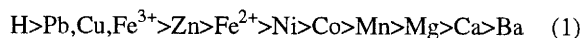


Tadeusz Kowalski

Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych solami glinu i żelaza

Głównym czynnikiem wpływającym na przebieg koagulacji domieszek wód są substancje humusowe [1,2], które charakteryzują się między innymi zdolnością do wiązania kationów, w tym wapnia i magnezu. Energię wejścia do kompleksu humusowego, np. dla kwasów huminowych obrazuje następujący szereg (energię wyjścia z kompleksu obrazuje ten sam szereg w odwrotnym kierunku) [3]:



Badania wykazały, że substancje humusowe występujące w wodach Odry i Oławy charakteryzowały się większym powinowactwem do kationów magnezu niż wapnia, przy czym substancje humusowe w tych samych próbkach wody wiązały po dawkowaniu obojętnych soli wapnia ($CaCl_2$) i magnezu ($MgSO_4$) od 1,3 (Odra) do 1,9-krotnie więcej (Oława) kationów magnezu niż wapnia [4]. Właściwości fizyczno-chemiczne substancji humusowych, wpływające na przebieg koagulacji wynikają z budowy ich miceli (rys.1) [5].

H	D	S
-COOH		
-COOH		
-COO ⁻		
-COO ⁻		
-COO ⁻		
WAH		
-COO		
-COO	Al ³⁺	Al ³⁺
-COO	AlOH ²⁺	AlOH ²⁺
-COO		
-COO	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₂ ⁺
WA		
-COO		
-COO		
WA		
WA		
-COO	Ca ²⁺	Ca ²⁺
-COO		
-COO		
WA	Na ⁺	Na ⁺
-COO		
WA		
-COO		
WA		X ⁻

Rys. 1. Model warstwy podwójnej substancji humusowych [5]

Na powierzchni substancji humusowych (H) wiązane są przez grupy karboksylowe kationy głównie wapnia i magnezu oraz ewentualnie kationy glinu i produkty jego hydrolyzy. W warstwie dyfuzyjnej (D) wiązane są również kationy, np. sodu. Warstwa dyfuzyjna (D) kontaktuje się z roztworem wodnym (S), w którym dominują w jej bezpośrednim sąsiedztwie kationy oraz w mniejszej ilości aniony. Ilość kationów związanych w omawianych warstwach zależy od pH, które decyduje o stopniu dysocjacji grup karboksylowych oraz grup fenolowych.

W warstwach tych, zgodnie z koncepcją równowagi membranowej Donnana, muszą być spełnione dwa warunki, tj. równości potencjału chemicznego elektrolitu i elektroobjętości w każdym punkcie układu. Stężenia kationów w poszczególnych warstwach można zapisać następująco [5]:

$$\frac{[H^+]_D}{[H^+]_S} = \frac{[M^+]_D}{[M^+]_S} = \left(\frac{[M^{2+}]_D}{[M^{2+}]_S} \right)^{1/3} = \left(\frac{[M^{3+}]_D}{[M^{3+}]_S} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Z opisanych relacji wynika, że zmiana stężenia kationów w roztworze musi towarzyszyć odpowiadająca zmiana w warstwie dyfuzyjnej. Następnym czynnikiem wpływającym na przebieg koagulacji jest stosunek molowy Ca/Mg w wodzie [1,2]. Zgodnie z szeregiem (1) oraz z uzyskanymi wynikami badań, w wodach Odry i Oławy magnez charakteryzował się większym powinowactwem niż wapń. Magnez będzie się znajdował po lewej stronie w stosunku do wapnia w szeregu (1). Jednakże wiadomo, że kolejność wejścia albo energii wejścia można zmienić zwiększając odpowiednio stężenie któregoś z kationów, jak to ma miejsce w procesie wymiany jonowej. Chcąc wyprzeć z jonitu kation znajdujący się po lewej stronie od niego (1) stężenie kationów powinno być 2+3-krotnie większe niż stężenie jonu wymienianego [6]. Tak więc wartość stosunku molowego Ca/Mg wpłynie na procesy wymiany kationów w czasie koagulacji.

