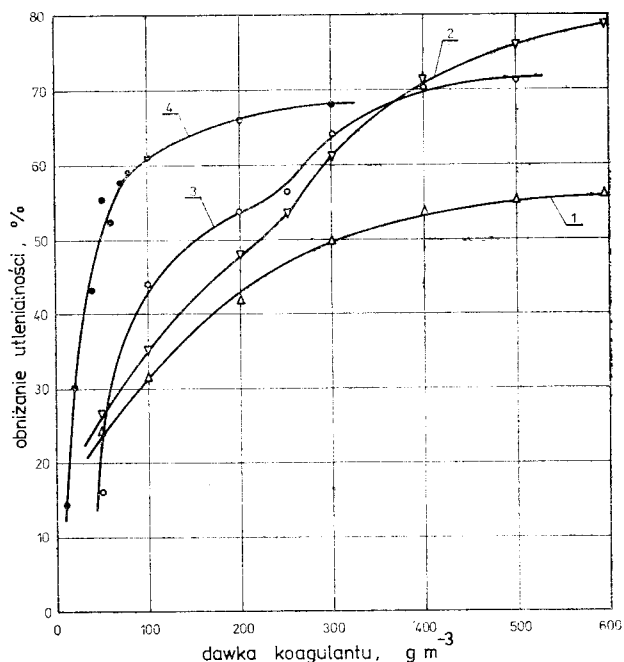
tymalnych wystarczały wprowadzić do obniżenia intensywności barwy wody, lecz próby po sedymentacji były mętne na skutek wytrącania się drobnych cząstek  $\text{CaCO}_3$ . Dawki wapna wyższe od optymalnych nie wpływały istotnie na efekt usuwania zanieczyszczeń, natomiast powodowały szybki wzrost zasadowości wody. Optymalne dawki koagulantów dolomitowych w odniesieniu do wody z Odry wynosiły około  $300 \text{ g m}^{-3}$ , zarówno dla koagulantu (A) jak i (B). W zakresie dawek do  $200 \text{ g m}^{-3}$  nie wystąpiły różnice w efektywności obu koagulantów w odbarwianiu i klarowaniu oraz obniżaniu stężenia OWO i utlenialności wody. Było to związane prawdopodobnie z dominacją procesu wytrącania węglanu wapniowego w przedziale pH 9,4–9,8 odpowiadającym tej dawce koagulantów. Dawka  $200 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu (A) obniżała utlenialność wody i stężenie OWO średnio o 42%, natomiast ta sama ilość koagulantu (B) średnio około 50%. Podobnie jak w przypadku wapna, wystąpił wzrost mętności wody w zakresie dawek koagulantów dolomitowych od 50 do  $200 \text{ g m}^{-3}$ . Począwszy od dawki  $200 \text{ g m}^{-3}$  można zaobserwować wyraźny wpływ sposobu przygotowania koagulantu dolomitowego na jego efektywność w usuwaniu domieszek wody, a zwłaszcza związków organicznych mierzonych stężeniem ogólnego węgla organicznego i utlenialnością. Na rysunkach 1 i 2 porównano średnie efekty obniżania stężenia OWO i utlenialności wody odrzańskiej w zależności od dawek różnych koagulantów.



Rys. 1 Porównanie średniego stopnia obniżania stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej.

- 1 — koagulant dolomitowy (A)
- 2 — koagulant dolomitowy (B)
- 3 — wapno (jako CaO)
- 4 — siarczan glinowy (jako  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ )

W zakresie dawek do  $150\text{--}200 \text{ g m}^{-3}$  efektywność obu koagulantów dolomitowych była w zasadzie zbliżona do siebie. Powyżej dawki  $200 \text{ g m}^{-3}$  uwidacznia się wyraźny wpływ pepty-



Rys. 2 Porównanie średniego stopnia obniżania utlenialności podczas koagulacji składników wody odrzańskiej.

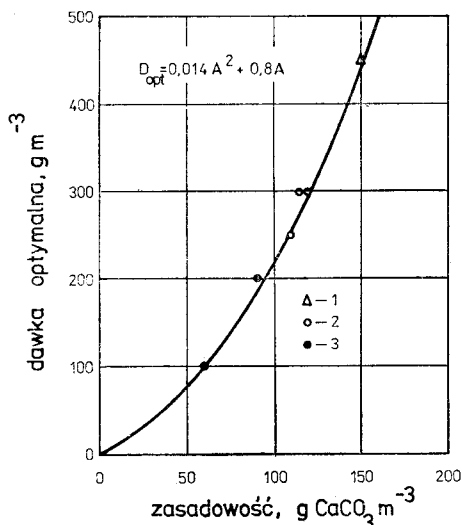
- 1 — koagulant dolomitowy (A)
- 2 — koagulant dolomitowy (B)
- 3 — wapno (jako CaO)
- 4 — siarczan glinowy (jako  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ )

zacji koagulantu (B) na stopień obniżania stężenia OWO i utlenialności. Dawka  $300 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu (B) obniżała stężenie OWO średnio o 65% oraz utlenialność o 60%, natomiast ta sama ilość koagulantu (A) odpowiednio o 55% i 60%. Różnica w efektywności obu koagulantów w usuwaniu związków organicznych wynika z różnej struktury wodorotlenku magnezowego zawartego w obu koagulantach. Zakres pH wody po koagulacji optymalnymi dawkami koagulantów dolomitowych wynosił 10,2–10,7 dla koagulantu (A) oraz 10,2–10,4 dla koagulantu (B). W tym zakresie pH uzyskano pełne odbarwienie i sklarowanie wody oraz praktycznie osiągnięcie granicznego stopnia usuwania związków organicznych. Woda po koagulacji optymalnymi dawkami koagulantów dolomitowych charakteryzowała się zasadowością na poziomie jej wartości początkowej, co zasadniczo różni ją od wody po koagulacji wapnem.

Koagulacja składników wody Nysy Kłodzkiej wymagała generalnie mniejszych dawek koagulantu dolomitowego w porównaniu do wody odrzańskiej. Fakt ten spowodowany był ogólnie niższym poziomem wskaźników zanieczyszczenia oraz dwukrotnie mniejszą zasadowością wody. Zakres optymalnych dawek koagulantu (A) wynosił  $100\text{--}200 \text{ g m}^{-3}$ , zależnie od zasadowości wody, pokrywając się praktycznie z dawkami wapna. W tym przedziale dawek uzyskano wymagane usunięcie barwy i mętności wody oraz obniżenie utlenialności średnio o 50%.

