

Tadeusz Kowalski

Zjawiska fizyczno-chemiczne występujące podczas oczyszczania wód na złożach dolomitowych

Dotychczas dolomity były wykorzystywane do uzdatniania wód podziemnych najczęściej w formie dolomitu prażonego. Jednakże ich właściwości wyrażające się dużą aktywnością chemiczną, pozwalającą m.in. na wzbogacenie oczyszczanej wody w magnez, predysponują je w szerokim zakresie także do oczyszczania wód powierzchniowych. Badania wykazały, że spełniają one dobrze rolę aktywnych złożów filtracyjnych. Mogą być stosowane w połączeniu ze wstępnym dawkowaniem do wody dwutlenku węgla, np. do uzdatniania kwaśnych i miękkich wód górskich [1,2]. Metoda ta pozwala na neutralizację i stabilizację buforowości wody z jednoczesnym wzbogaceniem jej w magnez i wapń oraz na usuwanie zanieczyszczeń organicznych. Zanieczyszczenia, a głównie substancje humusowe, zatrzymywane są w wyniku ich wiązania ze składnikami złoża [3,4].

Metodyka badań

Badania prowadzono na wodzie odrzańskiej, wodzie mieszanej (1 część wody z Oławy plus 3 części wody infiltracyjnej zasilających ZPW "Na Grobli" we Wrocławiu) oraz wodzie infiltracyjnej. Wodę poddawano koagulacji siarczanem żelazawym, który był wstępnie utleniany równoważnikową ilością wody chlorowej. Koagulant po utlenieniu dawkowano do zbiornika, w którym prowadzono proces koagulacji. Stosowano następujące dawki koagulantu: 50, 60 i 100 gFeSO₄·7H₂O/m³.

Po wydzieleniu kłaczków (czas sedymentacji 30 min) wodę dekantowano i filtrowano przez złożo dolomitu częściowo zde-

karbonizowanego o składzie CaCO₃·MgO (woda z Odry) lub przez złożo mieszane (0,55 m dolomitu plus 0,50 m dekarbonatu o uziarnieniu 2+4 mm). Wysokości złoża stosowanego do filtracji wody z Odry wynosiły 60 i 110 cm, a uziarnienie 0,5+7,0 mm. Stosowano następujące prędkości filtracji: 5, 10 i 15 m/h. Dla porównania, wodę po koagulacji filtrowano również przez filtr piaskowy (h=74 cm, d₁₀=1,2 mm, d₆₀=1,8 mm). Wodę mieszaną (bez koagulacji) i infiltracyjną filtrowano przez złożo dolomito-dekarbonatowe w warunkach opisanych wyżej.

Oczyszczanie wody w procesach koagulacji i filtracji

Badania prowadzono na dwóch różnych wodach. Jedna, tj. woda z Odry, charakteryzowała się wysokim i różnorodnym zanieczyszczeniem organicznym i podwyższonym zasoleniem, druga natomiast – mieszana – była znacznie mniej zanieczyszczona (tab. 1). Większość zanieczyszczeń organicznych w badanych wodach była usuwana w procesie koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym. Zmniejszenie BZT₅ po koagulacji wahało się od 46 do 70 % (Odra) i od 64 do 85 % (woda mieszana), utlenialności 44+63 % (Odra) i 23+60 % (woda mieszana) oraz OWO od 19 do 46 % (Odra) i do 36 % (woda mieszana). W procesie filtracji po koagulacji przez złożo dolomitu częściowo zdekarbonizowanego następuje wzrost odczynu, stężenia magnezu, twardości wody oraz częściowe usunięcie zanieczyszczeń organicznych. Przyrost stężenia magnezu (Odra: v_f=10 m/h i h_{zł}=1,10 m) wahał się od 15 do 60 %, a w przypadku wód mieszanych na złożu mie-

