

Andrzej M. Dziubek, Jolanta Maćkiewicz

Ocena skuteczności technicznych soli żelaza w koagulacji domieszek wody odrzańskiej

Sole żelaza w oczyszczaniu wód popularne są od dawna, zwłaszcza u naszych południowych sąsiadów. Przykładem może być zakład uzdatniania wody w Brnie, w którym do koagulacji używane są sole żelaza, nawet w procesie osadu zawieszono. W Finlandii w 1986 r. dla zintensyfikowania oczyszczania wody wprowadzono sole żelaza do pierwszego stopnia koagulacji prowadzonej w układzie dwustopniowym, co przyczyniło się do znacznego zmniejszenia zawartości THM-ów w wodzie uzdatnionej [1]. W kraju już od ponad 20 lat doniesienia literaturowe wskazują na przydatność soli żelaza do koagulacji wód, z wyraźnym podkreśleniem uzyskiwania lepszych efektów w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych [2, 3]. Jednak dopiero w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie koagulantami żelazowymi. Przyczyniły się do tego: koszt koagulantów, ich dostępność, a także normowanie stężenia glinu w wodzie uzdatnionej. Jednym z pierwszych zakładów wodociągowych, w którym z dużym powodzeniem wdrożono koagulant żelazowy (chlorowany siarczan żelaza), ograniczając przy tym znacznie zużycie siarczanu glinu, był zakład uzdatniania wody w Zielonej Górze [4]. Również w stacji pilotowej Wodociągu Północnego od roku 1990 prowadzone są badania nad możliwością zastosowania do oczyszczania wody siarczanu żelaza (III). Dotychczasowe wyniki wskazują, że wdrożenie do koagulacji siarczanu żelaza w zakresie optymalnego pH pozwoli na wyeliminowanie z układu technologicznego procesu wstępnego chlorowania wody [1].

Charakterystyka koagulantów

Na rynku krajowym dostępne są dwa nieorganiczne koagulanty oparte na żelazie trójwartościowym o nazwach handlowych PIX oraz Roflok-WP.

PIX jest roztworem siarczanu żelaza (III) o żółto-brunatnym zabarwieniu, gęstości około $1,5 \text{ g/cm}^3$ i lepkości $5+20 \text{ cP}$; pH roztworu nie przekracza 1,0; zawartość wolnych kwasów mieści się w przedziale $0+20 \text{ g/dm}^3$; ilość substancji aktywnych wynosi $3,1 \text{ mol/dm}^3$. Pierwiastki śladowe występują w następujących ilościach: $0,5 \text{ mgCd/kg}$, 10 mgCu/kg , 40 mgNi/kg , 1.000 mgZn/kg , 30 mgCr/kg , $0,05 \text{ mgHg/kg}$, $1,0 \text{ mgPb/kg}$. Do dawkowania koagulant ten nie powinien być rozcieńczany; 10 cm^3 PIX-u odpowiada $14,7 \text{ g PIX}$, tj. $1,75 \text{ gFe}$. Roztwór PIX-u zawiera Fe(III) w ilości $173\pm 3 \text{ gFe/dm}^3$ oraz Fe(II) w ilości $2\pm 1 \text{ gFe/dm}^3$. Koagulant ten produkowany jest przez Kemipol-Police.

Roflok-WP jest wodnym roztworem chlorku żelaza o czerwono-brunatnym zabarwieniu, gęstości około $1,4 \text{ g/cm}^3$ i lepkości około 7 cP ; pH roztworu wynosi poniżej 1,0. Roztwór Rofloku-WP zawiera Fe(III) w ilości $177+190 \text{ gFe/dm}^3$ oraz maksimum $0,5 \%$ Fe(II). Koagulant ten produkowany jest przez Zakłady Chemiczne Rokita SA w Brzegu Dolnym w postaci roztworu o stężeniu nie mniejszym niż 37% (I gat.) lub nie mniejszym niż 33% (II gat.). Stężenie wolnego HCl wynosi 2% (I gat.) lub 3% (II gat.).

Hydroliza omawianych koagulantów powoduje obniżenie pH i zasadowości wody, przy czym obniżenie tych parametrów jest większe przy stosowaniu Rofloku-WP.