Przebieg usuwania barwy i mętności wody powierzchniowej z Odry i Nysy Kłodzkiej był charakterystyczny dla procesu koagulacji tych domieszek w środowisku alkalicznym. W zakre-

się stosowanych dawek koagulantów dolomitowych uzyskano praktycznie całkowite odbarwienie i sklarowanie wody. Z analizy wyników badań wynika, że dawki optymalne koagulantów dolomitowych potrzebne do usunięcia barwy i mętności wody były jednakowe i zależały praktycznie jedynie od zasadowości wody, natomiast nie zaobserwowano istotnego wpływu początkowej barwy i mętności na ich wielkość. Można zatem stwierdzić, że w przypadku gdy barwa i mętność wody są umiarkowane, optymalna dawka koagulantu dolomitowego jest funkcją tylko zasadowości wody surowej. Na rysunku 3 przedstawiono zależność dawki optymalnej koagulantu dolomitowego od zasadowości, dla wody naturalnej i roztworu modelowego.



Rys. 3 Zależność dawki optymalnej koagulantu dolomitowego od zasadowości wody.  
1 — roztwór modelowy  
2 — woda z rzeki Odry  
3 — woda z rzeki Nysy Kłodzkiej

Wielkość dawki optymalnej koagulantu dolomitowego jako funkcję zasadowości wody opisano równaniem:

$$D_{opt} = 0,014 A^2 + 0,8 A \quad (1)$$

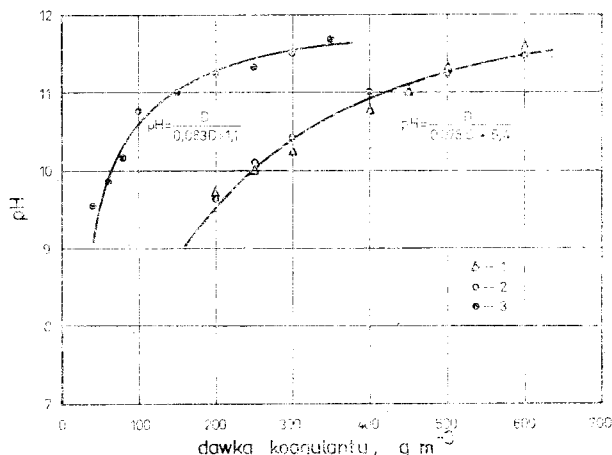
w którym

$D_{opt}$  — dawka optymalna koagulantu dolomitowego,  $g\ m^{-3}$ ,  
 $A$  — zasadowość wody surowej,  $g\ CaCO_3\ m^{-3}$ .

Wartość współczynnika korelacji liniowej równego 0,975 świadczy o istotnej zależności pomiędzy dawką optymalną koagulantu dolomitowego a zasadowością wody. Równanie (1) może służyć do obliczenia dawki koagulantu dolomitowego potrzebnej do odbarwienia i sklarowania wody o umiarkowanej barwie i mętności oraz zasadowości w zakresie 50–150  $g\ CaCO_3\ m^{-3}$ .

Analizując wyniki pomiarów pH wody podczas koagulacji koagulantami dolomitowymi stwierdzono, że zakres pH odpowiadający dawkom optymalnym wynosił 10,2–10,7. W zakresie tym nie zaobserwowano jeszcze znaczącego wytrącania magnezu obecnego w wodzie. Na rysunku 4 przedstawiono zależność pH wody od

dawki koagulantu dolomitowego dla wody o różnej zasadowości.



Rys. 4 Zależność pH wody od dawki koagulantu dolomitowego.

- 1 — roztwór modelowy  
2 — woda z rzeki Odry  
3 — woda z rzeki Nysy Kłodzkiej

W przypadku wody z Nysy Kłodzkiej o zasadowości w granicach 60–90  $g\ CaCO_3\ m^{-3}$  zależność  $pH=f(D)$ , począwszy od dawki 50  $g\ m^{-3}$  opisano równaniem:

$$pH = \frac{D}{0,083 D + 1,1} \quad (2)$$

natomiast dla wody z Odry i roztworów modelowych o zasadowości 110–150  $g\ CaCO_3\ m^{-3}$ , począwszy od dawki 200  $g\ m^{-3}$  równaniem:

$$pH = \frac{D}{0,078 D + 5,4} \quad (3)$$

Współczynniki korelacji liniowej dla obu równań wynoszą 0,999 i świadczą o bardzo dobrej korelacji pomiędzy dawką koagulantu dolomitowego i pH wody wynikającym z wielkości tej dawki. Zależność  $pH=f(D)$  jest istotna powyżej dawek koagulantu dolomitowego, odpowiadających dekarbonizacji wody, to jest od pH około 9,5. Z równań (2) i (3) można wyznaczyć pH wody po koagulacji koagulantem dolomitowym w zakresie zasadowości początkowej wody od 60 do 150  $g\ CaCO_3\ m^{-3}$ .

Podczas koagulacji składników wody powierzchniowej koagulantami dolomitowymi, oprócz obniżania intensywności barwy i mętności, obserwowano także obniżanie stężenia związków organicznych obecnych w wodzie. Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej odpowiednio koagulantem dolomitowym (A) i (B), natomiast na rysunkach 7 i 8 zmiany utlenialności wody podczas koagulacji tymi samymi koagulantami. Z przebiegu krzywych obniżania stężenia OWO i utlenialności wody w procesie koagulacji widać, że usuwanie związków organicznych zmierza asymptotycznie do pewnych wartości, które określono jako stężenia nieusuwalne ( $C_n$ ). Dla wyznaczenia nieusuwalnych stężeń OWO i utlenialności posłużono się matematycznym opisem zależności  $C=f(D)$ . Począwszy od da-

wiek koagulantów dolomitowych równych  $200 \text{ g m}^{-3}$  można pominąć wpływ początkowego stężenia OWO i utlenialności na końcowy stopień ich obniżania. Dla koagulantu (A) zależność stężenia OWO od dawki koagulantu opisano równaniem:

$$C_{(A)}^{\text{OWO}} = \frac{D}{0,19 D - 10} \quad (4)$$

natomiast zależność utlenialności od dawki równaniem:

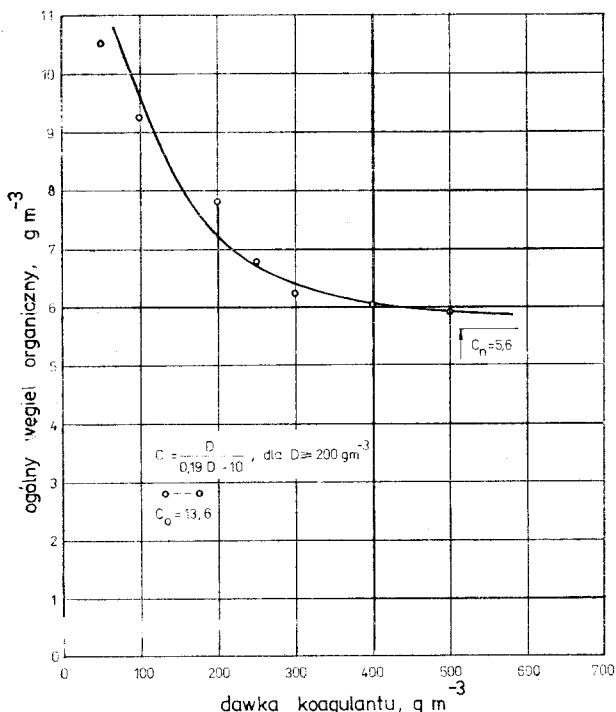
$$C_{(A)}^{\text{utl}} = \frac{D}{0,27 D - 22} \quad (5)$$

Dla koagulantu (B) zależność stężenia OWO od dawki opisano równaniem:

$$C_{(B)}^{\text{OWO}} = \frac{D}{0,30 D - 28} \quad (6)$$

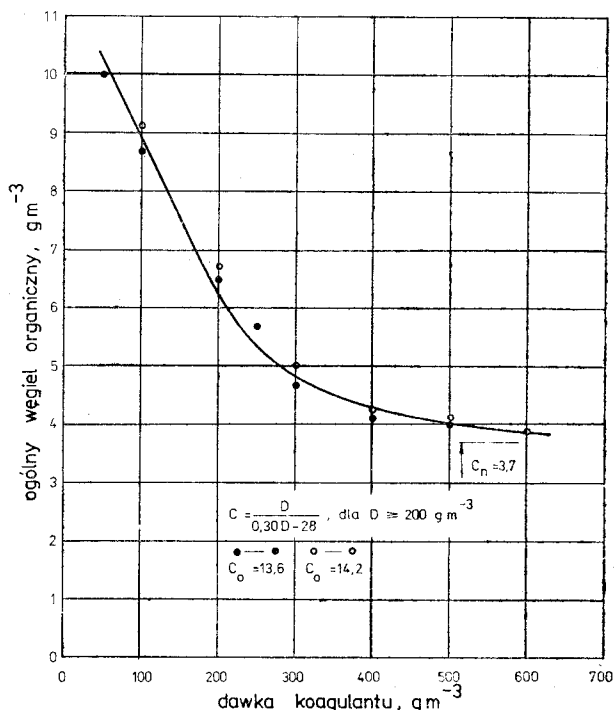
natomiast zależność utlenialności od dawki tego koagulantu równaniem:

$$C_{(B)}^{\text{utl}} = \frac{D}{0,49 D - 75} \quad (7)$$

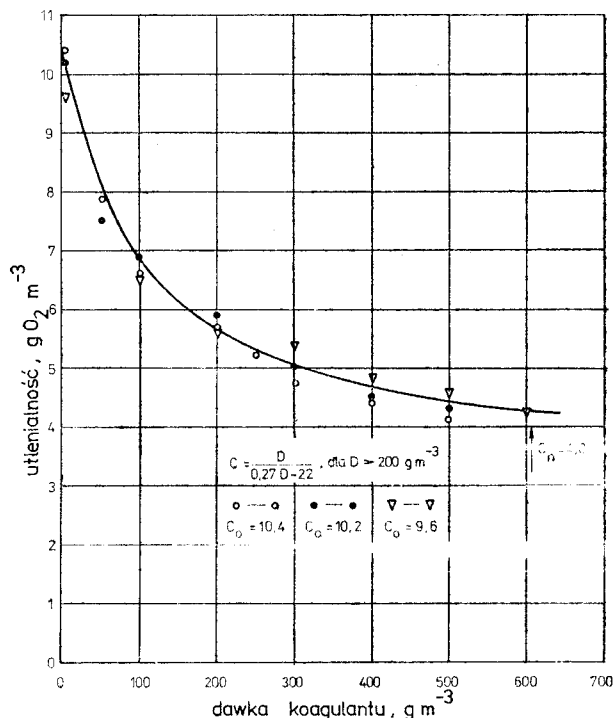


Rys. 5 Obniżenie stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A)

Współczynniki korelacji liniowej dla równań (4), (5), (6) i (7) wynosiły odpowiednio: 0,997; 0,977; 0,998, 0,987. Z powyższych równań wyznaczono wartości poszczególnych stężeń nieusuwalnych OWO i utlenialności przyjmując  $D = 1000 \text{ g m}^{-3}$ . Wartości tych stężeń wynosiły: dla koagulantu (A)  $C_n^{\text{owo}} = 5,6 \text{ g m}^{-3}$ ;  $C_n^{\text{utl}} = 4,0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$ , natomiast dla koagulantu (B)  $C_n^{\text{owo}} = 3,7 \text{ g m}^{-3}$ ;  $C_n^{\text{utl}} = 2,4 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$ . Stężenia nieusuwalne OWO i utlenialności dla koagulacji składników wody koagulantem (A) stanowiły około 40% ich wartości początkowej, natomiast dla koagulantu (B) odpowiednio 27%



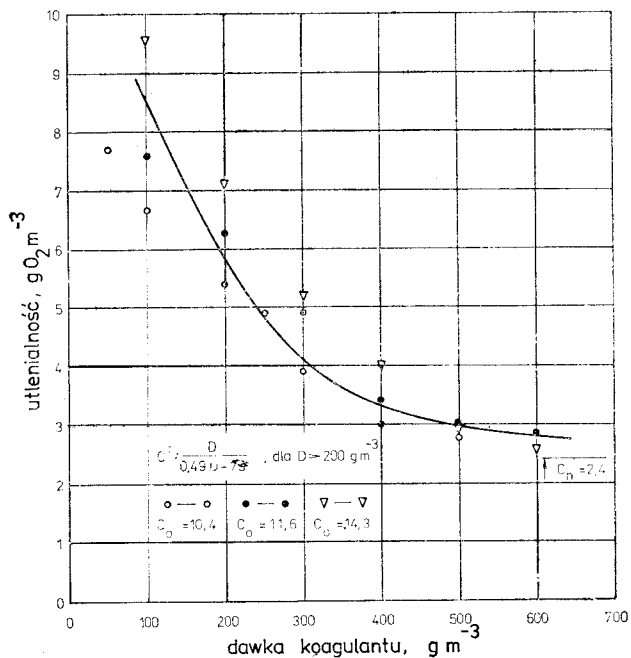
Rys. 6 Obniżenie stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B)



Rys. 7 Obniżenie utlenialności podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A)

i 20%. Wyższy stopień usuwania związków organicznych w procesie koagulacji domieszek wody koagulantem peptyzowanym należy przypisać lepszym właściwościom koagulacyjnym i adsorpcyjnym wodorotlenku magnezowego zawartego w koagulancie (B), w porównaniu do koagulantu (A).

