

Tadeusz Kowalski

Wpływ polimeryzacji chlorku żelaza na koagulację domieszek wód

Bezpośredni wpływ na przebieg koagulacji domieszek wód powierzchniowych mają substancje humusowe występujące w kompleksach ze związkami żelaza [1,2]. W wodach rzecznych stosunkowo czystych (Oława, Widawa), kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane są kationami magnezu, tzn. stężenie związków żelaza i substancji humusowych maleje wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg. W wodach zanieczyszczonych (Odra) kompleksy te są stabilizowane kationami wapnia, tzn. stężenie substancji humusowych i związków żelaza rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg. W wodach o średnim stopniu zanieczyszczenia mogą występować oba typy kompleksów.

Przebieg koagulacji domieszek wód zależy między innymi od zastosowanych koagulantów, co wynika z ich różnych właściwości chemicznych. Na przebieg oczyszczania wody metodą koagulacji chlorowanym siarczanem żelaza (II) oraz filtracji mają wpływ następujące czynniki:

- podatność do tworzenia kompleksów związków żelaza z substancjami humusowymi i innymi zanieczyszczeniami,
- właściwości chemiczne układów koloidalnych [1,2].

Efekt oczyszczania wody w procesie koagulacji chlorowanym siarczanem żelaza (II) zależy od stężenia związków żelaza w wodzie surowej, co wiąże się z formą utworzonego układu koloidalnego. Dla małych stężeń żelaza w oczyszczanej wodzie skuteczność usuwania związków organicznych, a także zawartość związków żelaza w odpliwie (po koagulacji i filtracji) maleje wraz ze wzrostem jego ilości w wodzie surowej [1,2]. Związane jest to najprawdopodobniej z występowaniem rozpuszczalnych układów kompleksowych utworzonych na bazie substancji humusowych i związków żelaza. Dla większych stężeń żelaza w wodzie surowej stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz stężenie żelaza po koagulacji i filtracji, po osiągnięciu wartości minimalnej (minimalne stężenie żelaza, minimalny stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych), rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia w wodzie surowej. Związane jest to najprawdopodobniej z występowaniem w wodzie kompleksów utworzonych na bazie związków żelaza i substancji humusowych.

Właściwości chemiczne układów kompleksowych występujących w wodach mają decydujący wpływ na przebieg koagulacji. Produkty hydrolizy siarczanu żelaza (II), takie jak np. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, reagują z substancjami humusowymi i związkami żelaza, wypierając wapń oraz wiążąc magnez w układach stabilizowanych magnezem lub wypierając magnez i wiążąc wapń w układach stabilizowanych wapniem. O takim przebiegu reakcji związków żelaza z substancjami humusowymi

świadczy równomolowy ubytek wapnia i przyrost magnezu w wypadku koagulacji domieszek wody odrzańskiej oraz zjawisko odwrotne – w wypadku koagulacji domieszek wody zmieszanej (jedna część wody z Oławy + trzy części wody infiltracyjnej z Oławy) [1,2]. Reakcje te opóźniają tworzenie koloidów uformowanych przez związki żelaza i substancje humusowe, umożliwiając tym samym reagowanie związków żelaza z innymi zanieczyszczeniami organicznymi, powodując ich destabilizację. W miarę wzrostu stężeń związków żelaza w wodzie rośnie reaktywność substancji humusowych z produktami ich hydrolizy, a tym samym rośnie szybkość wydzielania aglomeratów utworzonych ze związkami żelaza, czego wyrazem jest spadek wymiany wapnia i magnezu oraz usuwania innych zanieczyszczeń organicznych.

Jeżeli po koagulacji domieszek wody prowadzona jest filtracja przez złożo dolomitu prażonego, wówczas następuje destabilizacja pozostałych układów koloidalnych, przy czym preferowane są układy typu: związki żelaza i substancje humusowe. Wyrazem tego zjawiska było dużo niższe stężenie związków żelaza w oczyszczonej wodzie odrzańskiej w procesach koagulacji chlorowanym siarczanem żelaza (II) i filtracji przez złożo dolomitu prażonego ($0,04+0,50 \text{ gFe/m}^3$, barwa $5+15 \text{ gPt/m}^3$), w porównaniu z filtracją przez złożo piaskowe ($0,1+2,8 \text{ gFe/m}^3$, barwa $10+60 \text{ gPt/m}^3$) [1,2].

