

dr inż. Andrzej M. Dziubek

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

ZASTOSOWANIE KOAGULANTU DOLOMITOWEGO DO USUWANIA DOMIESZEK ROZTWORÓW MODELOWYCH

Artykuł ten, zawierający wyniki badań nad otrzymywaniem oraz zastosowaniem koagulantu dolomitowego do usuwania domieszek roztworów modelowych, stanowi drugą część obszernego opracowania poświęconego zagadnieniu stosowania dolomitu w procesie oczyszczania wód powierzchniowych. W części pierwszej podano charakterystykę ogólną krajowych dolomitów, natomiast w części trzeciej zostaną omówione efekty oczyszczania wody koagulantem dolomitowym.

Koagulacja prowadzona jest głównie w celu usunięcia składników nadających wodzie barwę i mętność, a także części organicznych związków rozpuszczonych. W zakładach uzdatniania wód powierzchniowych powszechnie stosuje się odbarwianie i klarowanie wody metodą koagulacji solami glinu lub żelaza. Zarówno potrzeba wzrostu efektywności procesów uzdatniania, coraz bardziej zanieczyszczonych wód powierzchniowych, jak i konieczność ograniczenia importu półproduktów do wytwarzania siarczanu glinowego — doprowadziły do poszukiwań nowych, skutecznych środków do koagulacji składników wód [1].

W niniejszej pracy podjęto zadanie określenia efektywności usuwania domieszek roztworów modelowych w procesie koagulacji objętościowej, w którym zastosowano koagulant wytworzony na bazie powszechnie występującego w kraju surowca — dolomitu [2].

Zakres i metodyka badań

W oparciu o dane z piśmiennictwa [3], do badań nad przetwarzaniem dolomitu w efektywny koagulant wytypowano minerały z trzech złóż w kraju: Rędziny i Stronie Śląskie na Dolnym Śląsku oraz Żelatowa na Górnym Śląsku. Badania procesu koagulacji przeprowadzono w skali laboratoryjnej, stosując roztwory modelowe o zmiennej barwie i mętności. Badania nad zastosowaniem dolomitu do koagulacji domieszek wód przeprowadzono w trzech etapach.

Dekarbonizacja dolomitu

W pierwszym etapie badano proces termicznej dekarbonizacji surowego minerału w zakresie temperatur od 773 do 1173 K, w czasie od 4 do 8 godzin, w atmosferze powietrza. Surowe próbki dolomitu mielono w porcelanowym młyńcu kulowym, po czym suszono do stałej wagi w temperaturze 378 K. Przygotowane w tyglach porcelanowych naważki poszczególnych prób umieszczano następnie w piecu laboratoryjnym o ustalonej temperaturze. Po upływie założo-

nego czasu trwania dekarbonizacji oznaczono, po uprzednim ochłodzeniu w ekzykatorze, ubytek masy poszczególnych prób. Równolegle wykonano analizę składu chemicznego, a także termiczną analizę różnicową wybranych prób.

Hydratacja dolomitu zdekarbonizowanego

W drugim etapie badano proces hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego. W tym celu próbki dolomitu otrzymane w procesie termicznej dekarbonizacji traktowano wodą destylowaną. Badania procesu hydratacji prowadzono w izolowanym naczyniu, do którego wprowadzono wodę destylowaną o temperaturze 293 K i suchy dolomit zdekarbonizowany, w zmiennym stosunku wagowym od 1:1 do 3:1. W czasie trwania procesu mierzono temperaturę hydratacji w odstępach 5 sekundowych na początku oraz 30 i 60 sekundowych pod koniec procesu. Dla określenia stopnia hydratacji wybrane próby suszono do stałej wagi i wyznaczano przyrost masy wynikający z uwodnienia składników dolomitu.

W etapie tym przeprowadzono także badania peptyzacji składników uwodnionego dolomitu, polegające na stosowaniu w testach hydratacji roztworów soli magnezowych, jako peptyzatorów. Stosowano chlorek i siarczan magnezowy w ilościach od 2 do 10% wagowych w stosunku do suchej masy dolomitu, w następujący sposób: do próbki dolomitu zdekarbonizowanego po hydratacji i ochłodzeniu dodawano roztwór soli magnezowej o stężeniu, zapewniającym założony stosunek wagowy peptyzatora do dolomitu. Tak przygotowany preparat rozcieńczano wodą destylowaną do 2% suspensji. Otrzymany w ten sposób koagulant dolomitowy stosowano następnie w testach koagulacji objętościowej.

Koagulacja w roztworach modelowych w układzie nieprzepływowym

W trzecim etapie przeprowadzono badania procesu koagulacji domieszek roztworów modelowych koagulantem dolomitowym.

Roztwory modelowe do badań procesu koagulacji przygotowano na bazie wody destylowanej zawierającej następujące składniki symulujące zasadowość i zasolenie: wodorowęglan wapniowy w ilości 150 g $\text{CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$; chlorek wapniowy w ilości 140 g $\text{Cl}^- \text{ m}^{-3}$ i siarczan potasowy w ilości 130 g $\text{SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}$. Do symulowania naturalnej barwy i mętności wody stosowano wyciągi z torfu i gliny. Do badań przygotowano roztwory modelowe wody silnie barwnej lecz klarownej, silnie mętnej lecz bezbarwnej oraz o średniej barwie i mętności. W testach naczyniowych koagulacji stosowano szybkie mieszanie ($G=200 \text{ s}^{-1}$) w czasie 2 minut, wolne mieszanie ($G=20 \text{ s}^{-1}$) w czasie 20 minut oraz 30 minutową sedimentację. W próbach po sedimentacji wykonano podstawowe oznaczenia fizyczno-chemiczne zgodnie z Polskimi Normami.

Przygotowanie koagulantu dolomitowego

Badania obejmowały określenie warunków przetwarzania surowego dolomitu w koagulant efektywny w koagulacji domieszek wody.

Dekarbonizacja dolomitu

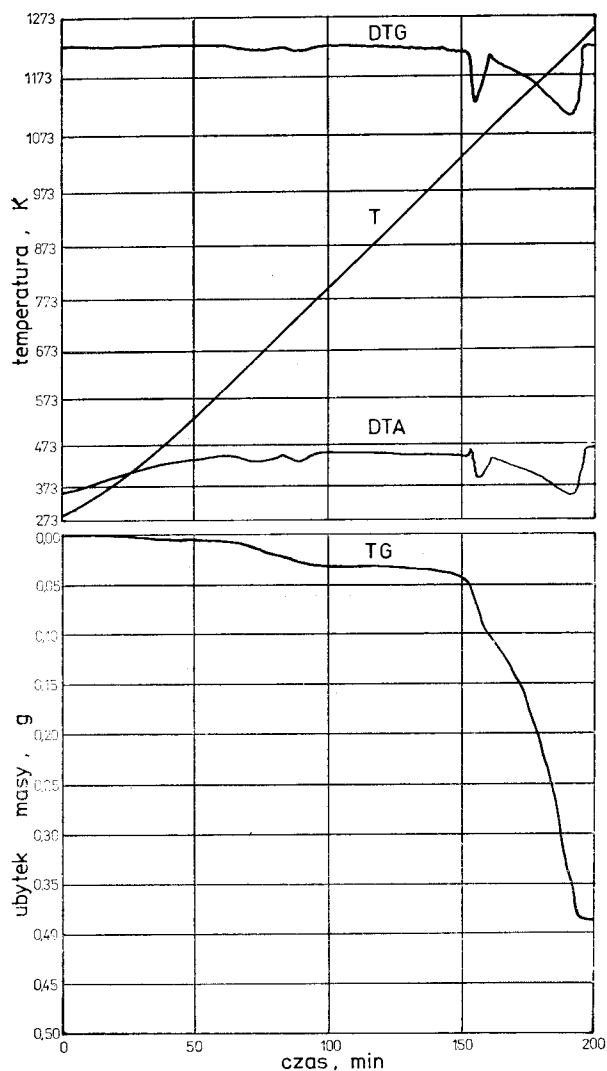
Badania procesu dekarbonizacji dolomitu miały na celu ustalenie optymalnej temperatury i czasu termicznej dysocjacji surowego minerału, pozwalających na otrzymanie produktu zawierającego aktywne formy tlenu wapniowego i magnezowego. Badaniom poddano trzy partie minerału, pochodzące ze złóż Rędziny, Stronie i Żelazowa. Skład chemiczny dolomitów z poszczególnych złóż przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
ŚREDNI SKŁAD CHEMICZNY DOLOMITÓW