W celu ilościowej i jakościowej oceny procesu usuwania związków organicznych z wody, przeprowadzono analizę zależności usuniętych stężeń OWO i utlenialności na jednostkę masy



Rys. 8 Obniżanie utlenialności podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B)

koagulantów w funkcji stężenia pozostałego w roztworze po koagulacji i sedymentacji. Założono przy tym, że usuwanie związków organicznych z wody zachodzi głównie na skutek ich adsorpcji na wytrącanym w wodzie osadzie węglanu wapniowego oraz na wodorotlenku magnezowym zawartym w koagulancie. W rozważaniach tych pominięto wpływ  $Mg(OH)_2$  wytrąconego w wodzie przy pH powyżej 11,0, z uwagi na niewielkie stężenie magnezu w wodzie, w porównaniu do ilości wodorotlenku magnezowego zawartego w koagulancie. Do matematycznego opisu procesu usuwania związków organicznych z wody podczas koagulacji koagulantem dolomitowym zastosowano teorię adsorpcji wielowarstwowej. Według tej teorii cząsteczka adsorbentu, która trafia na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu tworzy kompleks adsorpcyjny. Na skutek zmniejszenia się ilości miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu zajętych przez jedną cząsteczkę adsorbentu, tworzą się podwójne, potrójne itd. kompleksy adsorpcyjne. Teoria ta zakłada możliwość zastosowania równania Langmuira dla każdej warstwy adsorpcyjnej.

W oparciu o analizę równowagi adsorpcyjnej oraz o założenie występowania w roztworze pewnego nieusuwalnego stężenia związków organicznych ( $C_n$ ), dokonano wyprowadzenia równania izotermy adsorpcji w postaci [11]:

$$X = \frac{X_m K (C_e - C_n)}{(C_o - C_e) \left[ 1 + (K-1) \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \right]} \quad (8)$$

gdzie:

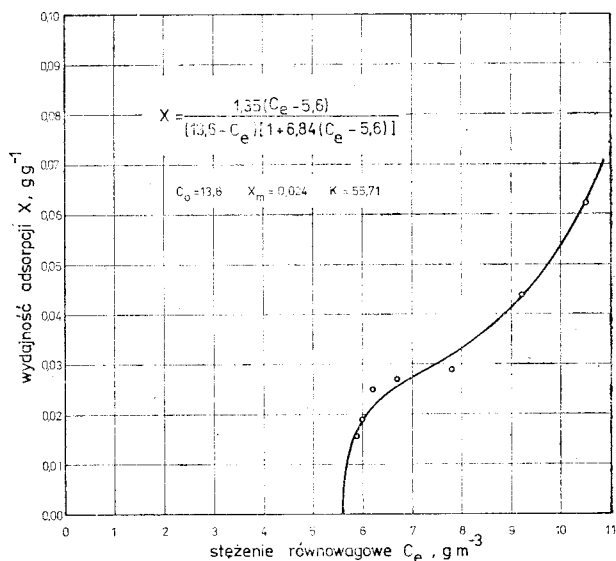
- X — wydajność adsorpcji
- $X_m$  — ilość adsorbentu zaadsorbowana w monowarstwie
- K — stała równowagi adsorpcyjnej
- $C_o$  — stężenie początkowe adsorbentu

- $C_n$  — stężenie nieusuwalne adsorbentu
- $C_e$  — stężenie równowagowe adsorbentu.

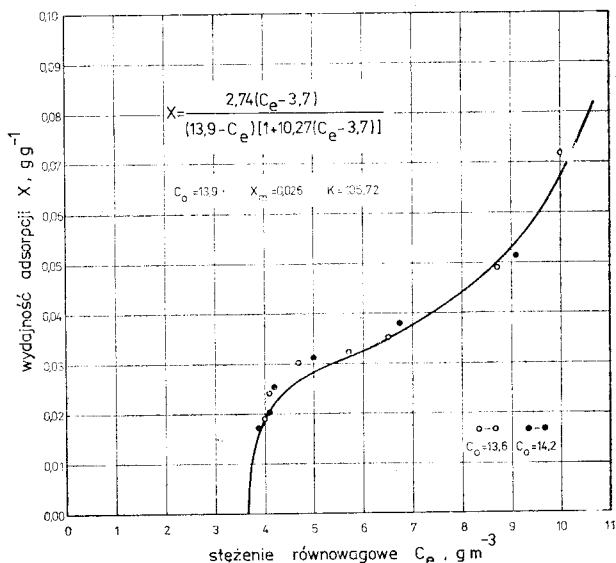
Stałe  $X_m$  i K można wyznaczyć z wartości współczynników liniowej postaci równania izotermy:

$$\frac{1}{X \left( \frac{C_o - C_e}{C_e - C_n} \right)} = \frac{1}{K X_m} + \frac{K-1}{K X_m} \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \quad (9)$$

Weryfikację wyprowadzonego równania izotermy adsorpcji (8) przeprowadzono w oparciu o wyniki obniżania stężenia OWO i utlenialności podczas koagulacji składników wody z Odry koagulantami dolomitowymi (A) i (B). Do wyznaczenia stałych K i  $X_m$  wykorzystano liniową postać równania izotermy (9). Izotermy adsorpcji dla OWO i utlenialności wraz z ich równaniami oraz wartościami stałych K i  $X_m$  przedstawiono na rysunkach 9–12. Współczynniki korelacji dla liniowej po-



Rys. 9 Izoterma adsorpcji dla ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A)



Rys. 10. Izoterma adsorpcji dla ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B)