W przypadku koagulacji siarczanem glinu (woda odrzańska) reakcje tworzenia kompleksów glinu i jego związków z kompleksami żelazowo-humusowymi nie mają tak dużego wpływu na wynik procesu. Stężenia żelaza po koagulacji i filtracji były niskie i wynosiły około $0,02 \text{ gFe/m}^3$. Podobnie stężenie glinu przy $\text{pH} < 8,0$ wynosiło $0,075 \text{ gAl/m}^3$ i zależało raczej od pH niż od reakcji, w wyniku których powstają rozpuszczalne kompleksy. Zjawiska te mają wpływ na skuteczność usuwania związków organicznych. Podobnie, jak w przypadku koagulacji chlorowanym siarczanem żelaza (II), stopień obniżenia utlenialności wody w wyniku koagulacji, a następnie filtracji, maleje wraz ze wzrostem stężenia żelaza w wodzie surowej. Przy stężeniu około $0,6 \text{ Fe/m}^3$ osiąga minimum i następnie rośnie. Jednakże zakres zmiany stopnia obniżenia utlenialności wynosił w tym wypadku $60+40\%$ po koagulacji i $70+45\%$ po koagulacji i filtracji. Było to związane z innym mechanizmem reakcji siarczanu glinu i produktów jego hydrolizy z kompleksami żelazowo-humusowymi. W wyniku tych reakcji powstają między innymi kompleksy nierozpuszczalnych soli lub nierozpuszczalny kompleks żelazowo-humusowo-glinowy.

Powstawaniu nierozpuszczalnych kompleksów soli towarzyszy wymiana wapnia na magnez lub odwrotnie, w zależności od ich właściwości chemicznych, powodując wydłużenie czasu ich tworzenia, co umożliwia przebieg reakcji glinu i produktów hydrolizy z innymi zanieczyszczeniami organicznymi,

podnosząc tym samym skuteczność oczyszczania wody. Reakcji powstawania kompleksu żelazowo-humusowo-glinowego nie towarzyszy wymiana wapnia na magnez czy odwrotnie. Jest ona jednak procesem przebiegającym z pewnym opóźnieniem, gdyż przebiega po reakcjach hydrolizy siarczanu glinu.

Właściwości chemiczne koagulantów sprawiają, że w wodzie oczyszczonej występują duże wahania zawartości związków żelaza (np. po koagulacji solami żelaza i filtracji – 0,1+0,6 gFe/m³) oraz zanieczyszczeń organicznych (np. dla koagulacji solami żelaza i filtracji stopień obniżenia utlenialności wody odrzańskiej wynosił 0+25%, a dla siarczanu glinu – 45+70%). W celu wyeliminowania tych niedogodności należałoby zmienić właściwości fizyczno-chemiczne kompleksów żelazowo-humusowych występujących w wodach powierzchniowych lub zmodyfikować koagulanty i stosować odpowiednie złoża filtracyjne, np. z dolomitu częściowo zdekarbonizowanego. Taką próbą było zastosowanie do koagulacji polimeryzowanego chlorku żelaza.

Właściwości spolimeryzowanego chlorku żelaza

Proces polimeryzacji prowadzony jest najczęściej przez dawkowanie wodorotlenku sodu do roztworu chlorku żelaza. Stopień polimeryzacji oraz rodzaj wytworzonego polimeru zależą od stosunku OH⁻/Fe w koagulancie (maksymalny teoretyczny OH⁻/Fe=3) i od czasu trwania procesu (tab.1) [4]. W wyniku polimeryzacji można otrzymać trzy podstawowe rodzaje roztworów spolimeryzowanego wodorotlenku żelaza, tj. Fe_a, Fe_b i Fe_c. Roztwór Fe_a zawiera Fe³⁺, Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺ i dimer Fe₂(OH)₂⁴⁺. Roztwór Fe_b zawiera dwa rodzaje polimerów, Fe_x(OH)_y^{(3x-y)+} i Fe_xO_z(OH)_y^{(3x-2z-y)+}, gdzie x zmienia się od kilkuset do kilku tysięcy. Najaktywniejszą formą – z chemicznego punktu widzenia – jest roztwór Fe_b, który po upływie 10+15 dób ulega przemianom w roztwór Fe_c [4].