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny badanych wód

Oznaczenie	Jednostka	Woda z Odry		Woda mieszana		Woda infiltracyjna	
		maks.	min.	maks.	min.	maks.	min.
pH	–	7,90	6,2	8,2	7,15	7,5	7,1
Barwa	gPt/m ³	70	30	60	20,0	90	10
Zasadowość	gCaCO ₃ /m ³	120	55	155	120	150	120
Twardość	°tw	15,8	12,8	19,4	12,5	26,9	11,8
Wapń	gCa/m ³	81,5	62,8	115	66,4	155	65,7
Magnez	gMg/m ³	21,8	17,6	20,6	8,8	21,9	11,6
Żelazo ogólne	gFe/m ³	1,15	0,4	3,4	0,78	7,4	1,2
BZT ₅	gO ₂ /m ³	16,7	5,0	4,2	1,3	–	–
Utlenialność	gO ₂ /m ³	9,5	7,4	5,2	3,1	10	2,5
Substancje humusowe	g/m ³	7,10	2,4	5,5	1,4	–	–
OWO	gC/m ³	7,3	2,3	7,5	3,7	6,7	3,0

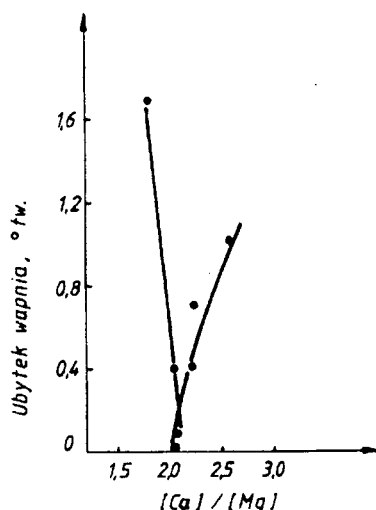
szanym (dolomit+dekarbonat) do 133 % (najczęściej 7+17 %), twardości – 8+21 % (Odra) i do 6 % (woda mieszana), natomiast pH wynosiło około 8,0. Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku filtracji przez złożo dolomitu prażonego był na-

stępujący: utlenialność do 27 % (Odra) i 23,3 % (woda mieszana), BZT₅ do 45 % (Odra) i do 100 % (woda mieszana), OWO do 6 % (Odra) i do 40 % (woda mieszana). Barwa wody po filtrze wahała się od 5 do 15 gPt/m³ (Odra) i od 5 do 10 gPt/m³ (woda mieszana), a zawartość żelaza ogólnego od 0,04 do 0,5 gFe/m³ (Odra) i od 0,04 do 0,2 gFe/m³ (woda mieszana). Po koagulacji i filtracji przez złożę piaskowe ubytek zanieczyszczeń zmienił się w tym samym zakresie jak dla złoża dolomitu prażonego lub mieszane.

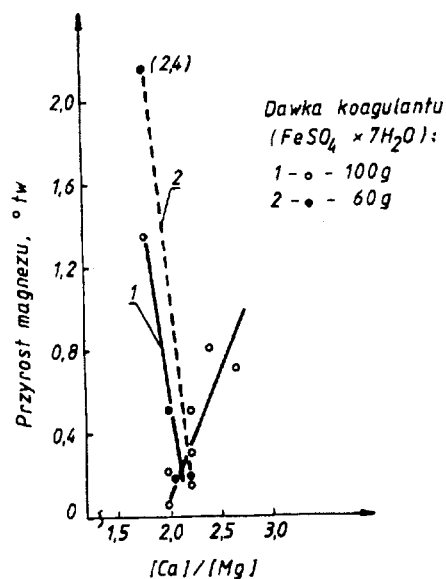
Badania wykazały, że na przebieg oczyszczania wody metodą koagulacji siarczanem żelazawym wstępnie utlenionym chlorem oraz filtracji mają wpływ następujące czynniki:

- podatność do tworzenia kompleksów związków żelaza z substancjami humusowymi i innymi zanieczyszczeniami,
- właściwości chemiczne układów koloidalnych.