Składniki	Zawartość składników, %			
	Rędziny	Stronie Śl.	Żelazowa	
CaCO_3	54,50	36,42	42,25	
MgCO_3	30,60	23,16	28,10	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	2,61	12,63	5,28	
SiO_2	1,27	4,86	3,35	
H_2O	1,02	1,84	2,15	
Zn	0,005	0,020	0,040	
Pb	0,001	0,001	0,002	
Cu	0,001	nw	nw	
Ni	nw	nw	nw	

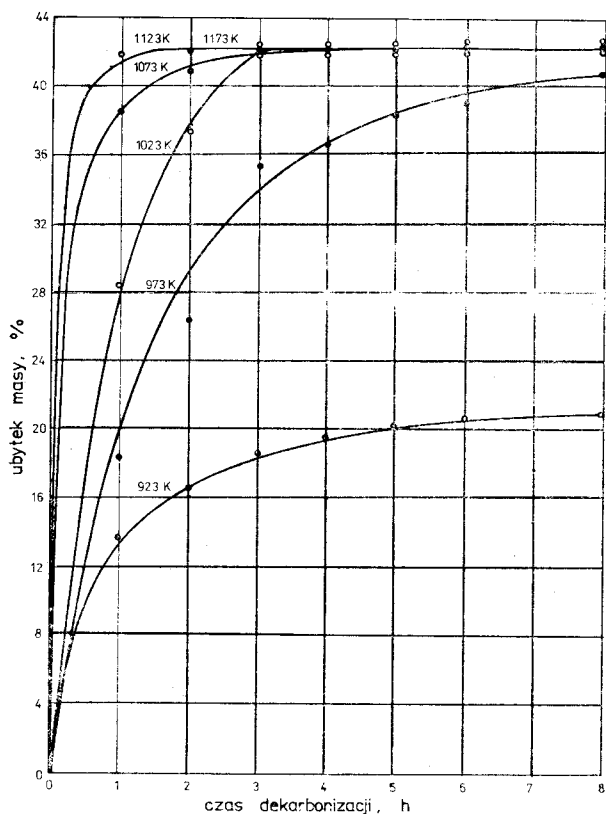
Dysocjację termiczną poszczególnych prób prowadzono w zakresie temperatur od 773 do 1173 K zmieniając czas procesu od 1 do 8 godzin. Czynnikiem określającym stopień rozkładu węglanów do tlenków był ubytek masy dolomitu spowodowany głównie dwutlenkiem węgla, który jest lotnym produktem rozkładu węglanów.

Dolomit ze złóż Rędziny zawierał wapń przeliczony na CaCO_3 w ilości średnio 54,5% oraz magnez przeliczony na MgCO_3 w ilości średnio 30,6%. Wyniki termicznej analizy różnicowej dolomitu surowego przedstawiono na rysunku 1. Krzywa termogravimetryczna (TG) uzyskana dla prędkości wzrostu temperatury 5 deg min^{-1} wykazuje, że po przekroczeniu temperatury 1223 K nie następował już dalszy rozkład badanej próby, wyrażony ubytkiem jej



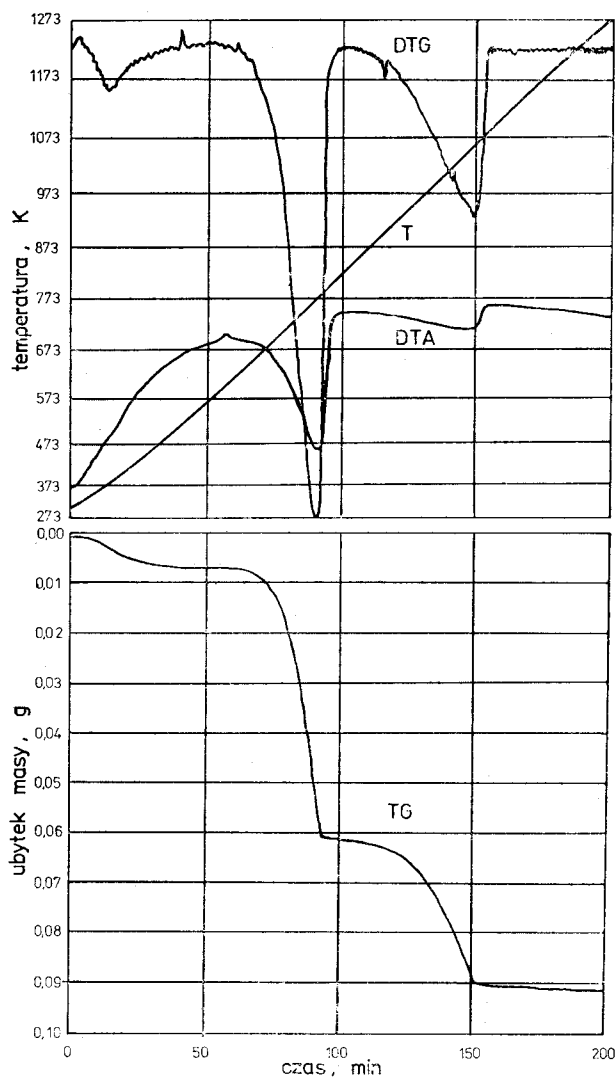
Rys. 1 Termogram dolomitu surowego ze złóż Rędziny. Masa próby 0,063 g

masy. Całkowity ubytek masy w badaniach termogravimetrycznych wynosił 40,5%. Na krzywej termogravimetrycznej różniczkowej (DTG) występują dwa minima wskazujące na temperaturę, w której szybkość termicznego rozkładu jest maksymalna. Na krzywej DTA występują dwa wyraźne efekty endotermiczne, którym towarzyszy ubytek masy na krzywej TG. Pierwszy efekt w temperaturze 1053 K odpowiada rozkładowi węglanu magnezowego natomiast drugi, w temperaturze 1203 K odpowiada rozkładowi węglanu wapniowego. Niezbyt wyraźne efekty endotermiczne w temperaturach 673 i 753 K odpowiadają prawdopodobnie rozkładowi ilastych domieszek dolomitu. Wyniki badań kinetyki dekarbonizacji dolomitu przedstawiono graficznie na rysunku 2. Najwyższy ubytek masy dolomitu wynosił 42,4% w stosunku do próby surowej i był osiągany w temperaturze 1023 i 1073 K po czasie 3 godzin. Temperatura 923 K nie zapewniła całkowitego rozkładu dolomitu nawet po 8 godzinach trwania procesu. Przebieg krzywej ubytku masy w tej temperaturze wskazuje, że dalsze przedłużanie czasu dekarbonizacji nie zapewniłoby całkowitego rozkładu dolomitu.