Metodyka badań

Koagulację domieszek wody odrzańskiej prowadzono metodą testu naczyniowego (2 min szybkiego mieszania, 20 min wolnego mieszania, 30 min sedymentacji), po czym wodę poddawano filtracji z prędkością 10 m/h przez złożo dolomitu częściowo zdekarbonizowanego (nMgO·mCaCO₃) o wysokości 1,5 m i uziarnieniu 2+4 mm. Wodę po koagulacji i filtracji poddawano analizie fizyczno-chemicznej. Koagulację prowadzono dwoma rodzajami chlorku żelaza – czysty Roflok-WP oraz spolimeryzowany przy stosunku OH⁻/Fe=2 po czasie 2 h. Tak prowadzony proces polimeryzacji pozwolił na uzyskanie około 43% roztworu Fe_b, 25% roztworu Fe_a i 33% roztworu Fe_c (tab.1). Stosowano stałą dawkę koagulantu wynoszącą około 65 g/m³.

Tabela 1. Skład roztworu chlorku żelaza w zależności od stopnia polimeryzacji (%) [4]

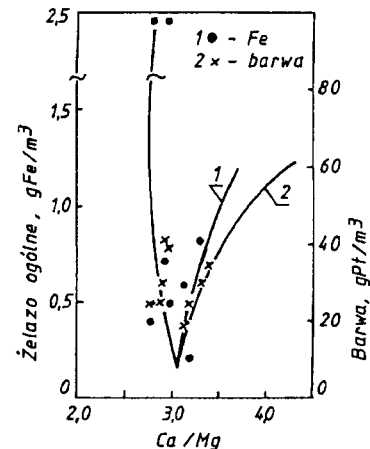
OH ⁻ /Fe	Rodzaj roztworu	Czas polimeryzacji, h				
		1+2	7+8	24+25	120	288
0,4	Fe _a	95,54	78,30	76,46	–	70,71
	Fe _b	0,00	1,95	2,32	–	0,00
	Fe _c	4,46	19,75	21,22	–	29,29
1,0	Fe _a	66,07	58,68	56,07	53,93	56,79
	Fe _b	10,71	7,30	2,86	1,70	0,00
	Fe _c	23,22	34,02	41,07	44,37	43,21
1,5	Fe _a	40,18	38,39	38,21	37,50	37,50
	Fe _b	25,89	15,18	8,04	3,75	0,00
	Fe _c	33,93	46,43	53,75	58,75	62,50
2,0	Fe _a	25,34	21,79	20,36	19,29	19,23
	Fe _b	41,86	16,25	8,57	5,71	0,00
	Fe _c	32,80	61,96	71,07	75,00	80,77

Wyniki badań

Woda odrzańska charakteryzowała się podwyższoną barwą i mętnością (tab.2). W wodzie dominowały dwa typy kompleksów żelazowo-humusowych: stabilizowane magnezem i wapniem (rys.1). Stosowane koagulanty pozwoliły na uzyskanie podobnych efektów oczyszczania. Stopień obniżenia barwy w przypadku niepolimeryzowanego chlorku żelaza (FeCl₃) wahał się w granicach 30+90%, a w wyniku stosowania formy spolimeryzowanej (PoliFeCl₃) – 0+90%. Stopień obniżenia utlenialności dla FeCl₃ wynosił 40+55%, a dla PoliFeCl₃ – 30+52%.