Wynik oczyszczania wody w procesie koagulacji siarczanem żelazawym utlenionym chlorem zależy od stężenia żelaza w wo-



Rys.1. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg w wodzie Odry na ubytek wapnia w czasie koagulacji



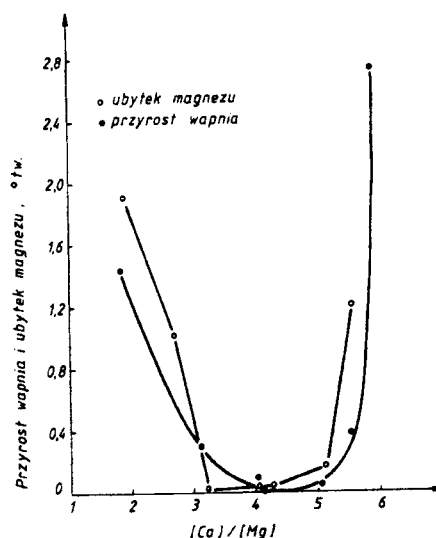
Rys.2. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na przyrost magnezu w wodzie z Odry w czasie koagulacji

dzie surowej, co wiąże się z formą utworzonego układu koloidalnego. Dla małych stężeń żelaza jego zawartość w odpływie, zarówno po filtrze piaskowym, jak i z dolomitu prażonego, maleje wraz ze wzrostem jego ilości w wodzie surowej [5]. Związane jest to najprawdopodobniej z występowaniem układów koloidalnych utworzonych na bazie substancji humusowych i związków żelaza. Dla większych stężeń żelaza w wodzie surowej stężenie żelaza po filtracji rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia w wodzie surowej [5]. Związane to jest najprawdopodobniej z występowaniem w wodzie kompleksów utworzonych na bazie związków żelaza i substancji humusowych. Dawkowany do wody koagulant żelazowy destabilizuje układy koloidalne.

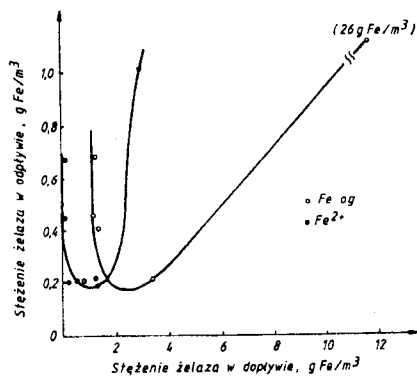
Na wynik koagulacji ma wpływ podatność zanieczyszczeń na destabilizację, która jest duża w przypadku układów kompleksowych typu substancje humusowe i związki żelaza. Efektem tego jest wysoki stopień usunięcia związków żelaza i substancji humusowych kosztem usuwania innych zanieczyszczeń organicznych [5]. Substancje humusowe tworzące układy koloidalne w wodach powierzchniowych zawierają między innymi pewną ilość grup karboksylowych, które przy $\text{pH} < 7$ dysocjują oddając protony w wyniku wymiany jonowej kationów, np. kationy wapnia i magnezu związane są w warstwie adsorpcyjnej koloidu, a kationy jednowartościowe, jak np. wodorowe czy sodowe, w warstwie dyfuzyjnej [6].

Związki żelaza, w przypadku nieobecności kationów wapnia i magnezu, wiązane są na zasadzie wymiany ligandów – $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, które są donorem protonów dla substancji humusowych [7]. Obecność kationów wapnia i magnezu, będących donorem protonów dla substancji humusowych, powoduje wzrost ich pojemności sorpcyjnych [8]. Sprzyja to tworzeniu koloidalnych układów ochronnych, np. w połączeniu ze związkami żelaza. Obniżony ładunek cząstek koloidalnych substancji humusowych, w wyniku obecności wapnia i magnezu, wymaga łączenia się ich większej ilości ze związkami żelaza dla neutralizacji potencjału.

Właściwości chemiczne występujących w wodzie układów koloidalnych zależą od stopnia zanieczyszczenia wody. W wodach stosunkowo czystych przeważają układy utworzone na bazie substancji humusowych i związków żelaza, które są stabilizowane przez kationy magnezowe, np. w wodach Oławy czy Widawy.