Rys. 2 Kinetyka termicznej dekarbonizacji dolomitu ze złoża Rędziny

Uzyskany ubytek masy około 20% wskazuje na rozkład jedynie frakcji węglanu magnezowego w tej temperaturze. W temperaturach 1123 i 1173 K czas dekarbonizacji dolomitu nie przekraczał 1 godziny. Skład chemiczny całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Rędziny przedstawiono w tabeli 2. Dolomit ten zawierał wapń przeliczony na CaO w ilości średnio 61,5% oraz magnez przeliczony na MgO w ilości średnio 26,8%. Termogram dolomitu całko-



Rys. 3 Termogram całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Rędziny. Masa próby 0,646 g

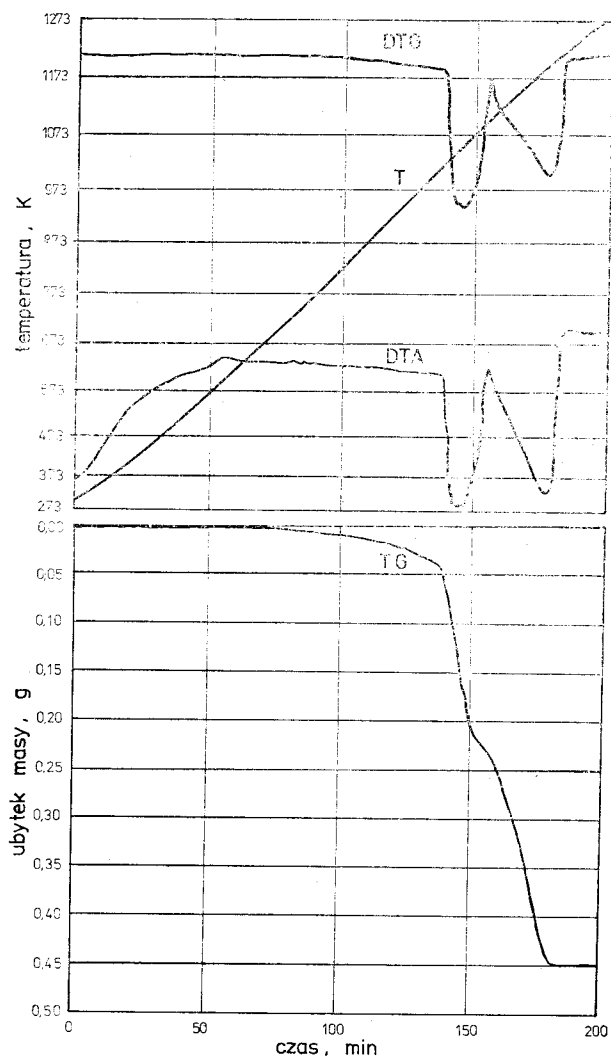
kiem węgla z atmosfery. Fakty te znajdują potwierdzenie w dwóch efektach endotermicznych na krzywej DTA.

Dolomit ze złoża Stronie Śląskie zawierał wapń przeliczony na CaCO_3 w ilości średnio 36,4% oraz magnez przeliczony na MgCO_3 w ilości średnio 23,2%. Wyniki termicznej analizy różnicowej surowego minerału przedstawiono na rysunku 4. Krzywa termogravimetryczna (TG) uzyskana przy prędkości wzrostu temperatury 5 deg min^{-1} wskazuje na zakończenie termicznego rozkładu dolomitu w temperaturze 1213 K. Powyżej tej temperatury nie zaobserwowano dalszego rozkładu badanej próby wyrażonego ubytkiem jej masy. Całkowity ubytek masy próby według krzywej TG wynosił 47%. Dwa efekty endotermiczne na krzywej DTA w temperaturach 1043 i 1193 K odpowiadają rozkładowi węglanów wapnia i magnezu. Wyniki badań kinetyki termicznego rozkładu dolomitu ze Stronia Śląskiego przedstawiono na rysunku 5. Najwyższy ubytek masy badanej próby w ilości 46% uzyskano w temperaturze 1073 K po 6 godzinach trwania procesu. Jednocześnie praktycznie całkowity rozkład dolomitu miał miejsce w temperaturach 1073

Tabela 2
ŚREDNI SKŁAD CHEMICZNY
ZDEKARBONIZOWANYCH DOLOMITÓW
Z POSZCZEGÓLNYCH ZŁÓŻ

Składniki	Zawartość składników, %		
	Rędziny	Stronie Śl.	Zielonowa
CaO	61,50	43,79	47,40
MgO	26,89	18,52	22,10
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	3,72	11,86	6,65
SiO_2	1,78	4,64	3,89
Zn	0,006	0,030	0,059
Pb	0,001	0,002	0,002
Cu	0,001	nw	nw
Ni	nw	nw	nw

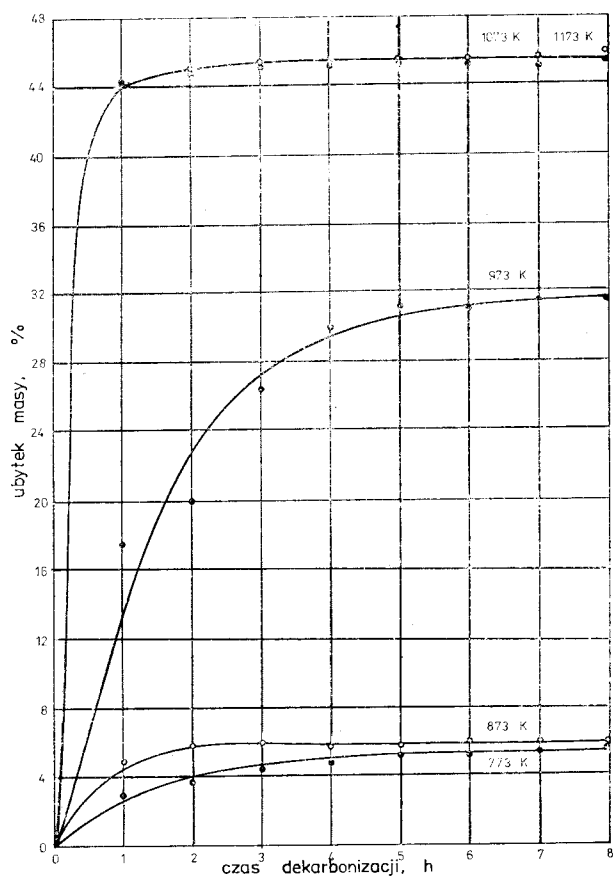
wicie zdekarbonizowanego przedstawiono na rysunku 3. Ubytek masy próby wg krzywej TG wynosił 14% i był prawdopodobnie spowodowany rozkładem wodorotlenku wapniowego w temperaturze 783 K powstałego na skutek hydratacji tlenku wapniowego parą z powietrza oraz rozkładem resztek węglanu wapniowego w temperaturze 1063 K lub też CaCO_3 powstałego na skutek rekarbonizacji CaO dwutlen-



Rys. 4 Termogram dolomitu surowego ze złoża Stronie Śląskie. Masa próby 0,958 g

i 1173 K już po 3 godzinach dekarbonizacji. Temperatura 973 K nie zapewniała rozkładu minerału w odpowiednim stopniu, a temperatury niższe (773 i 873 K) praktycznie nawet nie zapoczątkowały dekarbonizacji. Dolomit zdekarbonizowany zawierał wapń przeliczony na CaO w ilości średnio 43,7% oraz magnez przeliczony na MgO w ilości średnio 18,5%. Termogram dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego przedstawiono na rysunku 6. Całkowity ubytek masy wynosił około 1%, co świadczy o całkowitym rozkładzie badanej próby, a także o braku dostępu pary wodnej i dwutlenku węgla podczas jej przechowywania.

Dolomit ze złoża Żelazowa zawierał wapń wyrażony jako CaCO_3 w ilości średnio 42,2% oraz magnez wyrażony jako MgCO_3 w ilości średnio 28,1%. Przebieg krzywej termogravimetrycznej TG wskazywał, że zakończenie dekarbonizacji nastąpiło w temperaturze 1203 K, o czym świadczył brak dalszego ubytku masy powyżej tej temperatury. Całkowity ubytek masy badanej próby wynosił 46%. Rozkładowi węglanu magnezowego i wapniowego odpowiadały dwa efekty endotermiczne na krzywej DTA, odpowiednio w temperaturze 1023 i 1193 K. Najwyższy ubytek masy dolomitu wynosił pra-



Rys. 5 Kinetyka termicznej dekarbonizacji dolomitu ze złoża Stronie Śląskie

wie 47% i był osiągany po 4 godzinach rozkładu próby w temperaturze 1173 K. Praktycznie całkowity rozkład dolomitu otrzymano także w temperaturze 973 i 773 K, odpowiednio po czasie 6 i 7 godzin trwania procesu. Niższe temperatury dekarbonizacji (873 i 773 K) nie powodowały praktycznie jakiegokolwiek rozkładu dolomitu, niezależnie od czasu trwania procesu. Dolomit całkowicie zdekarbonizowany zawierał wapń przeliczony na CaO w ilości średnio 47,4% oraz magnez przeliczony na MgO w ilości średnio 22,1%.