Następnym czynnikiem wpływającym na przebieg koagulacji jest elektryczny stan powierzchni międzyfazowej, który obrazują m.in. potencjał elektrokinetyczny (ζ) oraz gęstość powierzchniowa ujemnego ładunku kompleksu, którą można opisać równaniem [7]:

$$\delta_p = \left(\frac{C_T}{K_{1C}[H^+] + K_{2C}[Ca^{2+}] + 1} \right) (K_{2C}[Ca^{2+}] - 1) \quad (3)$$

gdzie:

C_T – całkowite stężenie miejsc aktywnych

K_{1C} – stała dysocjacji grup funkcyjnych kompleksu humusowego (grupy karboksylowe i fenolowe)

K_{2C} – stała nietrwałości kompleksu substancji humusowych wapnia lub magnezu

Z równania (3) wynika, że gęstość ładunku zależy od stężenia substancji humusowych, pH i stężenia wapnia lub magnezu w wodzie.

Metodyka badań

W badaniach stosowano wody z Odry (263 km) i Oławy (1 km przed ujściem do Odry). Do próbek wody dawковано chlorek wapnia w ilości 10 i 20 gCa/m³ lub siarczan magnezu w ilości 6 i 12 gMg/m³ z wyprzedzeniem około 8 min w stosunku do dawkowania koagulantu. Do koagulacji stosowano stałe ilości siarczanu glinu – 100 g/m³ i chlorek żelaza (III) – 47 g/m³.

Dla porównania wykonano również testy koagulacji bez dawkowania soli wapnia i magnezu oraz określono wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na skład wód. Po koagulacji próbki przesączono przez miękki sącdek i wykonano analizy fizyczno-chemiczne. Badane wody charakteryzowały się podobnym stopniem zanieczyszczenia organicznego. Wody z Oławy miały wyższą twardość i zasadowość, średnio około 80%.

Dyskusja wyników

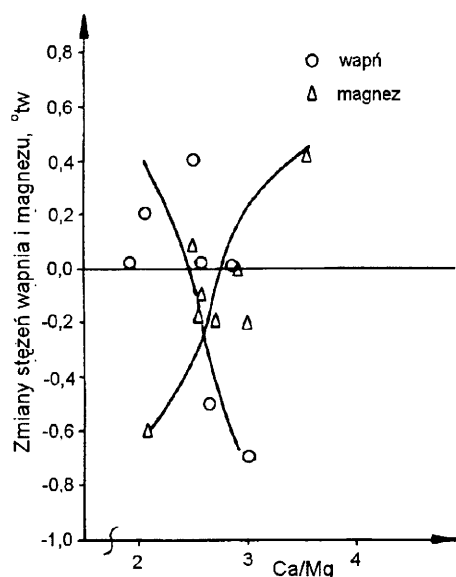
Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji

Po dawkowaniu koagulantów do wód przebiegają zasadniczo dwa konkurencyjne procesy:

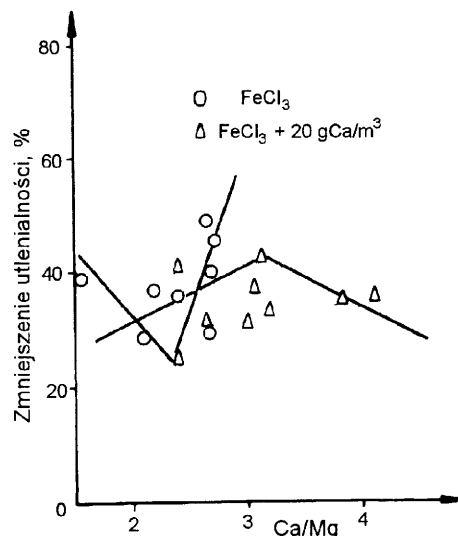
- bezpośrednie reakcje koagulantu lub produktu hydrolizy z substancjami humusowymi,
- reakcje koagulantu z wodorowęglanami, w wyniku których przebiegają reakcje hydrolizy.