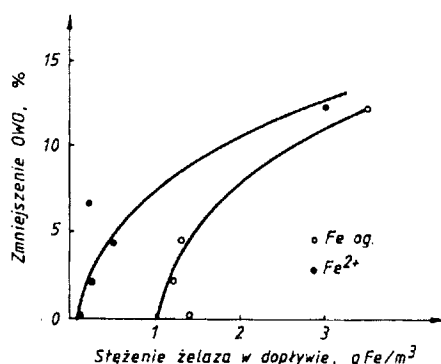
Rys.3. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg w wodzie mieszanej na zmianę stężenia kationów wapnia i magnezu w czasie koagulacji



Rys. 4. Wpływ stężenia żelaza w wodzie mieszanej na jego stężenie po filtracji przez złożo dolomitu prażonego

W wodach zanieczyszczonych występują układy koloidalne utworzone na bazie zanieczyszczeń organicznych, substancji humusowych, związków żelaza i czasami węglanu wapniowego, stabilizowane przez kationy wapniowe, np. w wodach Odry czy Ślęzy. Składniki występujące w tych układach są we wzajemnej równowadze. Wskazują na to uzyskane zależności stężenia żelaza i barwy wody lub zawartości substancji humusowych od wartości stosunku Ca/Mg [5]. W przypadku wód Oławy, stężenie żelaza i barwa wody maleją wraz ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg, a w wodach Odry rosną [5]. Spadek wartości stosunku ChZT/utl czy ChZT/BZT₅ [9] w wodach Odry wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg wskazuje na udział w tych układach koloidalnych również innych niż humusowe zanieczyszczeń organicznych.

Właściwości chemiczne układów kompleksowych występujących w wodach mają decydujący wpływ na przebieg koagulacji. W przypadku niskich stężeń związków żelaza produkty hydrolizy siarczanu żelazowego (np. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ czy $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$) reagują ze związkami humusowymi lub żelazowymi, wypierając wapń oraz wiążąc magnez w układach stabilizowanych magnezem lub wypierając magnez i wiążąc wapń w układach stabilizowanych wapniem. O takim przebiegu reakcji związków żelazowych z substancjami humusowymi świadczy równomolowy ubytek i przyrost wapnia lub magnezu w czasie koagulacji (rys.1+3) wód Odry lub wody mieszanej. Reakcje te opóźniają tworzenie koloidów uformowanych przez wodorotlenek żelaza, umożliwiając tym samym reakcję związków żelaza z innymi zanieczyszczeniami organicznymi, powodując ich destabilizację. W miarę wzrostu stężenia żelaza w wodzie spada reaktywność substancji humusowych z produktami hydrolizy związków żelaza, a rośnie tym sa-



Rys. 5. Wpływ stężenia żelaza w wodzie mieszanej na usuwanie zanieczyszczeń organicznych w czasie filtracji przez złożo dolomitu prażonego

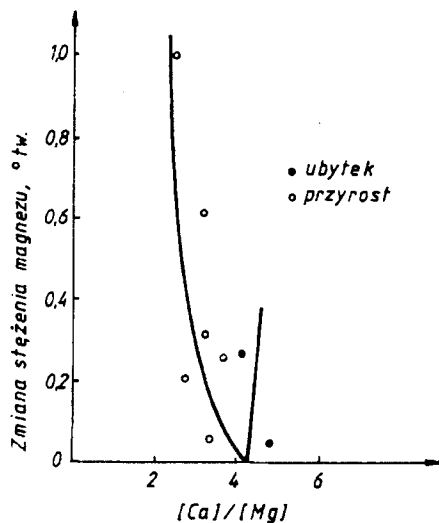
mym szybkość wydzielania aglomeratów utworzonych na wodorotlenku żelazowym. Wyrazem tego jest spadek wymiany wapnia i magnezu oraz usuwania innych zanieczyszczeń organicznych (rys.1+3). W wodach (np. w wodzie mieszanej), w których układy kompleksowe są stabilizowane magnezem, skuteczność usuwania innych zanieczyszczeń organicznych maleje, a związków żelaza rośnie wraz ze wzrostem stężenia substancji humusowych. Wskazuje to na występowanie układów kompleksowych utworzonych z substancji humusowych i związków żelazowych. Natomiast w wodach (np. woda z Odry), w których wraz ze wzrostem stężenia substancji humusowych obserwuje się efekt odwrotny, występują układy kompleksowe utworzone z substancji humusowych, związków żelaza i innych zanieczyszczeń organicznych.