W podsumowaniu badań dekarbonizacji dolomitu można stwierdzić, że przebieg termicznego rozkładu dolomitu zależy od składu chemicznego surowego minerału oraz od temperatury i czasu trwania procesu. Jako kryterium sprawności procesu dekarbonizacji dolomitu przyjęto uzyskanie granicznego ubytku masy badanego minerału. Graniczny ubytek masy poszczególnych prób osiągany był najszybciej w temperaturze 1173 K. Maksymalny ubytek masy wynoszący 47% otrzymano dla dolomitu ze złoża Żelazowa po 3 godzinach rozkładu próby w temperaturze 1173 K. Całkowity rozkład minerału wystąpił także w temperaturze 1073 K, lecz wymagał już prawie dwukrotnie dłuższego czasu. Podobne prawidłowości wynikają również z przebiegu dekarbonizacji dolomitu ze złoża Rędziny i Stronie Śląskie. Optymalny zakres temperatury dla których uzyskano graniczny ubytek masy dolomitu wynosił 1023—1173 K i był w zasadzie zgodny z wyni-

nu wapniowego, a jednocześnie nie „przepalić” powstałego wcześniej tlenku magnezowego, co pogorszyłoby jego zdolność do hydratacji.

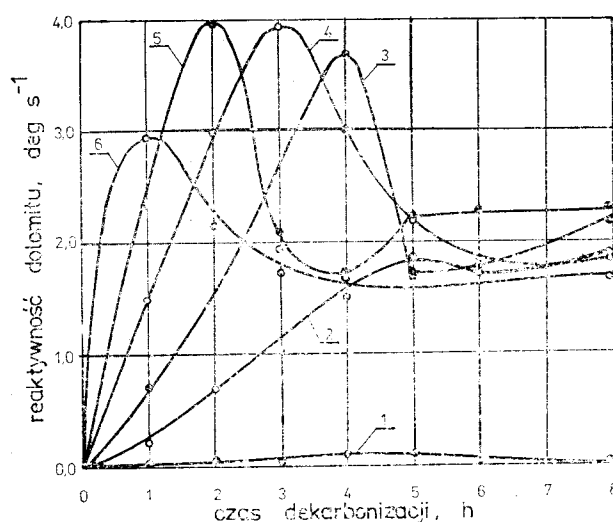
Hydratacja dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego

Badania hydratacji dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego miały na celu określenie reaktywności w stosunku do wody, a także stopnia jego hydratacji w zależności od ilości wody oraz warunków zdekarbonizacji.

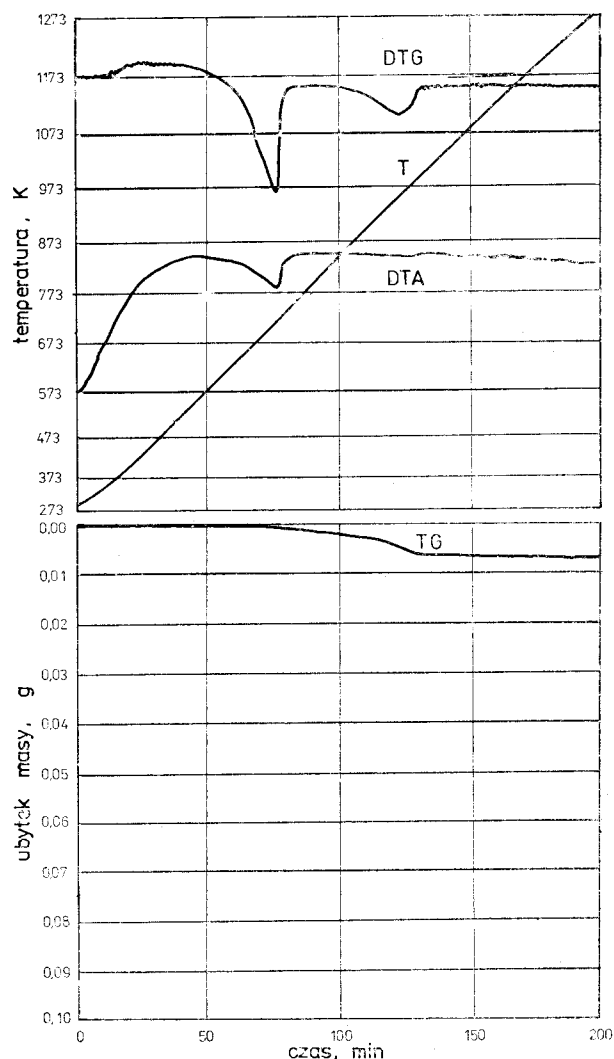
Za miarę reaktywności dolomitu przyjęto prędkość przyrostu temperatury w czasie hydratacji, zdefiniowaną jako stosunek maksymalnego przyrostu temperatury do czasu uzyskania maksymalnej temperatury hydratacji. Za miarę efektywności przebiegu procesu uwadniania dolomitu zdekarbonizowanego przyjęto stopień hydratacji wyrażony w procentach, zdefiniowany jako stosunek przyrostu masy dolomitu po czasie jednej doby do stechiometrycznej ilości wody potrzebnej do całkowitego uwodnienia tlenków wapnia i magnezu. Założono przy tym, że przyrost masy dolomitu jest spowodowany jedynie przyłączeniem wody przez tlenek wapniowy i magnezowy, oraz że w procesie hydratacji nie biorą udziału pozostałe składniki dolomitu.

Dodatkowym celem badań hydratacji dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego był wybór warunków zdekarbonizacji i uwadniania zapewniających otrzymanie produktu o najwyższej reaktywności.

Przebieg zmian reaktywności dolomitu ze złoża Rędziny, w zależności od temperatury i czasu zdekarbonizacji oraz warunków hydratacji, przedstawiono na rysunkach 7 i 8. Najwyższą reaktywność dolomitu zdekarbonizowanego (około 4 deg s^{-1}) otrzymano dla minerału rozłożonego w temperaturach 1073 i 1123 K w



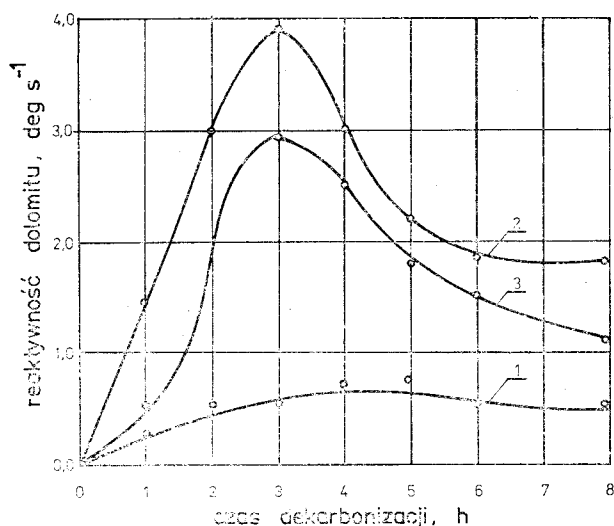
Rys. 7 Wpływ warunków zdekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Rędziny na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 2:1. 1 — temperatura zdekarbonizacji 923 K, 2 — temperatura zdekarbonizacji 973 K, 3 — temperatura zdekarbonizacji 1028 K, 4 — temperatura zdekarbonizacji 1073 K, 5 — temperatura zdekarbonizacji 1123 K, 6 — temperatura zdekarbonizacji 1173 K.