Metodyka badań

Badania nad koagulacją solami żelaza (III) prowadzono na wodzie odrzańkiej w skali laboratoryjnej w standardowych próbach naczyniowych. Skuteczność koagulantów określono przy naturalnym i korygowanym pH wody. Korektę pH prowadzono w zakresie kwasowego i zasadowego odczynu wody przy użyciu HCl oraz KOH i Ca(OH)_2 . Oceny skuteczności obu koagulantów dokonano na podstawie efektów technologicznych oraz ilości żelaza pozostałego w wodzie po koagulacji [5].

Charakterystyka składu wody

Podstawowe wskaźniki składu wody w okresie badań zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka składu wody odrzańkiej

Wskaźnik, jednostka	Okres letni 1992	Okres zimowy 1992/1993
pH, -	7,3 + 8,3	7,2 + 7,4
Zasadowość, val/m ³	2,3 + 2,5	1,3 + 1,9
Barwa, gPt/m ³	20 + 35	15 + 20
Mętność, g/m ³	15	5 + 15
Utlenialność, gO ₂ /m ³	6,8 + 8,3	3,3 + 4,4
Żelazo og., gFe/m ³	0,05 + 0,80	0,3 + 0,8

Jak wynika z tego zestawienia, stopień zanieczyszczenia wody w obu badanych okresach był niewielki, przy czym w okresie zimowym był niższy niż w okresie letnim. Woda w okresie zimowym charakteryzowała się również niższą zasadowością i niższym pH.

Wyniki badań

Efektywność PIX-u

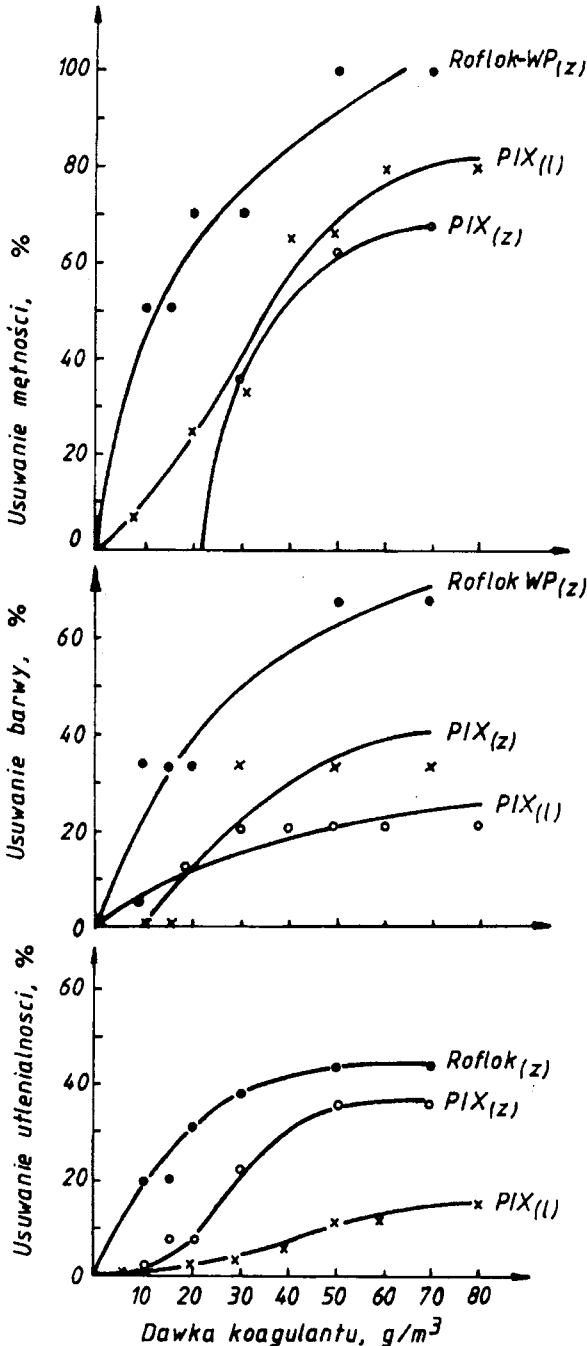
W badaniach koagulacji z zastosowaniem PIX-u uwzględniono podatność zanieczyszczeń występujących w wodzie w okresie letnim i zimowym na ich usuwanie. Temperatura wody podczas badań była wyrównana do temperatury pokojowej, co eliminowało ujemny wpływ okresu zimowego na przebieg koagulacji. Efekty koagulacji PIX-em podano na rysunku 1.