W złożu dolomitu prażonego po koagulacji następuje destabilizacja pozostałych układów koloidalnych. Preferowane są układy typu: substancje humusowe i związki żelaza. Wyrazem tego jest dużo niższe stężenie żelaza w wodzie oczyszczonej w układzie: koagulacja siarczanem żelazowym wstępnie utlenionym chlorem i filtracja przez złożo dolomitu prażonego, które wahało się w granicach 0,04+0,5 gFe/m³, a barwa wynosiła od 5 do 15 gPt/m³. Natomiast w układzie ze złożem piaszkowym stężenie żelaza wahało się od 0,1 do 2,8 gFe/m³, a barwa wody od 10 do 60 gPt/m³.

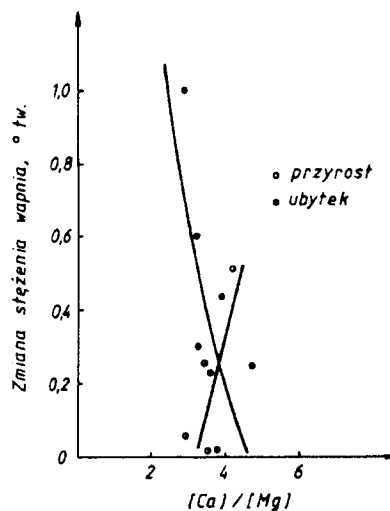
Oczyszczanie wody w procesie filtracji przez złożo dekarbonatowo-dolomitowe

W czasie filtracji wody mieszanej lub infiltracyjnej przez złożo dekarbonatowo-dolomitowe usuwane są zanieczyszczenia organiczne i związki żelaza. Stopień zmniejszenia utlenialności wynosi od 11 do 78 %, zaś barwy od 40 do 89 %. Stężenie żelaza po filtracji przez to złożo wynosi około 0,2 gFe/m³, utlenialność od 2,0 do 4,1 gO₂/m³, a barwa wody od 10 do 25 gPt/m³ [10].

Zasadniczą rolę podczas filtracji przez złożo dekarbonatowo-dolomitowe odgrywają procesy destabilizacji układów koloidalnych występujących w wodach powierzchniowych. Na wynik tych procesów mają wpływ takie same czynniki jak w przypadku koagulacji wody związkami żelaza. Podobnie stężenie żelaza po filtracji zależy od jego stężenia w wodzie surowej, co związane jest – jak w procesie koagulacji – z występowaniem różnych form układów kompleksowych (rys. 4). W złożach następuje współusuwanie kompleksów utworzonych na bazie substancji humusowych i związków żelaza z zanieczyszczeniami organicznymi (rys. 5). Odbyna się to na drodze reakcji zanieczyszczeń organicznych ze składnikami złoża, w wyniku czego następuje ich destabilizacja. W przypadku, gdy stosunek molowy Ca/Mg jest mniejszy od 4,4 (rys.6, 7) zanieczyszczenia przyłączają wapń, a w filtracji następuje wzrost stężenia magnezu. Gdy ten stosunek jest większy od 4,4 to układy kompleksowe wiążą się z magnezem, a w wodzie oczyszczonej stwierdza się wzrost stężenia wapnia. Przyłączone kationy wapnia lub magnezu powodują, że stosunek Ca/Mg w kompleksach organicznych zbliża się do wartości 4,4, a więc tej, przy której nie występuje wymiana tych kationów. Stan ten najprawdopodobniej ułatwia destabilizację układów koloidalnych występujących w wodzie. Odpowiada on minimalnemu stężeniu żelaza na krzywej na rysunku 4, podobnie jak w przypadku wody mieszanej poddanej filtracji czy też koagulacji. Spadek efektu usuwania innych zanieczyszczeń organicznych wraz ze wzrostem stężenia substancji humusowych wskazuje na występowanie w wodzie infiltracyjnej układów kompleksowych utworzonych z substancji humusowych i związków żelaza.