Rys. 6 Termogram całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Stronie Śląskie. Masa próby 0,648 g

kami analiz termogravimetrycznych. Rozkład termiczny w tym zakresie temperatur w czasie 1—6 godzin pozwolił na całkowitą zdekarbonizację wszystkich prób dolomitu. Porównując wartości granicznych ubytków masy poszczególnych prób z badaniami kinetyki zdekarbonizacji dolomitu z wynikami termicznej analizy różnicowej można stwierdzić, że wystąpiła duża zgodność otrzymanych rezultatów z przebiegiem krzywych termogravimetrycznych. Znajomość termogramów surowych dolomitów może być wykorzystana do doboru właściwego zakresu temperatur ich termicznej zdekarbonizacji.

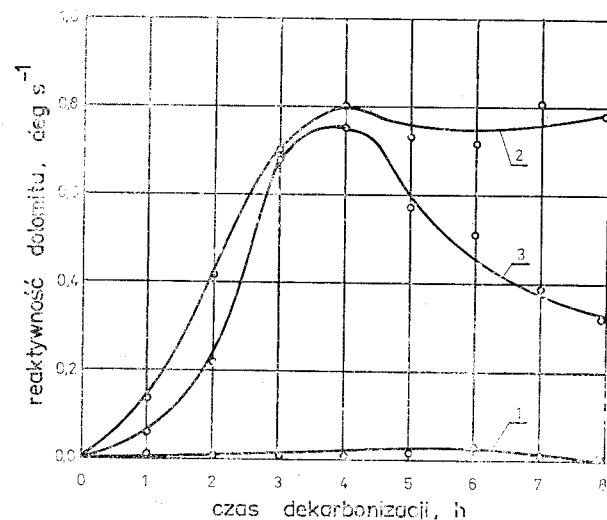
Na podstawie przebiegu charakterystyk ubytku masy w funkcji temperatury i czasu zdekarbonizacji widać wyraźnie, że czas trwania zdekarbonizacji dolomitu jest równie istotnym parametrem przebiegu procesu co temperatura. Ogólna prawidłowość, zgodnie z którą im wyższa temperatura tym krótszy czas rozkładu, nabiera w przypadku zdekarbonizacji dolomitu szczególnego znaczenia. Temperatura i czas zdekarbonizacji dolomitu powinny być tak dobrane, aby zapewnić całkowity rozkład węgl-



Rys. 8 Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji. 1 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 1:1, 2 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 2:1, 3 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 3:1

czasie 2–3 godzin i następnie uwodnionego przy stosunku masowym wody do dolomitu 2:1. W temperaturze 1173 K uzyskano produkt o nieco mniejszej reaktywności, natomiast produkty powstałe w temperaturach poniżej 1073 K charakteryzowały się już znacznie niższą reaktywnością, bądź nie wykazywały jej zupełnie. Po osiągnięciu wartości maksymalnej, reaktywność wszystkich prób malała wraz ze wzrostem czasu dekarbonizacji. Na podstawie przebiegu krzywych obrazujących zależność reaktywności dolomitu od warunków jego hydratacji można stwierdzić, że najszybciej przebiegało uwadnianie dolomitu wodą w ilości dwukrotnie większej od masy dolomitu. Przy stosunku wody do dolomitu równym 3:1 otrzymano nieco mniejszą szybkość hydratacji, natomiast przy proporcjach 1:1 reaktywność dolomitu wynosiła już tylko od kilku do około 20% reaktywności maksymalnej. Zróżnicowane wartości reaktywności dolomitu znajdują potwierdzenie w stopniu hydratacji poszczególnych prób. Najwyższy stopień hydratacji wynoszący 98,6% wykazywała próba dolomitu zdekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin i następnie uwodniona przy proporcji wody do dolomitu 2:1. Tak wysoki stopień hydratacji świadczy nie tylko o całkowitym uwodnieniu tlenku wapniowego, ale także o całkowitym uwodnieniu tlenku magnezowego. Stopień hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego w temperaturach 1073–1173 K wynosił od 89,1 do 98,6% co świadczy o całkowitej dekarbonizacji węglanu wapnia i magnezu w tym zakresie temperatur oraz praktycznie całkowitym uwodnieniu tlenków wapnia i magnezu do wodorotlenków. Próby dolomitu zdekarbonizowane w temperaturach 973 i 1023 K wykazywały niższy stopień hydratacji, w granicach 69,3–78,6%, co spowodowane było niepełnym rozkładem frakcji węglanu wapniowego w tych temperaturach.

Wyniki badań hydratacji dolomitu ze złoża Stronie Śląskie przedstawiono na rysunku 9. Charakter przebiegu krzywych, obrazujących zależność reaktywności dolomitu od warunków jego dekarbonizacji i hydratacji był w zasadzie

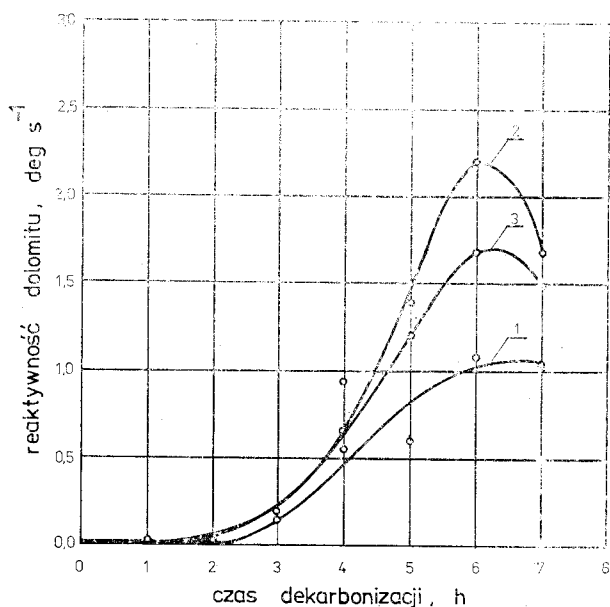


Rys. 9 Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji. 1 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 1:1, 2 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 2:1, 3 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 3:1

zgodny z odpowiednimi krzywymi otrzymanymi dla dolomitu z Rędzin. Dolomit o najwyższej reaktywności około 0,8 deg s^{-1} otrzymano po dekarbonizacji surowego minerału w temperaturze 1073 K w czasie 4 godzin i uwodnieniu wodą w proporcji 2:1. Dolomit zdekarbonizowany w temperaturze 1173 K hydratyzował znacznie wolniej, natomiast próby zdekarbonizowane w temperaturze 873 i 973 K praktycznie nie uwadniały się. Reaktywność dolomitu rozkładanego w temperaturze 1173 K wynosiła 0,25 deg s^{-1} , natomiast próby otrzymane w temperaturach 873 i 973 K nie wykazywały reaktywności. Najwyższy stopień hydratacji wynoszący 87,2% wykazywał dolomit rozłożony w temperaturze 1073 K uwodniony wodą w proporcji 2:1. Dla temperatury 1173 K, zapewniającej całkowity rozkład dolomitu otrzymano niższy stopień hydratacji 76,5%, co świadczy o niepełnym uwodnieniu tlenku magnezowego. Wyniki badań hydratacji dolomitu ze złoża Żelazowa przedstawiono na rysunku 10. Największą reaktywnością około 2,2 deg s^{-1} charakteryzowały się próby dolomitu zdekarbonizowanego w temperaturach 1073 i 1173 K w czasie odpowiednio 4 i 6 godzin, uwodnione w proporcji wody do dolomitu 2:1. W niższych temperaturach dekarbonizacji w zakresie 773–973 K otrzymano produkt o reaktywności poniżej 0,75 deg s^{-1} . Z przebiegu krzywych obrazujących zależność reaktywności od ilości wody użytej do hydratacji wynika, że najszybciej przebiegało uwadnianie dolomitu wodą w ilości dwukrotnie większej od masy badanych prób. Przy stosunku wody do dolomitu równym 3:1 jego reaktywność malała, natomiast przy stosunku 1:1 reaktywność była już znacz-

nie mniejsza od wartości maksymalnej. Stopień hydratacji prób zdekarbonizowanych w temperaturze 1173 K był prawie całkowity i wynosił 90,1–93,8%. Również całkowitą hydratację uzyskano dla dolomitu zdekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w czasie powyżej 4 godzin. Rozkład minerału w temperaturze 973 K w czasie 1–3 godzin był tylko częściowy, co uwidacznia się w niewielkim stopniu jego hydratacji w granicach 22,1–36,2%. Wydłużenie czasu dekarbonizacji do 6–7 godzin spowodowało wzrost stopnia hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego do prawie 80%.