Przebieg reakcji substancji humusowych z koagulantami zależy od ich rodzaju oraz od wartości stosunku molowego Ca/Mg. Są to reakcje typu jonowego, gdyż w wyniku ich przebiegu stwierdza się wymianę wapnia na magnez lub odwrotnie, w zależności od wartości stosunku Ca/Mg, lub tylko np. ubytek wapnia lub magnezu (rys.2). Wydajność tych reakcji zależy od wartości stosunku Ca/Mg. Dla skrajnych wartości stosunków Ca/Mg, np. dla wód Odry, stwierdza się maksymalną ich wydajność. Stopień przereagowania z substancjami humusowymi jest maksymalny. W wyniku uzyskuje się najwyższy stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych (rys.3), co jest związane z tym, że reakcje przebiegają z dużą szybkością w całej objętości roztworu.

W miarę zmiany wartości stosunku Ca/Mg w kierunku stosunku równowagowego, wydajność bezpośrednich reakcji substancji humusowych z koagulantem maleje oraz spada stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych (rys.2,3). Minimalna wydajność występuje dla wartości stosunku Ca/Mg, przy której stwierdza się najmniejszy stopień wymiany wapnia na magnez lub odwrotnie. Można mówić wówczas o stanie równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie. Występuje on dla wód Odry dla wartości stosunku Ca/Mg=2+3,



Rys. 2. Zmiany stężeń wapnia i magnezu w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu w zależności od stosunku molowego Ca/Mg



Rys. 3. Stopień obniżenia utlenialności w wyniku koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III), z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia, w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

a dla Oławy powyżej 3,5 [4]. Jednocześnie rośnie udział reakcji koagulantu z wodorowęglanami, w wyniku czego stwierdza się spadek stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych. Inaczej mówiąc, następuje spadek stopnia wykorzystania koagulantu w procesach bezpośredniej destabilizacji substancji humusowych. Udział reakcji koagulantu z wodorowęglanami rośnie wraz ze wzrostem zasadowości wody, gdyż rośnie wówczas szybkość ich hydrolizy.

Procesy wymiany jonowej w koagulacji

Procesy wymiany kationów wapnia na magnez lub odwrotnie w czasie koagulacji związane są ze koncepcją równowagi membranowej Donnana, energią wejścia kationów do kompleksu (wyznaczającą kolejność wejścia ich do kompleksu) oraz efektem stężeniowym, którego miarą jest wartość stosunku molowego Ca/Mg. Jeżeli stosunek Ca/Mg jest mniejszy od równowagowego, wówczas dawkowany koagulant (kationy Me^{3+} i produkty hydrolizy $Me(OH)^{2+}$, $Me(OH)_2^+$) reagując z substancjami humusowymi przenikają do warstwy dyfuzyjnej kompleksu na zasadzie wyrównywania stężeń kationów (2) i wyższej energii wejścia. W wyniku następuje wyparcie z niej kationów o niższej energii wyjścia, tj. wapnia (1). Następnie kationy wnikają do warstwy adsorpcyjnej, wiążąc się ze zdysocjowanymi grupami, najczęściej karboksylowymi, gdyż pH wody po koagulacji w badanych próbkach było niższe od 7. Powoduje to – zgodnie z zasadą Donnana – kolejne wyrównanie stężeń w warstwie dyfuzyjnej. Tym razem – zgodnie z wielkością energii wejścia – wchodzi do kompleksu magnez, w wyniku czego następuje po koagulacji ubytek kationów magnezu i przyrost kationów wapnia (rys.2). W miarę wzrostu wartości stosunku Ca/Mg maleje powinowactwo kompleksu humusowego do kationów magnezu, które jest minimalne w punkcie równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu.

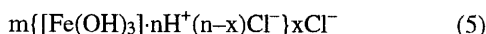
Jeżeli stosunek Ca/Mg jest większy od równowagowego, wówczas dawkowany koagulant reaguje podobnie z substancjami humusowymi, z tym że w pierwszej fazie z warstwy dyfuzyjnej wypierane są kationy magnezu w wyniku efektu stężeniowego wywołanego nadmiarem kationów wapnia, a w następnej do kompleksu wchodzi kationy wapnia (rys.2). W efekcie podczas koagulacji następuje ubytek kationów wapnia i przyrost kationów magnezu.

Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji solami żelaza

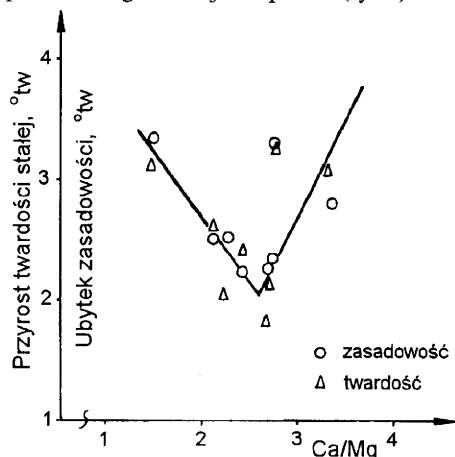
W wypadku skrajnych wartości stosunku Ca/Mg kationy Fe^{3+} i produkty hydrolizy, tj $Fe(OH)^{2+}$ i $Fe(OH)_2^+$, reagują z substancjami humusowymi. Przebiegają prawdopodobnie również reakcje z wodorowęglanami, w wyniku których powstają kationy o znaku dodatnim:



W miarę zmian wartości stosunku Ca/Mg w kierunku równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie, szybkość reakcji, a tym samym wydajność bezpośredniej reakcji koagulantu z substancjami humusowymi maleje, a rośnie prawdopodobnie udział reakcji, w wyniku których powstają układy typu [8]:



powodujące destabilizację na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. Na taki przebieg reakcji wskazywały uzyskane zależności spadku zasadowości oraz przyrostu twardości stałej w procesie koagulacji domieszek wód Odry. Maksymalny spadek zasadowości i odpowiadający mu przyrost twardości stałej występował dla skrajnych wartości stosunku Ca/Mg, a minimalny dla obu czynników (od 50 do 70% obliczeniowego) dla równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu (rys.4).

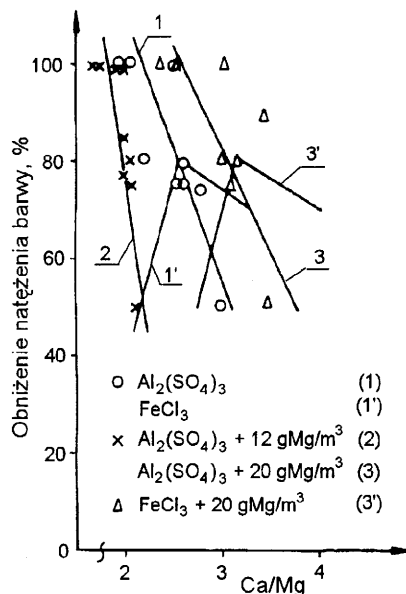
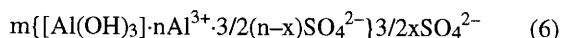


Rys. 4. Zmiany zasadowości i twardości stałej w wyniku koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Podobne wyniki uzyskano stosując utleniony chlorem siarczan żelaza (II) [9]. Wskazuje to na większą szybkość reakcji kationów żelaza (III) z substancjami humusowymi od szybkości hydrolizy. W wyniku reakcji kationów Fe^{3+} i produktów hydrolizy z kwasami humusowymi powstają również rozpuszczalne barwne kompleksy. Wskazuje na to przebieg zmian skuteczności usuwania substancji humusowych [9] oraz zmniejszenia intensywności barwy wody podczas koagulacji, która rosła wraz ze wzrostem wartości stosunku Ca/Mg, osiągając wartość maksymalną dla równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie, a minimalną dla najniższych ich wartości (dla Odry i Oławy) (rys.5). Podobne wyniki uzyskano stosując do koagulacji utleniony chlorem siarczan żelaza (II) [9].

Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji solami glinu

W wypadku skrajnych wartości stosunku Ca/Mg z substancjami humusowymi reagują częściowo produkty hydrolizy, tzn. $Al(OH)^{2+}$ i $Al(OH)_2^+$ oraz prawdopodobnie wytworzone kompleksy typu:

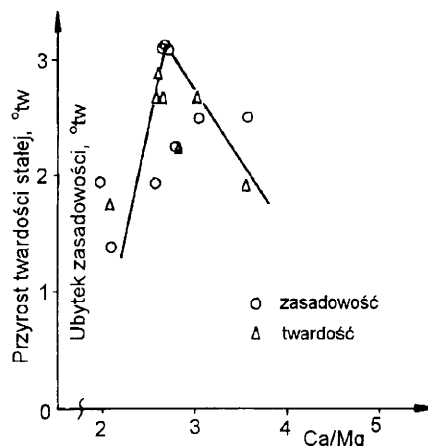


Rys. 5. Stopień zmniejszenia intensywności barwy w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III)

W miarę zmiany wartości stosunku Ca/Mg w kierunku równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu, w wyniku spadku szybkości reakcji z substancjami humusowymi, a tym samym ich wydajności, wzrastał udział reakcji z wodorowęglanami, a tym samym stopień hydrolizy. W punkcie równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu humusowego destabilizacja koloidów przebiegała na zasadzie reakcji z koloidem o przeciwnym znaku:



Na taki przebieg reakcji wskazywał przebieg zmian spadku zasadowości oraz odpowiadające mu przyrosty twardości stałej. Maksymalne wartości występowały w punkcie równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu i odpowiadały wartościom obliczonym, a minimalne w wypadku skrajnych wartości stosunku Ca/Mg (rys.6).



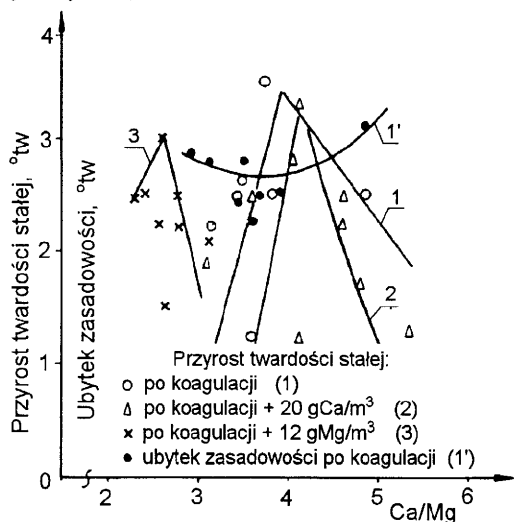
Rys. 6. Zmiany zasadowości i twardości stałej w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Wskazuje to na znacznie większą szybkość hydrolizy koagulantu glinowego od żelazowego. W przeciwieństwie do koagulantu żelazowego, w wyniku reakcji koagulantu glinowego z substancjami humusowymi, powstawały trudno rozpuszczalne kompleksy. Wskazuje na to przebieg zmian stopnia usuwania substancji humusowych w czasie koagulacji. Maksymalny stopień zmniejszenia barwy stwierdzono dla najniższych wartości stosunku Ca/Mg (zarówno dla Odry jak i Oławy) (rys.5).

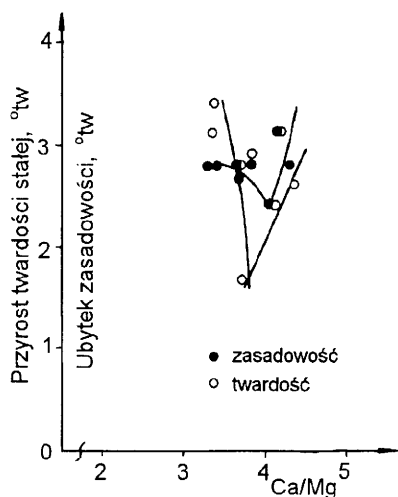
Wskazuje to na celowość selektywnego stosowania do koagulacji dwóch koagulantów, tj. glinowego (np. siarczanu glinu) i żelazowego (np. chlorku żelaza). Użycie jednego lub drugiego zależy będzie od wartości stosunku molowego Ca/Mg.

Wpływ zasadowości wody na przebieg koagulacji

Szybkość hydrolizy, a tym samym jej stopień po koagulacji zależy również od zasadowości wody. W wodach o wyższej zasadowości nie obserwowano znacznego zróżnicowania stopnia zmniejszenia zasadowości, jak to miało miejsce w podczas koagulacji wód Oławy koagulantami glinowym lub żelazowym (rys.7,8).