Rys. 6. Wpływ stosunku Ca/Mg w wodzie infiltracyjnej na zmianę stężenia magnezu w wyniku filtracji przez złożo dekarbonatowo-dolomitowe



Rys. 7. Wpływ stosunku Ca/Mg w wodzie infiltracyjnej na zmianę stężenia wapnia w wyniku filtracji przez złożo dekarbonatowo-dolomitowe

Podsumowanie

Układ oczyszczania wody – koagulacja siarczanem żelazawym wstępnie utlenionym chlorem i filtracja przez złożo dolomitu pżaznogo (np. dekarbonat) – pozwala na oczyszczanie wody w wysokim stopniu, a także na eliminację lub zmniejszenie niekorzystnych zjawisk występujących podczas koagulacji solami żelazowymi, takich jak wtórne zabarwienie wody i związane z tym podwyższone stężenie żelaza. Na wynik procesu oczyszczania wody ma wpływ podatność do tworzenia układów koloidalnych przez zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne w wodach oraz ich właściwości chemiczne. Układ oczyszczania polegający na filtracji wody przez złożo mieszane, dekarbonatowo-dolomitowe, może mieć zastosowanie do uzdatniania niezbyt zanieczyszczonych wód. W czasie filtracji następuje współusuwanie układów koloidalnych i zanieczyszczeń organicznych. Oba sposoby oczyszczania pozwalają na wzbogacenie wody w magnez oraz na jej neutralizację. Umożliwia to wyeliminowanie urządzeń do przygotowania i dawkowania wapna.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Oczyszczanie wód miękkich z potoków górskich. *Ochrona Środowiska*, 1990, nr 2(43), ss.11–14.
2. Patent nr 154036.
3. T. KOWALSKI: Oczyszczanie wód kwaśnych i miękkich na złożach dolomitowych. *GWITS*, 1992, nr 8, ss. 197–200.
4. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Sposób uzdatniania zanieczyszczonych wód powierzchniowych i podziemnych. Zgłoszenie patentowe nr P-292237.
5. T. KOWALSKI: Analiza zjawisk zachodzących w czasie oczyszczania wód powierzchniowych metodą koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 1–2(48–49), ss. 45–51.
6. E. TIPPING, C. WOOF, M. A. HURLEY: Humic substances in acid surface waters; Modeling aluminium binding, contribution to ionic charge balance and control of pH. *Wat.Res.*, 1991, Vol. 25, pp. 415–435.
7. E. TIPPING, C. A. BACKES, M. A. HURLEY: The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances; A model incorporating binding-site heterogeneity and macroinorganic binding-site heterogeneity effects. *Wat.Res.*, 1988, Vol. 22, pp. 597–611.
8. E. TIPPING: The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, Vol. 49, pp. 91–199.
9. T. KOWALSKI: Degree of biochemical decomposition of pollutants in water and sewage. *Acta hydrobiologica*, 1990, No. 3/4, pp. 279–292.
10. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Sposób uzdatniania wód powierzchniowych. Zgłoszenie patentowe nr P-297900.

PHYSICO-CHEMICAL PHENOMENA ASSOCIATED WITH WATER TREATMENT ON DOLOMITE BEDS

Investigated were two water treatment systems. One of these involved ferrous sulphate coagulation (with preoxidation of the coagulant with chlorine) and filtration on a partly decarbonized dolomite bed. The treatment efficiency was very high. It was also possible to eliminate or reduce some undesirable phenomena concomitant with ferrous salt coagulation, such as secondary colour increase and elevated iron concentrations. The treatment effect was found to depend on the ability of the organic and

inorganic pollutants to form colloidal systems, and on the physicochemical properties of the pollutants. The other treatment system made use of a decarbonized dolomite bed for the purpose of filtration. This technological system was of utility when the water to be treated was not very polluted. The filtration process provided co-removal of colloids and organic compounds. Both the treatment systems yielded magnesium-enrichment and neutralization of the effluent.