Stopień usuwania zanieczyszczeń był wyższy dla okresu letniego w zakresie usuwania mętności, natomiast dla usuwania barwy

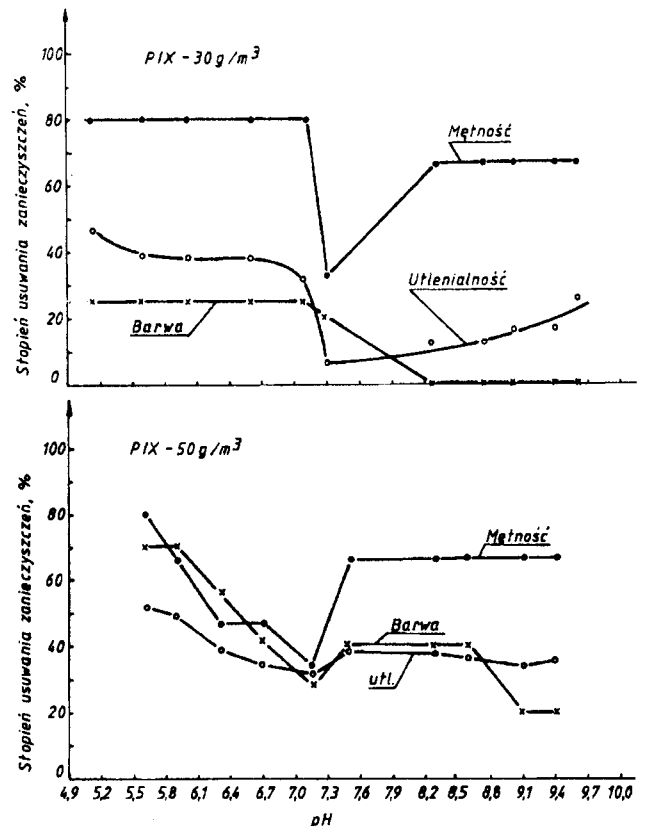
i utlenialności – dla okresu zimowego. Ustalona dawka optymalna koagulantu dla usuwania zanieczyszczeń w okresie letnim wynosiła 30 g/m^3 , a w okresie zimowym, pomimo mniejszego zanieczyszczenia wody, 50 g/m^3 . Stwierdzono, że w okresie zimowym PIX w ilości do 20 g/m^3 nie wykazywał działania koagulującego. Przy dawkach do 20 g/m^3 następowało znaczne zwiększenie mętności i barwy wody, co może sugerować tworzenie w wodzie kompleksów z dodanymi solami żelaza. Większa dawka, pomimo mniejszego poziomu zanieczyszczenia, wynika zapewne ze zwiększonej stabilności układu koloidalnego w wodzie odrzańskiej w okresie zimowym, gdyż wpływ niskiej temperatury wody na efekty koagulacji został w badaniach wyeliminowany [3].

Efekty uzyskane w koagulacji dawką optymalną PIX-u (30 g/m^3) z korektą pH wody dla okresu letniego podano na rysunku 2. Uzyskano lepsze efekty usuwania zanieczyszczeń w zakresie odczynu kwasowego, lecz w odczynie zasadowym efekty koagulacji były również zadowalające. Wzrost dawki koagulantu do 50 g/m^3 spowodował poprawę efektów technologicznych, zwłaszcza w odczynie zasadowym.