Rys. 7. Zmiany zasadowości i twardości stałej w wyniku koagulacji wód Oławy siarczanem glinu w zależności od stosunku molowego Ca/Mg



Rys. 8. Zmiany zasadowości i twardości stałej w wyniku koagulacji wód Oławy chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Wskazuje to na znacznie większą szybkość hydrolizy koagulantu w tych wodach. Większy udział reakcji koagulantu z wodorowęglanami pogarszał warunki przebiegu bezpośrednich reakcji koagulantu z substancjami humusowymi. Było to związane ze spadkiem stężenia kationów i produktów pośrednich hydrolizy typu $\text{Me}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Me}(\text{OH})_2^+$ lub Me^{3+} . W wyniku stwierdzono obniżenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód Oławy. Dotyczyło to w większym stopniu koagulantu żelazowego niż glinowego, gdyż spadało stężenie kationów typu Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, czego wynikiem było znaczne pogorszenie stopnia usuwania

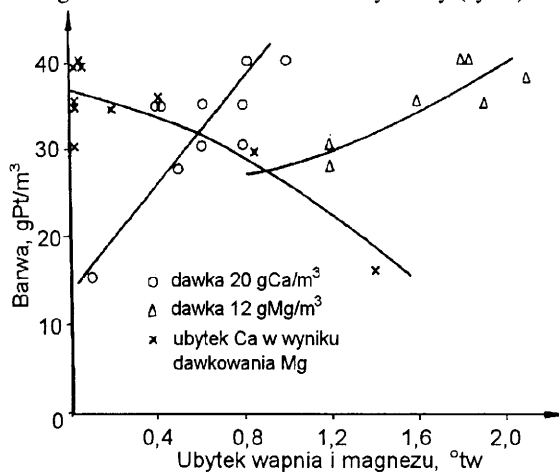
zanieczyszczeń organicznych (średnio o ok. 10% dla obu koagulantów). Jednocześnie wzrósł udział reakcji, w których brały udział koloidy o przeciwnym znaku, opisane równaniami (4)+(7), na co wskazywały zmiany zasadowości i twardości stałej.

Stwierdzono dla obu koagulantów większy ubytek zasadowości od przyrostu twardości stałej (rys.7,8). Zjawiska te obniżały skuteczność wykorzystania koagulantu, a tym samym skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych.

Wpływ soli wapnia i magnezu na przebieg koagulacji

Dawkowanie obojętnych soli wapnia lub magnezu powoduje zmianę warunków równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu w wyniku wejścia do niego kationów wapnia lub magnezu. Prowadzi to do zmiany gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego (równanie 3). W tym wypadku następuje jego obniżenie, gdyż wielkość ładunku, w przybliżeniu przy stałym odczynie, zależy od stopnia związania ujemnych grup kompleksu głównie przez kationy wapnia i magnezu.

W badanych wodach Odry i Oławy gęstość ładunku powierzchniowego była w przybliżeniu stała, gdyż w wyniku dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu ubytek wapnia jak i magnezu zależał liniowo od barwy wody (rys.9).



Rys. 9. Ubytek wapnia i magnezu w wyniku dawkowania do wód Oławy chlorku wapnia lub siarczanu magnezu w zależności od barwy wody

W wyniku dawkowania soli wapnia lub magnezu nastąpiła również zmiana stosunku molowego Ca/Mg w wodzie. Punkt równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu przesunął się do obszaru, w którym przebiegały z dużą wydajnością bezpośrednie reakcje koagulantu z substancjami humusowymi. W wyniku tego nastąpiło odwrócenie zależności stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych od stosunku Ca/Mg (rys.3). Takie wyniki uzyskano dla wód Odry i dwóch dawek chlorku wapnia lub siarczanu magnezu. W wypadku Oławy podobne wyniki uzyskano tylko dla koagulantu glinowego przy dawkowaniu maksymalnej ilości chlorku wapnia [4].