## Koagulacja w układzie przepływowym

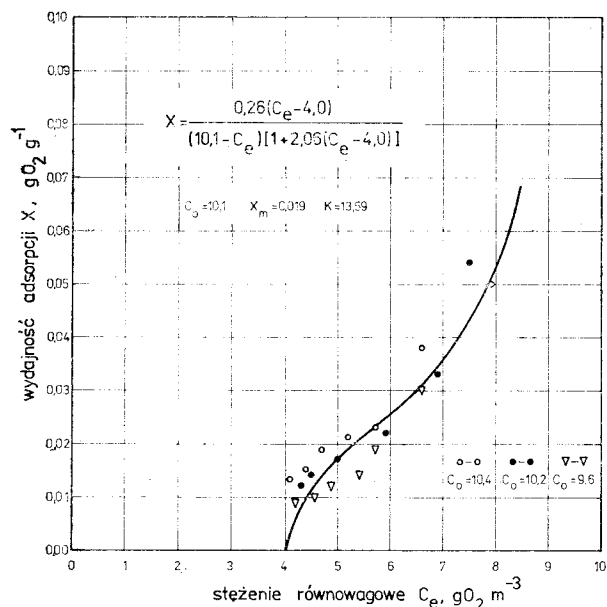
W oparciu o wyniki testów naczyniowych przeprowadzono badania procesu koagulacji domieszek wody odrzańskiej w układzie przepływowym, stosując początkowo koagulant dolomitowy (B) w ilości  $300 \text{ g m}^{-3}$ . Ta dawka koagulantu była optymalna w testach naczyniowych i zapewniała pełne usunięcie barwy i mętności wody oraz obniżenie stężenia OWO o  $65\%$  i utlenialności o  $60\%$ . Zasadowość wody po koagulacji była zbliżona do wartości początkowej, a jej pH mieściło się w zakresie  $10,2\text{--}10,4$ . Wyniki badań, będące średnimi z prób średniodzinowych w cyklu 12 godzinnym, przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3  
KOAGULACJA SKŁADNIKÓW WODY Z ODRY KOAGULANTEM DOLOMITOWYM (B) W UKŁADZIE PRZEPŁYWOWYM

Rodzaj próby wody	pH	Barwa	Mętność	Zasadowość	Utlenialność	OWO
—	—	$\text{g Pt m}^{-3}$	$\text{g m}^{-3}$	$\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$	$\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$	$\text{g m}^{-3}$
Woda surowa	7,2	35	40	120	12,1	13,2
Woda po koagulacji dawką $300 \text{ g m}^{-3}$	10,5	10	5	135	4,3	5,2
Woda po koagulacji dawką $200 \text{ g m}^{-3}$	9,9	20	30	90	7,3	—
Woda po koagulacji dawką $250 \text{ g m}^{-3}$	10,2	10	5–10	95	4,7	5,4
Woda po koagulacji jw. oraz po rekarbonizacji i filtracji	8,2	10	0	105	4,3	—

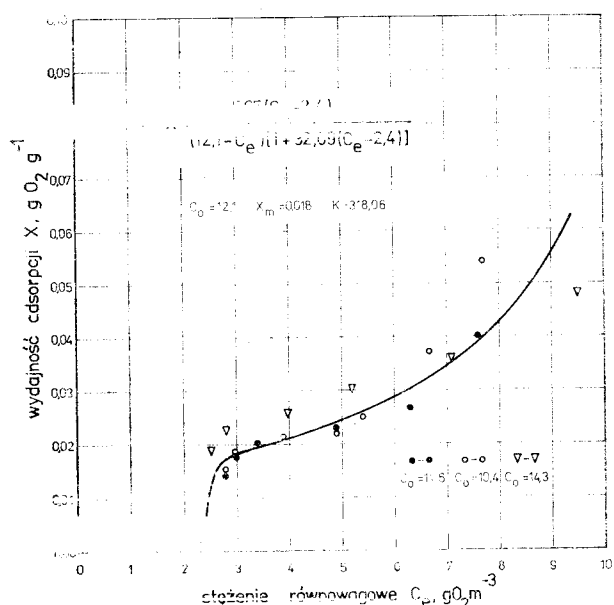
Dawka  $300 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu dolomitowego (B) obniżyła intensywność barwy wody z wartości  $35$  do  $10 \text{ g Pt m}^{-3}$ , mętność z  $40$  do  $5 \text{ g m}^{-3}$  oraz stężenie OWO o około  $65\%$  i utlenialność o około  $60\%$ . Zasadowość wody nieznacznie wzrosła, a jej pH wynosiło średnio  $10,5$ . Obniżenie dawki koagulantu do  $200 \text{ g m}^{-3}$  spowodowało wyraźne pogorszenie jakości odpływu z osadnika. Zaobserwowano wzrost mętności wody do  $30 \text{ g m}^{-3}$  spowodowany bardzo drobnymi cząstkami  $\text{CaCO}_3$  nie zatrzymanymi w osadniku, a także wzrost barwy do  $20 \text{ g Pt m}^{-3}$ . Jednocześnie stopień obniżania utlenialności wody zmniejszył się o  $25\%$ . Ponadto zmalała zasadowość wody, a jej pH obniżyło się do  $9,9$ . Wartości parametrów składu wody po koagulacji dawką  $200 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu dolomitowego pozwalają sądzić, że dominującym procesem zachodzącym w osadzie zawieszonym była dekarbonizacja, natomiast koagulacja domieszek wody z udziałem wodorotlenku magnezowego odgrywała drugorzędą rolę.

W związku z wyraźnym pogorszeniem się efektywności usuwania domieszek wody podwyższono dawkę koagulantu dolomitowego do  $250 \text{ g m}^{-3}$ . Ilość ta zapewniła pełne sklarowanie i odbarwienie wody odpływającej z osadnika.



Rys. 11 Izoterma adsorpcji dla utlenialności podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A)

staci równania izotermy były wysokie i wynosiły: dla OWO  $r=0,997$  i  $r=0,976$  oraz dla utlenialności  $r=0,916$  i  $r=0,986$ , odpowiednio dla koagulantów dolomitowych (A) i (B). Analiza otrzymanych rezultatów wykazała, że równanie izotermy adsorpcji wielowarstwowej może być stosowane do opisu przebiegu procesu usuwania związków organicznych z wody powierzchniowej podczas koagulacji w środowisku alkalicznym. Wydajność adsorpcji dla tej samej dawki koagulantu dolomitowego rośnie wraz ze wzrostem początkowego stężenia związków organicznych w wodzie. Można więc wnosić, że grubość warstwy kompleksu adsorpcyjnego jest proporcjonalna do początkowego stężenia adsorbentu.