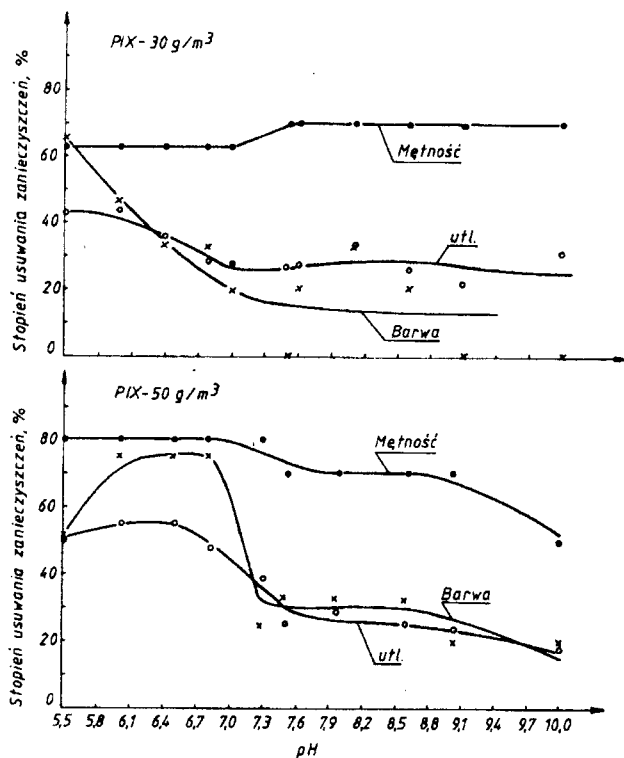
Wpływ korekty pH na efekty koagulacji w okresie zimowym dawką optymalną PIX-u 50 g/m^3 przedstawiono na rysunku 3. Wynika z niego, że zdecydowanie lepsze efekty, zwłaszcza w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, uzyskuje się przy $\text{pH} < 6,7$. Korekta odczynu tylko do $\text{pH} = 6,7$ pozwoliła na uzyska-



Rys. 1. Efekty koagulacji domieszek wody odrzańskiej solami żelaza



Rys. 2. Wpływ korekty pH na efektywność PIX-u w okresie letnim



Rys. 3. Wpływ korekty pH na efektywność PIX-u w okresie zimowym

nie przy dawce 30 g/m³ efektów zbliżonych do uzyskanych w koagulacji dawką 50 g/m³ bez korekty pH.

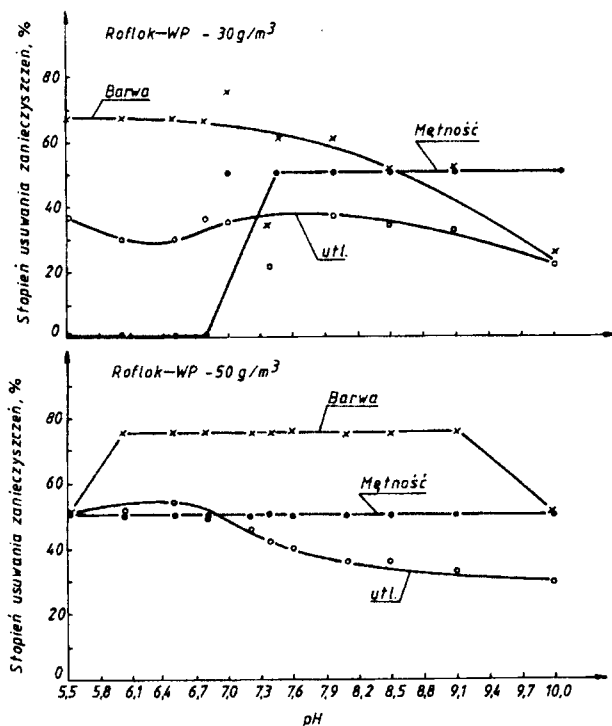
Efektywność Rofloku-WP

Badania nad przydatnością Rofloku-WP do koagulacji domieszek wody przeprowadzono w okresie zimowym, w którym woda charakteryzowała się zwiększoną stabilnością układu koloidalnego (rys. 1). Usuwanie zanieczyszczeń wzrastało wraz ze wzrostem dawki koagulantu. Jego optymalna dawka wynosiła 30 g/m³.