W wypadku koagulacji wód Oławy chlorkiem żelaza (III), zarówno z dawkowaniem soli wapnia jak i magnezu w podobnych ilościach, nie uzyskano odwrócenia zależności skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych od stosunku Ca/Mg, lecz w wypadku soli magnezu stwierdzono pogorszenie wyników koagulacji [4]. Związane było to z efektem podwyższonej zasadowości oraz drugiego czynnika – zmniejszonej gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego, większej dla dawkowanych soli magnezu, ze względu na większe powinowactwo substancji humusowych do tych kationów.

W wyniku zwiększonej reaktywności koagulantu z wodorowęglanami spadło stężenie kationów Fe^{3+} i produktów hydrolyzy $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. W sumie nastąpiło obniżenie sił elektrostatycznego oddziaływania, powodując tym samym spadek wydajności bezpośrednich reakcji z substancjami humusowymi.

Podsumowanie

Procesom koagulacji domieszek wody solami żela i glinu towarzyszą bezpośrednie reakcje produktów dysocjacji i hydrolyzy z substancjami humusowymi, które charakteryzują się dużą skutecznością destabilizacji tych substancji. W wyniku przebiegu tych reakcji uzyskuje się wysoki stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych. Obok tych reakcji przebiegają reakcje konkurencyjne, związane z hydrolyzą koagulantu, w wyniku czego powstają najprawdopodobniej układy koloidalne o znaku dodatnim, destabilizujące kwasy humusowe na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w tym wypadku jest dużo niższa ze względu na to, że destabilizacja koloidów następuje w sposób pośredni. Na udział tych grup reakcji ma wpływ stosunek molowy Ca/Mg. Reakcjom konkurencyjnym sprzyja również podwyższona zasadowość, jak to miało miejsce w wypadku wód Oławy. Ujemny wpływ reakcji konkurencyjnych na usuwanie zanieczyszczeń organicznych można ograniczyć przez selektywne dawkowanie obojętnych soli wapnia lub magnezu. W celu podniesienia skuteczności usuwania substancji humusowych celowe jest stosowanie dwóch koagulantów, tj. glinowego i żelazowego dla tej samej wody. W wypadku niskich wartości stosunku Ca/Mg powinno się stosować koagulant glinowy, a dla wyższych – koagulant żelazowy.

LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Wpływ właściwości chemicznych zanieczyszczeń wód na dobór koagulantów. *Ochrona Środowiska*, 1995, nr 4(59), ss. 3–8.
2. T. KOWALSKI: Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 1–2(48–49), ss. 45–51.
3. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Interakcja związków humusowych z wybranyimi metalami ciężkimi oraz ich wpływ na usuwanie badanych metali z wody. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografia nr 23, Wrocław 1985.*
4. T. KOWALSKI, D. TURKIEWICZ: Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na przebieg koagulacji domieszek wód siarczanem glinu. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 4(75), ss. 29–32.
5. E. TIPPING, C. WOOF, M. A. HURLEY: Humic substances in acid surface waters. Modelling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance and control of pH. *Water Res.*, 1991. Vol. 25, No. 4, pp. 425–435.
6. T. WINNICKI: *Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska.* Arkady, Warszawa 1978.
7. D. HEIL, G. SPOSITO: Organic matter role in illitic soil colloids flocculation. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, Vol. 57, No. 5, pp. 1246–1253.
8. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: *Oczyszczanie wody.* PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
9. T. KOWALSKI: *Zastosowanie dolomitów do uzdatniania wód.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995 r.

Physicochemical Phenomena Concomitant with Alum and Ferric Coagulation of Surface Water Pollutants

Alum coagulation and ferric coagulation involve direct reactions with humic substances, yielding effective destabilization and consequently a high efficiency of organic matter removal. But there are also a number of competitive reactions (associated with the hydrolysis of the coagulant), which produce positively charged complexes. The efficiency of organic matter removal via competitive reactions is much lower because of the indirect

destabilization of colloids. The proportion of the two groups of reactions depends on the Ca/Mg ratio. The adverse effect of the competitive reactions can be eliminated or at least reduced by selective treatment with inert calcium salt (e.g., CaCl_2) or magnesium salt (e.g. MgSO_4). Similar improvement can be achieved via selective application of two coagulants – alum and iron salt.