Rys. 12 Izoterma adsorpcji dla utlenialności podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B)

Uzyskano obniżenie mętności do 5–10 g m<sup>-3</sup>, barwy do 10 g Pt m<sup>-3</sup> oraz OWO i utlenialności wody o około 60%. Średnie pH wody po koagulacji wynosiło 10,2. Dawkę koagulantu dolomitowego (B) wynoszącą 250 g m<sup>-3</sup> uznano za optymalną w zakresie usuwania z wody odrzańskiej barwy i mętności oraz związków organicznych.

Rekarbonizacja wody dwutlenkiem węgla do pH około 8,2, a następnie filtracja przez filtr piaskowy nie wpłynęły na wartość stężenia związków organicznych i barwę wody, natomiast filtracja umożliwiła całkowite usunięcie zawieszin z wody.

Podczas koagulacji domieszek wody odrzańskiej optymalną dawką koagulantu dolomitowego (B) w ilości 250 g m<sup>-3</sup>, próbowano zwiększać prędkość pionową przepływu wody w osadniku. Maksymalna prędkość pionowa, przy której nie obserwowano wynoszenia osadu z osadnika wynosiła 3 mm s<sup>-1</sup>. Powyżej tej prędkości następowało gwałtowne rozmywanie górnej warstwy osadu zawieszzonego i wynoszenie go z osadnika.

W wyniku koagulacji domieszek wody powierzchniowej koagulantem dolomitowym powstał osad pokoagulacyjny, składający się głównie z węglanu wapiowego, wodorotlenku magnezowego oraz pozostałych domieszek dolomitu wraz ze skoagulowanymi i zaadsorbowanymi domieszkami wody. Objętość jednostkowa osadu pokoagulacyjnego w stosunku do ilości oczyszczonej wody dawką 250 g m<sup>-3</sup> wynosiła około 2,5%/o. Uwodnienie osadu po 30 minutach sedymentacji wynosiło 98,9%/o. Zagęszczanie grawitacyjne osadu w czasie 2 godzin pozwoliło na zmniejszenie jego uwodnienia do 95,8%/o.

## Podsumowanie

Optymalna dawka koagulantu dolomitowego (A) w koagulacji domieszek wody z Nysy Kłodzkiej wynosiła 100–200 g m<sup>-3</sup>, zależnie od zasadowości początkowej wody. Dawki w tym zakresie zapewniły usunięcie barwy wody i jej sklarowanie oraz obniżenie utlenialności wody o 50%/o. Optymalna dawka koagulantów dolomitowych (A) i (B) w koagulacji domieszek wody odrzańskiej wynosiła 300 g m<sup>-3</sup>, zapewniając również całkowite usunięcie barwy i mętności wody. Stwierdzono wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego na stopień usuwania związków organicznych z wody. Zastosowanie koagulantu (B) umożliwiło wzrost stopnia obniżania stężenia OWO i utlenialności o 10–15%/o w porównaniu do koagulantu (A). Nie stwierdzono natomiast wyraźnej różnicy w efektywności obu koagulantów w usuwaniu barwy i mętności wody.

Różnica w efektywności usuwania związków organicznych podczas koagulacji koagulantami (A) i (B) wynika z odmiennych właściwości wodorotlenku magnezowego, powstałego z uwodnienia MgO oraz przez działanie peptyzatora na koagulant. Wodorotlenek magnezowy zawarty w koagulancie peptyzowanym charak-

teryzuje się rozdrobnieniem koloidalnym i lepiej rozwiniętą powierzchnią właściwą w porównaniu do Mg(OH)<sub>2</sub>, powstałego przez hydratację tlenku magnezowego. Biorąc pod uwagę strukturę Mg(OH)<sub>2</sub> i rodzaj usuwanych domieszek należy przypuszczać, że decydującym mechanizmem usuwania związków organicznych w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym jest adsorpcja na cząstkach CaCO<sub>3</sub> i Mg(OH)<sub>2</sub>.

Analizując wyniki przebiegu procesu usuwania związków organicznych stwierdzono, że pewna ich część nie podlega usuwaniu z wody podczas koagulacji z zastosowaniem koagulantów dolomitowych. Nieusuwalna część OWO i utlenialności wynosiła 40%/o dla koagulantu (A) i odpowiednio 27 i 20%/o dla koagulantu (B). Podobne wartości nieusuwalnych stężeń OWO uzyskano w badaniach koagulacji ścieków miejskich wapnem, w ilości potrzebnej do wytrącenia wodorotlenku magnezowego. Wykazano, że 45%/o ogólnego węgla organicznego było usuwane na osadzie CaCO<sub>3</sub>, natomiast 16%/o na osadzie Mg(OH)<sub>2</sub>. Pozostałe 39%/o stanowiły frakcje nieusuwalne OWO [3]. Występowanie pewnych nieusuwalnych stężeń związków organicznych potwierdza adsorpcyjny mechanizm ich usuwania na wytrąconym w wodzie osadzie węglanu wapiowego oraz na wodorotlenku magnezowym, dodanym do wody wraz z koagulantem dolomitowym.

Analizując przebieg zależności usuniętych stężeń OWO i utlenialności na jednostkę masy koagulantu dolomitowego w funkcji stężenia pozostałego w roztworze stwierdzono, że usuwanie związków organicznych z wody zachodzi zgodnie z teorią adsorpcji wielowarstwowej i może być opisane równaniami izoterm adsorpcji. W oparciu o analizę równowagi adsorpcyjnej oraz o występowanie w roztworze niesorbowalnej frakcji związków organicznych, wprowadzono równanie izoterm adsorpcji, które dobrze opisuje przebieg usuwania związków organicznych z wody podczas koagulacji koagulantem dolomitowym. Sumaryczna wydajność adsorpcji związków organicznych na cząstkach CaCO<sub>3</sub> i Mg(OH)<sub>2</sub> była niższa niż dla typowych węgli aktywnych stosowanych w uzdatnianiu wody.