Wpływ korekty pH na efekty koagulacji Roflokiem-WP w ilości 30 g/m³ przedstawia rysunek 4. Uzyskane wyniki wskazują, że usuwanie barwy wzrastało wraz z obniżaniem pH wody, usuwanie utleniałości w zasadzie było wyrównane w całym badanym zakresie pH wody, natomiast usuwanie mętności zachodziło skuteczniej w odczynie zasadowym. Wzrost dawki koagulantu do 50 g/m³ sprawił wyrównanie efektów usuwania barwy (ok. 75 % w zakresie pH=6,0+9,1), wyrównanie usuwania mętności (ok. 50 % w zakresie pH=5,5+10,0), natomiast usuwanie utleniałości było zdecydowanie lepsze w odczynie kwasowym (nawet powyżej 50 % przy pH=6,0+6,8).

Porównanie skuteczności koagulantów

Porównania skuteczności badanych koagulantów dokonano dla okresu zimowego (rys. 1). Zdecydowanie lepsze efekty koagulacji uzyskano przy użyciu Rofloku-WP. Minimalna dawka PIX-u wywołująca efekt koagulacji wynosiła powyżej 20 g/m³. Tego zjawiska nie obserwowano w przypadku Rofloku-WP, który już w ilości 10 g/m³ powodował usuwanie zanieczyszczeń. Roflok-WP



Rys. 4. Wpływ korekty pH na efektywność Rofloku-WP w okresie zimowym

w stosunku do PIX-u zapewnił około 30 % wzrost usuwania mętności wody, 20+25 % wzrost usuwania barwy i 10+20 % wzrost usuwania utleniałości (rys. 1). Inaczej mówiąc efekty uzyskane w procesie koagulacji PIX-em dawką 30 g/m³ można uzyskać w koagulacji Roflokiem-WP dawką 10 g/m³. Biorąc pod uwagę zbliżony zakres optymalnego pH i lepsze efekty przy zastosowaniu Rofloku-WP, należy ten koagulant uznać za skuteczniejszy od PIX-u.

Efektywność obu koagulantów, odniesiona do zawartości żelaza jest około 1,5-krotnie większa dla Rofloku-WP. Uzyskane efekty koagulacji dawkami optymalnymi odpowiednio Rofloku-WP i PIX-u, tj. 30 g/m³ i 50 g/m³ z zastosowaniem korekty odczynu do optymalnego pH były lepsze dla PIX-u. Jednakże odniesienie tych efektów do 1 g Fe w koagulancie niweluje uzyskane różnice w skuteczności koagulantów działających w optymalnym pH wody. Obserwowano natomiast większą skuteczność Rofloku-WP w odczynie zasadowym. Wzrost dawki do 50 g/m³ spowodował około 2-krotny wzrost usuwania barwy w stosunku do PIX-u, usuwanie utleniałości obu koagulantami było zbliżone, natomiast usuwanie mętności było zdecydowanie gorsze w całym zakresie pH. Większa skuteczność Rofloku-WP może wynikać z ilości wolnych kwasów obecnych w koagulancie, na co wskazuje również większy stopień obniżania pH i zasadowości wody niż w przypadku PIX-u, a także wyrównanie efektów usuwania zanieczyszczeń obydwoma koagulantami w optymalnym zakresie pH.

Ilości żelaza pozostałego w wodzie po koagulacji solami żelaza wynosiły około 1+2 gFe/m³. Stężenia oznaczone w wodzie po filtracji były dużo niższe, i tak w przypadku koagulacji PIX-em przy naturalnym pH wody wynosiły 0,06+ 0,20 gFe/m³ (bez są-

czenia prób – 1,5+1,8 gFe/m³). Zastosowanie korekty odczynu wpłynęło na obniżenie stężenia żelaza po koagulacji dawką optymalną PIX-u, i tak w zakresie zasadowego odczynu przy dawce 30 g/m³ ilość żelaza pozostałego wynosiła 0,1+0,3 gFe/m³ (bez sączenia – 1,6+2,1 gFe/m³), a przy dawce 50 g/m³ – 0,05+0,10 gFe/m³ (bez sączenia – 1,6+2,5 gFe/m³). W odczynie kwasowym stwierdzono nieznacznie wyższe stężenia żelaza pozostałego, zwłaszcza z zastosowaniem wyższych dawek koagulantu, i dla 30 g/m³ wynosiły one około 0,14 gFe/m³, a dla 50 g/m³ – 0,1+0,2 gFe/m³. Przy obniżeniu pH do 5,5 ilość żelaza po filtracji wynosiła około 1,0 gFe/m³.