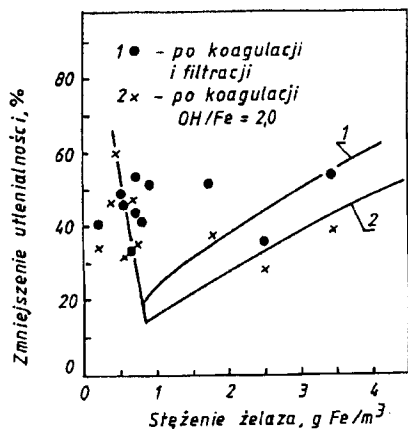
Tabela 2. Skład wody odrzańskiej

Parametr, jednostka	Min.	Średnio	Maks.
Barwa, gPt/m ³	20	30	40
Mętność, g/m ³	0	20	40
pH, –	7,29	–	7,75
Wapń, °tw	7,2	9,3	11,4
Magnez, °tw	2,2	4,3	6,4
Żelazo og., gFe/m ³	0,2	2,0	3,8
Chlorki, gCl ⁻	84	231	378
Zasadowość og., val/m ³	1,3	2,1	2,8
Utlenialność, gO ₂ /m ³	5,0	7,2	9,4
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	3,6	4,9	6,2
Ca/Mg, –	1,78	2,50	3,27



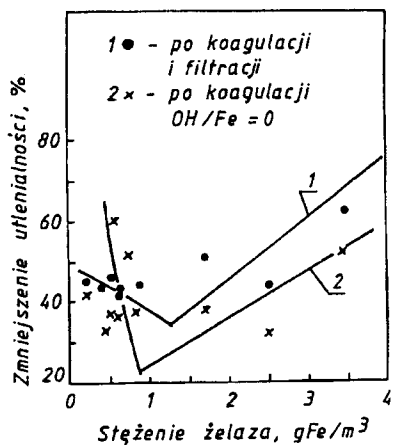
Rys. 1. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg w wodzie odrzańskiej na barwę i stężenie żelaza

Analiza wyników badań wykazała, że przebieg oczyszczania wody przy użyciu obu form koagulantów był podobny, jak przy stosowaniu chlorowanego siarczanu żelaza (II). Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych i stężenie żelaza w oczyszczonej wodzie w przypadku obu koagulantów zależały od stężenia żelaza w wodzie surowej (rys.2+4).



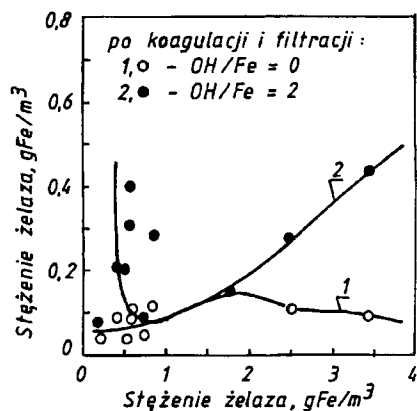
Rys. 2. Wpływ stężenia żelaza w wodzie odrzańskiej na zmniejszenie utlenialności w procesach koagulacji i filtracji

Wskazuje to na powstawanie rozpuszczalnych kompleksów żelazowo-humusowych w wyniku reakcji produktów hydrolizy i polimeryzacji koagulantów z substancjami humusowymi występującymi w oczyszczanej wodzie. Punkt minimalny na krzywych na rysunkach 2 i 3 był wynikiem bezpośrednich reakcji produktów hydrolizy i polimeryzacji z substancjami humusowymi, które powodowały spadek stopnia usuwania innych zanieczyszczeń organicznych.

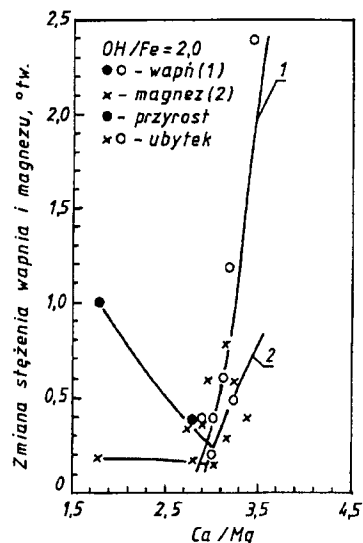


Rys. 3. Wpływ stężenia żelaza w wodzie odrzańskiej na zmniejszenie utlenialności w procesach koagulacji i filtracji

Reakcjom koagulantów z substancjami humusowymi towarzyszyła wymiana wapnia na magnez w obszarze występowania kompleksów stabilizowanych magnezem (w przypadku PoliFeCl₃) i ubytek wapnia (ok. 2,5 0^{tw}) i magnezu (ok. 0,6 0^{tw}) w obszarze występowania kompleksów stabilizowanych wapniem (rys.5).