W podsumowaniu badań hydratacji można stwierdzić, że przebieg uwadniania składników dolomitu zdekarbonizowanego uzależniony był głównie od stopnia dekarbonizacji węglanów wapnia i magnezu oraz ilości wody użytej do uwadniania, a także od składu chemicznego surowego minerału. Jako kryterium efektywności hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego przyjęto uzyskanie maksymalnej reaktywności w stosunku do wody oraz maksymalnego stopnia hydratacji.



Rys. 10 Reaktywność dolomitu ze złoża Żelazowa zdekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji. 1 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 1:1, 2 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 2:1, 3 — hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 3:1

Graniczny stopień hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego otrzymano praktycznie dla wszystkich prób minerałów poddanych termicznej dekarbonizacji w zakresie temperatury 1073–1173 K. Niższe temperatury rozkładu, niezależnie od czasu trwania procesu, nie zapewniły całkowitego rozkładu węglanów, z czego wynikała niezupełna hydratacja prób. Reaktywność badanych dolomitów zależała od warunków ich dekarbonizacji oraz ilości wody gaszącej. Maksymalną reaktywność wykazywały próby dolomitu zdekarbonizowane w zakresie temperatur 1073–1173 K w czasie 3–6 godzin, uwadniane następnie wodą w ilości dwukrotnie większej od masy dolomitu. Najwyższą reakty-

wność 4 deg s⁻¹ wykazywał minerał ze złoża Rędziny rozłożony na tlenki w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin, uwodniony w proporcji wagowej wody do dolomitu 2:1. Na podstawie charakterystyk hydratacji poszczególnych prób dolomitu można stwierdzić, że po osiągnięciu wartości maksymalnej, reaktywność dolomitu malała wraz ze wzrostem czasu dekarbonizacji. Również nadmiar wody powyżej proporcji 2:1 wpływał na znaczne obniżenie reaktywności dolomitu.

Końcowy stopień hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego nie zależał od jego reaktywności, zależał natomiast od temperatury dekarbonizacji i był w zasadzie jednakowy dla prób o różnej reaktywności otrzymanych przez rozkład w tej samej temperaturze. Wysoki stopień hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego wskazuje na całkowite uwodnienie nie tylko tlenku wapniowego lecz także tlenku magnezowego. Uwodnienie tlenku magnezowego do wodorotlenku możliwe było dzięki rozkładowi dolomitu w temperaturze zapewniającej wysoką aktywność powstałego MgO. Fakt ten może tłumaczyć, dlaczego Mg(OH)₂ zawarty w osadach powstałych w procesie koagulacji wapnem stanowi bezużyteczny balast po ich rekalcynacji. Dzieje się tak dlatego, iż rekalcynacja osadu pokoagulacyjnego w celu odzysku wapna prowadzona jest w temperaturze znacznie przekraczającej wartość optymalną dla tworzenia aktywnego MgO. Powstały w tych warunkach tlenek magnezowy jest już znacznie „przepalony” i praktycznie nie ulega hydratacji. Ponadto na stopień uwodnienia MgO wpłynęło prawdopodobnie wykorzystanie ciepła hydratacji CaO, pod warunkiem właściwej proporcji wody do dolomitu. Miernikiem właściwej ilości wody użytej do hydratacji dolomitu może być parametr reaktywności tego minerału.

Biorąc pod uwagę przebieg dekarbonizacji i hydratacji minerałów z poszczególnych złóż, do badań procesu koagulacji wytypowano dolomit ze złoża Rędziny zdekarbonizowany w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin i następnie uwodniony wodą w proporcji wagowej do dolomitu jak 2:1. Tak przygotowany koagulant dolomitowy, rozcieńczony do suspensji o stężeniu 2‰ stosowano następnie w testach koagulacji roztworów modelowych o wysokiej barwie.

Peptyzacja koagulantu dolomitowego

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu soli magnezowych wprowadzonych do koagulantu dolomitowego na jego efektywność w obniżaniu intensywności barwy wody. Jako peptyzatory stosowano chlorek i siarczan magnezowy w ilościach 2; 5; 10‰ wagowych w stosunku do masy dolomitu. Koagulant dolomitowy z dodatkiem soli magnezowych używano w testach koagulacji po 1; 5 lub 10 dobach peptyzacji. W testach koagulacji stosowano barwny roztwór modelowy zawierający wyciąg torfowy w ilości odpowiadającej barwie 100 g Pt m⁻³. Jako kryterium efektywności koagulantu dolomitowego przy-

jęto obniżenie intensywności barwy wody do wartości poniżej 20 g Pt m⁻³.

Stwierdzono, że peptyzacja koagulantu dolomitowego chlorkiem lub siarczanem magnezowym w ilości 2⁰/₀ nie wpływała na stopień usuwania barwy wody, w zakresie badanych czasów peptyzacji. Istotny wzrost stopnia usuwania barwy zaobserwowano stosując oba peptyzatory w ilości 5 i 10⁰/₀, niezależnie od czasu peptyzacji. Nie stwierdzono wpływu czasu peptyzacji koagulantu na skuteczność usuwania barwy z roztworu modelowego. Z porównania przebiegu krzywych na rysunku 11 wynika, że dawka koagulantu świeżo przygotowanego potrzebna do obniżenia natężenia barwy wody ze 100 do 20 g Pt m⁻³ wynosiła 400 g m⁻³, natomiast dawka koagulantu peptyzowanego chlorkiem magnezowym w ilości 5⁰/₀ wynosiła około 300 g m⁻³. Podobny stopień obniżenia dawki uzyskano w przypadku peptyzacji koagulantu siarczanem magnezowym w ilości 5 i 10⁰/₀. Wzrost ilości obu peptyzatorów powyżej 5⁰/₀ w stosunku do masy koagulantu dolomitowego, nie wpływał istotnie na poprawę stopnia usuwania barwy w testach koagulacji.

Wyższy stopień usuwania barwy w koagulacji koagulantem peptyzowanym w porównaniu do koagulantu niepeptyzowanego, wyjaśnić można zmianą własności wodorotlenku magnezowego podczas peptyzacji. Rola soli magnezowych wprowadzonych do koagulantu dolomitowego polega prawdopodobnie na dyspergującym działaniu tych związków w stosunku do wodorotlenku magnezowego obecnego w koagulancie. Może tu zachodzić zarówno deglomercja cząstek wodorotlenku magnezowego poprzez peptyzację trudno rozpuszczalnego

Mg(OH)₂ do postaci koloidalnej, jak też wytrącanie jonów magnezowych w postaci koloidalnego Mg(OH)₂. Peptyzacja osadu Mg(OH)₂ wpływa na rozwinięcie jego powierzchni właściwej, co zwiększa koagulacyjne i sorpcyjne własności koagulantu dolomitowego w odniesieniu do koloidów i związków rozpuszczonych obecnych w wodzie.

Biorąc pod uwagę efektywność koagulantu dolomitowego w usuwaniu barwnych domieszek roztworu modelowego, do dalszych badań procesu koagulacji w roztworach modelowych stosowano następujące dwa rodzaje koagulantu:

- (A) — koagulant dolomitowy otrzymany przez termiczną dekarbonizację minerału ze złoża Rędziny w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin, uwodniony przy proporcji masowej wody do dolomitu 2:1,
- (B) — koagulant dolomitowy przygotowany jak wyżej, lecz dodatkowo peptyzowany chlorkiem magnezowym w ilości 5⁰/₀ wagowych w stosunku do suchej masy dolomitu przez okres jednej doby.