Stężenia żelaza pozostałego po koagulacji z zastosowaniem Rofloku-WP przy naturalnym pH wody w próbach po sączeniu wynosiły 0,05+ 0,15 gFe/m³. W procesie koagulacji dawką optymalną Rofloku-WP wynoszącą 30 g/m³ z korektą pH w zakresie odczynu kwasowego stężenia żelaza pozostałego były bardzo niskie i wynosiły 0,0+ 0,08 gFe/m³. Dopiero przy obniżeniu pH do 5,5 nastąpił w wodzie wzrost stężenia żelaza pozostałego do 0,68 gFe/m³. Również niskie stężenia żelaza pozostałego utrzymywały się w zakresie odczynu zasadowego i przy dawce 30 g/m³ wynosiły 0,05+0,08 gFe/m³. Wzrost dawki Rofloku-WP do 50 g/m³ wpłynął na zwiększenie ilości żelaza pozostałego, które w odczynie kwasowym wynosiło 0,1+0,2 gFe/m³. Jednakże już przy pH=6,0 stwierdzono wzrost stężenia żelaza do 1,1 gFe/m³, a przy pH=5,5 do 3,5 gFe/m³. Natomiast w odczynie zasadowym ilości żelaza pozostałego były nadal niskie i wynosiły 0,08+0,11 gFe/m³.

Z porównania stężeń żelaza pozostałego w wodzie po koagulacji dawkami optymalnymi obu koagulantów wynika, że nieznacznie mniejsze ilości żelaza pozostałego obserwowano przy zastosowaniu Rofloku-WP.

Reasumując należy stwierdzić, że zarówno PIX, jak i Roflok-WP mogą być stosowane w procesie koagulacji domieszek wód powierzchniowych w szerokim zakresie pH, zarówno w odczynie kwasowym jak i zasadowym. Efektywność uzyskana przy użyciu Rofloku-WP w koagulacji domieszek wody odrzańskiej była większa niż przy użyciu PIX-u, natomiast skuteczność obu koagulantów można wydatnie zwiększyć poprzez korektę odczynu koagulacji do optymalnego pH, które w przypadku wody odrzańskiej wynosiło 6,6+6,7.

Ilości żelaza pozostałego w wodzie po filtracji przy zastosowaniu obu badanych koagulantów były znacznie poniżej wartości dopuszczalnych dla wody do picia.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: Nowoczesne metody koagulacji i chemicznego strącania w oczyszczaniu wody i ścieków.
2. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Intensyfikacja procesu koagulacji w wodzie. Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., nr 27, 1974.
3. J. MAĆKIEWICZ: Flokulacja w procesie koagulacji i filtracji wód. PWN, Warszawa 1987.
4. J. MAĆKIEWICZ, J. MOŃKO, J. ŚWIGŁO: Badania nad możliwością zastosowania siarczanu glinowego i żelazawego w procesie uzdatniania wody w Zielonej Górze. PWr., 1989 (praca nie publikowana).
5. J. MAĆKIEWICZ, A. M. DZIUBEK: Zastosowanie soli żelaza i magnezu do oczyszczania wód powierzchniowych. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., nr SPR-22, 1993.

ASSING THE EFFICIENCY OF COMMERCIAL FERRIC COAGULANTS IN THE TREATMENT OF Odra RIVER WATER

Two novel ferric coagulants, Roflok-WP (ferric chloride, manufactured by Rokita-Brzeg Dolny) and PIX (ferric sulphate, made by Kemipol-Police), were tested for their efficiency in the coagulation of the Odra river water at natural and adjusted pH. Roflok-WP was found to yield better

flocculation effects than PIX, particularly at natural and alkaline pH of the water. Following adjustment of pH to the optimum value (6.5 to 6.8), the efficiencies of both the coagulants were similar.