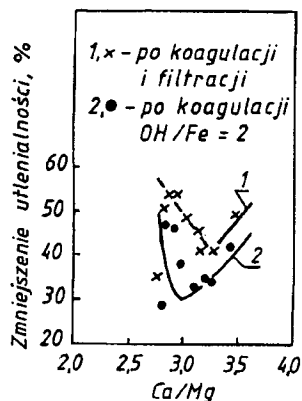


Rys. 4. Wpływ stężenia żelaza w wodzie odrzańskiej na stężenie żelaza po procesach koagulacji i filtracji

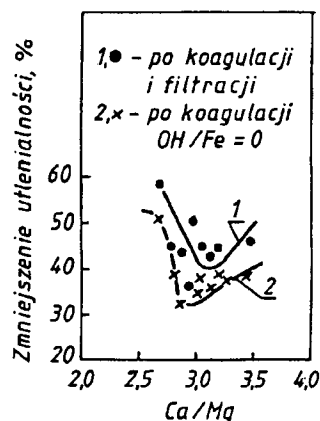


Rys. 5. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na zmianę stężeń wapnia i magnezu podczas koagulacji

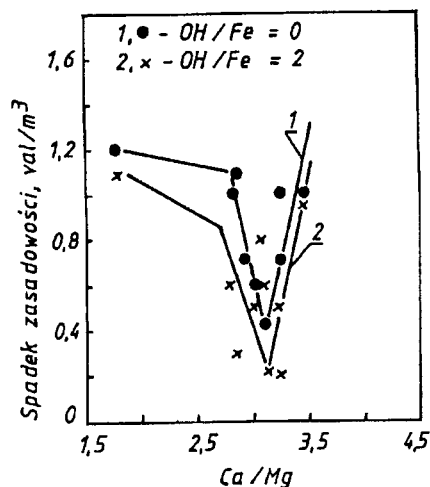
Współwystępowanie procesów wymiany wapnia na magnez powodowało opóźnienie reakcji produktów hydrolizy i polimeryzacji z substancjami humusowymi, umożliwiając tym samym ich reakcje z innymi zanieczyszczeniami organicznymi, zwiększając tym samym skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w obszarze poza punktem równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie żelazowo-humusowym (rys.6 i 7 - punkt minimalny). W punkcie równowagi wapniowo-magnezowej pobór i wymiana wapnia na magnez podczas koagulacji występowały w minimalnym stopniu (rys.5). Punkt ten odpowiadał stanowi przejścia układów kompleksowych stabilizowanych magnezem w układy stabilizowane wapniem (rys.1).



Rys. 6. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na stopień zmniejszenia utlenialności w procesach koagulacji i filtracji



Rys. 7. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na zmniejszenie utlenialności w procesach koagulacji i filtracji



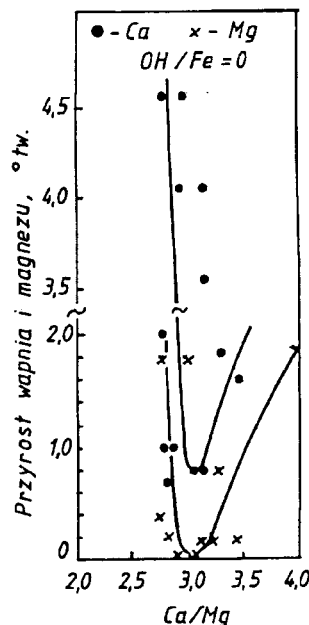
Rys. 8. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg w wodzie odrzańskej na spadek zasadowości podczas koagulacji