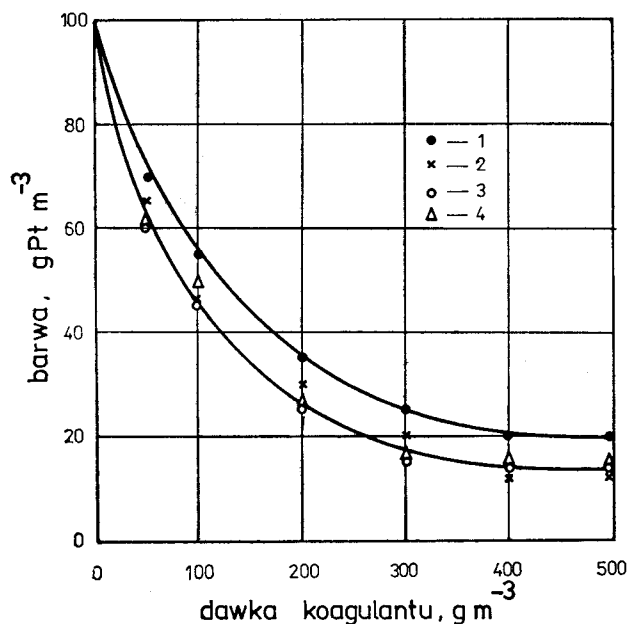
Koagulacja składników roztworów modelowych

Celem badań było określenie optymalnych dawek koagulantów dolomitowych w procesie koagulacji domieszek, nadających wodzie barwę i mętność. Badania obejmowały ocenę i analizę zjawisk zachodzących podczas koagulacji składników wody wraz z określeniem optymalnych dawek koagulantów dolomitowych, w oparciu o stopień obniżenia intensywności barwy oraz mętności wody. Do koagulacji w roztworach modelowych stosowano wymiennie koagulanty (A) i (B) w postaci 2⁰/₀ suspensji. Przygotowano trzy rodzaje roztworów modelowych o zasadowości 150 g CaCO₃ m⁻³ różniące się barwą i mętnością:

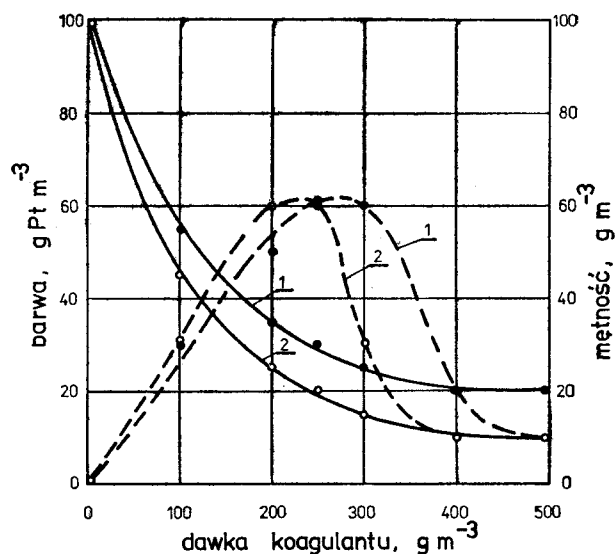
- roztwór modelowy I charakteryzował się barwą 100 g Pt m⁻³ lecz był klarowny,
- roztwór modelowy II charakteryzował się barwą 50 g Pt m⁻³ oraz mętnością 50 g m⁻³,
- roztwór modelowy III charakteryzował się mętnością 100 g m⁻³ lecz był bezbarwny.

Koagulacja w roztworze modelowym I

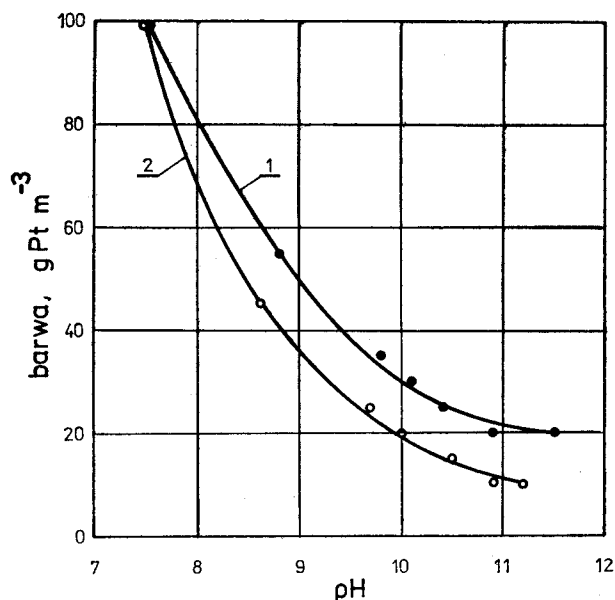
Efektywność koagulacji barwnych domieszek roztworu modelowego I zależała od dawki oraz rodzaju koagulantu dolomitowego. Wraz ze wzrostem dawek obu koagulantów obserwowano stopniowe usuwanie barwy i utlenialności wody. Zależność stopnia usuwania barwy w funkcji dawki koagulantów oraz pH wody opisują odpowiednie krzywe na rysunkach 12 i 13. Dawka koagulantu potrzebna do obniżenia natężenia barwy ze 100 g Pt m⁻³ do wartości poniżej 20 g Pt m⁻³ wynosiła 400 g m⁻³ w przypadku koagulantu (A) i 250 g m⁻³ w przypadku koagulantu (B). Usuwanie barwy wody w tym zakresie dawek odpowiadało obniżeniu utlenialności wody o około 50—60⁰/₀. Optymalna dawka koagulantu (B) była o prawie 40⁰/₀ niższa od optymalnej dawki koagulantu (A),



Rys. 11 Przebieg usuwania barwy wody w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 5%. 1 — koagulant dolomitowy świeżo przygotowany, 2 — koagulant dolomitowy peptyzowany MgCl₂ w czasie 1 doby, 3 — koagulant dolomitowy peptyzowany MgCl₂ w czasie 5 dób, 4 — koagulant dolomitowy peptyzowany MgCl₂ w czasie 10 dób



Rys. 12 Koagulacja w roztworze modelowym I. 1 — koagulant dolomitowy (A), 2 — koagulant dolomitowy (B). Linie ciągłe oznaczają zmianę barwy wody, natomiast linie przerywane — zmianę mętności wody po koagulacji



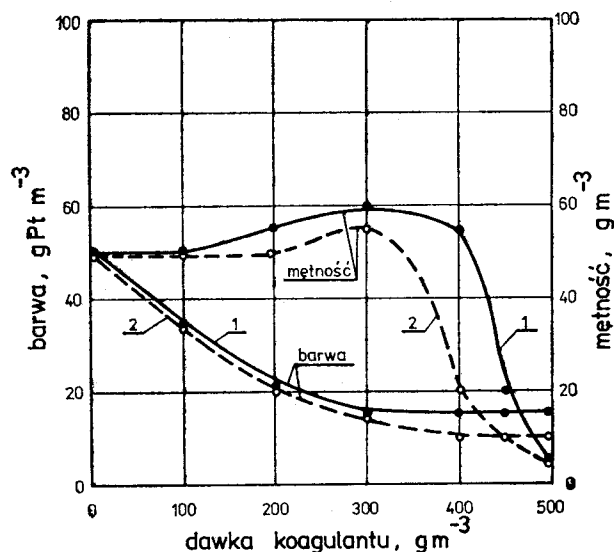
Rys. 13 Odbarwianie roztworu modelowego I w zależności od pH. 1 — koagulant dolomitowy (A), 2 — koagulant dolomitowy (B)

a jednocześnie końcowy stopień usuwania barwy był wyższy o 10%. Dawki koagulantów powyżej 350 g m⁻³ pozwoliły na prawie całkowite odbarwienie wody, przy jednoczesnym obniżeniu utlenialności wody o około 62%. Wymagany stopień odbarwienia roztworu modelowego miał miejsce przy pH powyżej 10,8 dla koagulantu (A) i powyżej 10,0 dla koagulantu (B). Do tych wartości pH występował prawie jednostajny spadek natężenia barwy wody, natomiast po przekroczeniu tych wartości pH nie obserwowano dalszego jej usuwania. Oznacza to, że powyżej optymalnych wartości pH wody nie następuje dalszy istotny wzrost stopnia usuwania barwy. Podczas koagulacji zaobserwowano mętnienie części prób spowodowane wytrącaniem się drobnych cząstek wę-

glanu wapniowego. Wraz ze wzrostem dawek koagulantów wytrącony osad CaCO₃ skutecznie flokulował i sedymentował. Począwszy od pH 10,0–10,2 następowało szybkie klarowanie wszystkich prób.