Badania porównawcze, w których obok koagulantu dolomitowego stosowano wapno wykazały, że optymalny zakres dawek obu koagulantów praktycznie się pokrywał, natomiast istotne różnice wystąpiły w zakresach pH wody podczas koagulacji. Optymalne pH wody dla koagulacji wapnem wynosiło zawsze powyżej 11,00 (najczęściej 11,1–11,5), natomiast dla koagulantu dolomitowego nie przekraczało 11,0 (najczęściej 10,2–10,7). Różna wartość pH otrzymana dla tej samej wody i takich samych dawek wapna i koagulantu dolomitowego wynika z faktu, że w koagulancie dolomitowym jest tylko około 60%/o Ca(OH)<sub>2</sub>, natomiast na pozostałe 40%/o składa się głównie nierozpuszczalny Mg(OH)<sub>2</sub>. Optimum pH dla koagulacji wapnem wynosi powyżej 11,0 co wiąże się z koniecznością wytrącenia jonów magnezowych w



postaci  $Mg(OH)_2$ , który odgrywa zasadniczą rolę w usuwaniu zanieczyszczeń z wody oraz w jej klarowaniu. W przypadku zastosowania koagulantu dolomitowego rolę tę spełnia wodorotlenek magnezowy zawarty w tym koagulancie. Prowadzenie koagulacji koagulantem dolomitowym przy pH około 10,5 konieczne jest w celu dekarbonizacji wody i skutecznej flokulacji cząstek  $CaCO_3$ , a równocześnie zabezpiecza przed rozpuszczeniem się  $Mg(OH)_2$  z koagulantu w oczyszczanej wodzie. Obniżenie pH podczas koagulacji z 11,1–11,5 (w przypadku wapna) do 10,2–10,7 w przypadku koagulantu dolomitowego, jest bardzo istotne z dwóch powodów: Po pierwsze, powyżej pH 10 gwałtownie wzrasta stężenie jonów wodorotlenowych w wodzie. I tak, podniesienie pH wody wapnem od 10,5 do 11,5 powoduje dziesięciokrotny wzrost stężenia jonów  $OH^-$  w wodzie. Wynika stąd, że dla związania jonów  $OH^-$  przy pH 11,5 do  $CO_3^{2-}$  potrzeba 10 razy więcej  $CO_2$ , niż przy pH 10,5. Tak więc woda po koagulacji wapnem wymagać będzie znacznie więcej dwutlenku węgla do rekarbonizacji niż w przypadku koagulantu dolomitowego. Ponadto w pierwszym wypadku konieczne będzie prowadzenie rekarbonizacji dwustopniowej z częściowym usunięciem wytrąconego  $CaCO_3$  w celu obniżania zasolenia wody. W przypadku drugim wystarczy rekarbonizacja jednostopniowa, to jest bezpośrednie przeprowadzenie jonów  $OH^-$  do jonów  $HCO_3^-$ , co nie będzie się wiązało ze wzrostem zasolenia wody. Po drugie, prowadzenie koagulacji przy pH poniżej 11,0 zabezpiecza przed całkowitym wytrącaniem jonów magnezowych obecnych w wodzie, mających bardzo istotną rolę dla organizmu ludzkiego.

Stwierdzono, że w przypadku prowadzenia koagulacji w urządzeniu z zawieszonym osadem możliwe jest obniżenie optymalnej dawki koagulantu dolomitowego. Podczas koagulacji domieszki wody odrzańskie koagulantem dolomitowym (B) w osadniku z warstwą osadu zawieszonego uzyskano obniżenie dawki optymalnej o około 15% w porównaniu do testu naczyniowego, przy zachowaniu wymaganej jakości wody po koagulacji. Możliwość zmniejszenia dawki koagulantu dolomitowego wynika z lepszych właściwości koagulacyjnych i adsorpcyjnych warstwy osadu zawieszonego, w porównaniu do kłaczków osadu powstającego podczas koagulacji naczyniowej. Dawka optymalna koagulantu dolomitowego (B) w ilości  $250 \text{ g m}^{-3}$  podnosiła pH wody do 10,2, przy którym nastąpił wymagany stopień usunięcia barwy i mętności, a także obniżenie stężenia OWO i utlenialności o około 60%. Zastosowanie rekarbonizacji jednostopniowej dwutlenkiem węgla do pH 8,2, a następnie filtracji, umożliwiło całkowite usunięcie zawieszin z wody. Zasadność i pH wody po filtracji gwarantują jej stabilność i niekorozyjny charakter. Osad koagulacyjny charakteryzował się około dwukrotnie mniejszą ilością w stosunku do ilości oczyszczanej wody w porównaniu do osadów po koagulacji siarczanem glinowym. Uwodnienie osadu pokoagulacyjnego po dwóch godzinach zagęszczania grawitacyjnego było zna-

cznie niższe niż uwodnienie tzw. osadów glinowych. Mniejsza objętość jednostkowa oraz większa efektywność zagęszczania osadów powstających w procesie oczyszczania wody koagulantem dolomitowym, w porównaniu do osadów glinowych, wynika z budowy  $CaCO_3$  zawartego w osadzie. Węglan wapniowy charakteryzuje się typową budową krystaliczną, natomiast wodorotlenek magnezowy, podobnie jak wodorotlenek glinowy ma charakter bardziej amorficzny. Ponieważ jednak w osadzie pokoagulacyjnym dominuje  $CaCO_3$ , dlatego też osad ten odznacza się mniejszą objętością i lepszą zdolnością do zagęszczania niż osady glinowe.

## Wnioski

Analiza wyników badań nad zastosowaniem dolomitu do koagulacji składników wód powierzchniowych, daje podstawę do następujących uogólnień:

1. Całkowicie zdekarbonizowany i uwodniony dolomit jest efektywnym koagulantem w usuwaniu z wód powierzchniowych składników, wywołujących barwę i mętność, a także związków organicznych, mierzonych stężeniem ogólnego węgla organicznego i utlenialnością.
2. Jako surowiec do produkcji koagulantu może być stosowany dolomit wolny od substancji toksycznych, zawierający po dekarbonizacji średnio 60%  $CaO$  i 25%  $MgO$ . Zakres temperatur termicznej dekarbonizacji dolomitu może być wyznaczony z przebiegu przywychnych termogravimetrycznych wykonanych dla surowego minerału. Dla uzyskania koagulantu o wysokiej reaktywności w stosunku do wody niezbędne jest określenie optymalnych warunków termicznej dekarbonizacji oraz uwadniania składników dolomitu, zapewniających wysoki stopień hydratacji. Celowe jest polepszenie właściwości koagulantu dolomitowego poprzez jego peptyzację chlorkiem magnezowym w ilości 5% wagowych w stosunku do dolomitu.
3. Oczyszczanie wody koagulantem dolomitowym polega na korzystnym połączeniu procesów dekarbonizacji, koagulacji i adsorpcji jej składników. Do opisu i interpretacji zjawisk towarzyszących oczyszczaniu wody koagulantem dolomitowym można stosować termin koagulacja-adsorpcja. Usuwanie związków organicznych z wody zachodzi na skutek ich adsorpcji na cząstkach węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego i może być opisane uogólnionym równaniem izotermy adsorpcji wielowarstwowej.
4. Optymalne dawki koagulantu dolomitowego wynoszą  $200\text{--}300 \text{ g m}^{-3}$  i w przypadku wód o umiarkowanej barwie i mętności, zależą wyłącznie od zasadowości wody. Zakres pH koagulacji koagulantem dolomitowym wynosi 10,2–10,7 i jest niższy od pH przy koagulacji wapnem z wytrącaniem magnezu. Oczyszczanie wody koagulantem dolomitowym przy pH niższym niż dla wapna, zmniejsza znacznie zużycie dwutlenku węgla do rekarbonizacji oraz zabezpiecza przed całkowitym wytrąceniem