Procesom koagulacji towarzyszył zmienny spadek zasadowości, o podobnym przebiegu dla obu koagulantów (rys.8). Maksymalny spadek zasadowości dla FeCl_3 wyniósł $1,2 \text{ val/m}^3$, a dla PoliFeCl_3 – $1,1 \text{ val/m}^3$ (rys.8). Był on wynikiem reakcji produktów hydrolizy i polimeryzacji stosowanych koagulantów z zanieczyszczeniami wody. Minimalny spadek zasadowości ($0,2 \text{ val/m}^3$ – rys.8) wskazywał na przewagę bezpośrednich reakcji nieshydrolizowanego FeCl_3 w obu przypadkach z substancjami humusowymi, podobnie jak w procesie koagulacji chlorowanym siarczanem żelaza (II) [1,2].

Podczas filtracji wody przez złożo dolomitowo częściowo zdekarbonizowanego następowała częściowa destabilizacja rozpuszczonych kompleksów żelazowo-humusowych (rys. 2, 3, 6, 7), w wyniku której wystąpił wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych o około 10%. Ponadto agresywny dwutlenek węgla, obecny w wodzie po koagulacji, reagując ze składnikami złoża dolomitowego rozpuszczał je, powodując wzrost stężeń wapnia i magnezu w wodzie (rys.9). W efekcie następowało zniwelowanie powstałych podczas koagulacji strat w zawartości wapnia i magnezu, a także korekta pH wody oczyszczonej.

Wnioski

◆ Polimeryzacja chlorku żelaza nie zmieniła skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie koagulacji. Nie wyeliminowała też podstawowych wad koagulantów, tj. zmienności stopnia usuwania zanieczyszczeń



Rys. 9. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg w wodzie odrzańskej na przyrost wapnia i magnezu w wyniku koagulacji i filtracji przez złożo dolomitowo częściowo zdekarbonizowanego

organicznych i związków żelaza, gdyż reakcje produktów hydrolizy i polimeryzacji z substancjami humusowymi były zbliżone do reakcji w przypadku niespolimeryzowanego chlorku żelaza lub chlorowanego siarczanu żelaza.

◆ Filtracja wody przez złożo dolomitowo częściowo zdekarbonizowanego, stosowana po koagulacji, pozwoliła na destabilizację rozpuszczonych kompleksów żelazowo-humusowych, korektę pH oraz wzbogacenie wody w wapń i magnez.

LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Wpływ właściwości chemicznych zanieczyszczeń wód na dobór koagulantów. *Ochrona Środowiska*, 1995, nr 4(59), ss. 3–8.
2. T. KOWALSKI: Zastosowanie dolomitów częściowo zdekarbonizowanych do uzdatniania wody. *GWITS*, 1995, nr 8, ss. 279–283.
3. T. KOWALSKI: Water treatment by ferrous sulfate coagulation and dolomite bed filtration. *EPE*, 1993, No. 1–4, pp. 31–43.
4. H. X. TANG, B. Z. TIAN, Z. K. LUAN, Y. ZHANG: Inorganic polymer flocculant – polyferric chloride, its properties, efficiency and production. *Chemical Water and Wastewater Treatment III*. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg 1994, pp. 57–69.

Effect of Ferric Chlorite Polymerization on the Efficiency of Water Coagulation

Water samples collected from the Odra river were treated by ferric chloride coagulation at varying polymerization of the coagulant ($\text{OH}/\text{Fe}=0$; $\text{OH}/\text{Fe}=1.5$; $\text{OH}/\text{Fe}=2.0$). The dosage of polymerized ferric chloride was found to have no effect on the efficiency of organic matter removal. Non-polymerized ferric chloride yielded better removal efficiencies, especially for COD, which were by 5 to 10% higher than when polymerized ferric chloride was applied. The same holds for the removal of other

organic substances and coloured matter. The application of polymerized ferric chloride did not affect the chemism of the coagulation process, which manifested in the occurrence of a minimum in the COD reduction versus Ca/Mg curve. Polymerization of ferric chloride had a noticeable effect on the concentration of iron in the effluent from the coagulation-filtration process.