z wody jonów magnezowych, odgrywających bardzo istotną rolę w organizmie człowieka.

5. Stosowanie koagulantu dolomitowego do oczyszczania wody dla potrzeb komunalnych nie stwarza zastrzeżeń natury sanitarno-higienicznej.

Na podstawie powyższych wniosków można stwierdzić pełną przydatność koagulantu dolomitowego do usuwania składników wód powierzchniowych w procesie koagulacji objętościowej. W celu pełniejszej oceny efektywności koagulantu dolomitowego niezbędne jest wykonanie badań w skali technicznej, których pozytywne wyniki pozwoliłyby na określenie możliwości zastąpienia klasycznie stosowanego siarczanu glinowego przez koagulant dolomitowy wszędzie tam, gdzie będzie to technologicznie i ekonomicznie uzasadnione.

#### LITERATURA

1. A. P. BLACK, C. G. THOMPSON: Magnesium Carbonate, a Recycled Coagulant for Water Treatment. EPA Grant Project (1971) 12120 ESW.
2. A. M. DZIUBEK: Oczyszczanie wody i ścieków w środowisku alkalicznym. *Ochrona Środowiska*, 5(1984)9—18.
3. J. LEENTVAAR, M. REBHUN: Effect of Magnesium and Calcium Precipitation on Coagulation-Flocculation with Lime. *Water Res.*, 16(1982)655-662.
4. E. IDELOVITCH, M. MICHAIL: Trace Metal Removal from Secondary Effluent by Two-stage High Lime-Magnesium Treatment. *Prog. Wat. Tech.*, 10(1978)821-833.
5. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Effect of Magnesium Hydroxide on Chemical Treatment of Secondary Effluent Under Alkaline Conditions. AWWA Research Foundation, San Diego, 1984 (in press).
6. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Water Treatment by Coagulation-Adsorption with Dolomite. *Studies in Environmental Science*, 23(1984)205—213.
7. R. BERNHOFF: Die Rolle von Kalk und Dolomit bei Reinigung Häuslicher Abwässer. *Abwassertechnik*, 4(1975)18—24.
8. A. M. DZIUBEK: Zastosowanie koagulantu dolomitowego do usuwania domieszek roztworów modelowych. *Ochrona Środowiska*, 1(1985), 23—39.
9. A. M. DZIUBEK: Zastosowanie koagulantu dolomitowego do usuwania domieszek wód powierzchniowych: Charakterystyka ogólna krajowych dolomitów. *Ochrona Środowiska*, 5(1984)19—22.
10. W. HERMANOWICZ i inni: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
11. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Modelling of the Coagulation-Adsorption Process in Treatment Systems. *Wat. Sci. Tech.*, 17(1984)1113—1120.

## A. M. Dziubek

### APPLICATION OF DOMESTIC DOLOMITES TO WATER TREATMENT

The ever increasing pollution loads discharged into streams and rivers have contributed to the fact that water intakes also receive polluted surface water. The treatment of such a water requires both complex methods and complex devices to be employed. The objective of this study was to investigate the application of domestic dolomite (after suitable processing) as a coagulant to the treatment of surface waters by coagulation-adsorption, and its efficiency in the removals of turbidity, coloured matter and organics. The optimum parameters for the preparation of the dolomite coagulant were determined on the basis of its thermal dissociation followed by the hydration of components. The parameters for the dissociation of the dolomite components determined in this way yield a product containing active forms of calcium and magnesium oxides which enable a quick and complete hydration of hydroxides.

The coagulation-adsorption process was investigated under static conditions by the jar test method and under dynamic conditions in sludge-blanket clarifiers. The coagulation process was carried out both on model waters with various coloured matter and turbidities, and on samples of natural surface waters. While the effect of colour and turbidity removals was interpreted as coagulation, the effect of removing organic matter (in terms of TOC and COD) was treated as adsorption.

It was found that if coloured matter and turbidity occurred at moderate levels, the optimum dolomite dose depended on initial alkalinity alone. Determined were also empirical relationships among optimum dolomite dose, alkalinity and pH. The optimum pH for

dolomite coagulation ranges from 10,2 to 10,7 and is lower than that for lime coagulation with the precipitation of magnesium. The dolomite coagulation process conducted at the optimum pH range not only yields good decarbonation effects and good flocculation of calcium carbonate particles, but also prevents precipitation of magnesium from water and escape of magnesium hydroxide from the coagulant to water.

The efficiency of organics removal during coagulation-adsorption was measured in terms of TOC and COD reductions at the assumption that the main mechanism governing their removals is adsorption on calcium carbonate and magnesium hydroxide particles. As shown by the experiments, the removal of organics proceeds until a certain value (referred to as non-removable concentration) has been achieved. The values of non-removable concentration for TOC and COD in surface waters amounted to 30 and 20 percent of the initial level, respectively. Considering the plots of TOC and COD removed per unit of coagulant mass as a function of residual concentration, it is obvious that the removal of organic substances complies with the theory of multi-layer adsorption and can, therefore, be described by the equations of adsorption isotherms. Based on the analysis of adsorption equilibrium and taking into account the occurrence of a non-adsorbable fraction of organics in the solution, derived is an equation of the adsorption isotherm such that gives an adequate description of the removal of organics by coagulation in an alkaline medium.

The investigations show that water coagulation with dolomite is an advantageous combination of decarbonation, coagulation and adsorption processes. Single-stage recarbonation of surface water treated in dolomite coagulation-adsorption ensures the water quality required for municipal uses.