Koagulacja w roztworze modelowym II

Nieco odmiennie przebiegał proces koagulacji w wodzie o średniej barwie i mętności, przedstawiony na rysunku 14. W zakresie da-



Rys. 14 Koagulacja w roztworze modelowym II. 1 — Koagulant dolomitowy (A), 2 — koagulant dolomitowy (B)

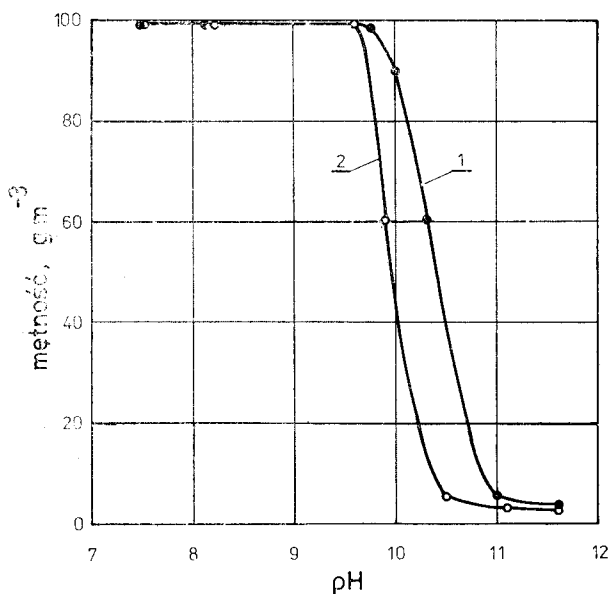
wiek obu koagulantów do 300 g m⁻³ nie wystąpiły różnice w stopniu usuwania barwy. Dopiero w zakresie dawek 300–500 g m⁻³ można zauważyć pewien wpływ rodzaju koagulantu na końcowy efekt usuwania barwy wody. Maksymalny stopień usunięcia barwy otrzymano dla dawki 400 g m⁻³, przy czym w przypadku koagulantu (A) natężenie barwy wody zostało obniżone do wartości 15 g Pt m⁻³, natomiast w przypadku koagulantu (B) do 10 g Pt m⁻³. Optymalna dawka obu koagulantów, w odniesieniu do stopnia usuwania barwy, wynosiła 200 g m⁻³, lecz próby po sedymentacji były mętne. W zakresie dawek do 200 g m⁻³ obserwowano nawet nieznaczny wzrost mętności wody powyżej wartości początkowej. Zjawisko to występowało w przedziale pH 9,5–9,8 jako skutek wytrącania drobnozdyspergowanego węglanu wapniowego, który nie sedymentował w czasie 30 minut. Dopiero dalszy wzrost dawek koagulantów, któremu odpowiadało podniesienie pH do 10,6–10,8 zapewnił skuteczną flokulację węglanu wapniowego wraz z cząstkami nadającymi wodzie mętność, co powodowało szybkie klarowanie prób.

Koagulacja w roztworze modelowym III

Koagulacja domieszek wody nadającej jej tylko mętność polegała w zasadzie na sflokulowaniu i sedymentacji zawiesiny koloidalnej wraz z cząstkami wytrąconego węglanu wapniowego. Całkowite sklarowanie wody po 30 minutach sedymentacji zapewniła dawka 500

g m^{-3} zarówno koagulantu (A) jak i (B). Wpływ peptyzacji koagulantu (B) na usuwanie mętności ujawnił się w zakresie dawek 300—400 g m^{-3} , w którym można zaobserwować szybsze klarowanie wody po koagulacji koagulantem (B) w porównaniu z koagulantem (A). Zjawisko to może być spowodowane wpływem stopnia zdyspersgowania wodorotlenku magnezowego na koagulację i flokulację cząstek obecnych w wodzie.

Zależność stopnia klarowania wody od pH przedstawiono na rysunku 15. Początek klarowania prób nastąpił począwszy od pH 9,7 dla obu koagulantów. Koniec klarowania miał miejsce powyżej pH 11,0 dla koagulantu (A) i około pH 10,5 dla koagulantu (B). Różnicę w wartościach optymalnych pH dla klarowania wody można przypisać peptyzacji koagulantu, co potwierdza wpływ stopnia zdyspersgowania $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na jego własności koagulacyjne i flokulacyjne.



Rys. 15 Klarowanie roztworu modelowego III w zależności od pH. 1 — koagulant dolomitowy (A), 2 — koagulant dolomitowy (B)

Podsumowanie

Efektywność koagulacji domieszek roztworów modelowych koagulantem dolomitowym zależała głównie od sposobu jego otrzymywania, składu badanych roztworów oraz pH wody, wynikającego z wartości dawek koagulantów. Ponadto zaobserwowano wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego na wzrost stopnia usuwania mętności i brawy wody.

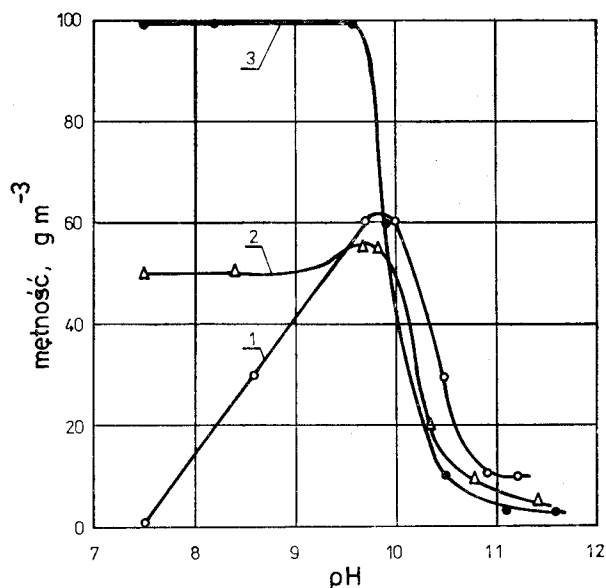
W zakresie stosowanych roztworów modelowych stwierdzono, że decydującym parametrem wpływającym na efektywność koagulacji i wielkość dawki koagulantu dolomitowego jest: (1) — mętność początkowa w przypadku roztworów mętnych, a także barwnych i mętnych, oraz (2) — mętność wtórna, wywołana wytrącaniem się węglanu wapniowego, w przypadku roztworów barwnych.

Optymalna dawka koagulantu dolomitowego (A) dla usunięcia barwy roztworu modelowego silnie barwnego wynosiła 400 g m^{-3} , natomiast koagulantu (B) 250 g m^{-3} . Oznacza to obniżkę dawki prawie o 40%. Tak znaczną różnicę w wartościach dawek optymalnych obu koagulantów tłumaczyć należy odmiennymi właściwościami wodorotlenku magnezowego, powstałego przez hydratację MgO z dolomitu zdekarbonizowanego oraz przez peptyzację $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Peptyzacja osadu wodorotlenku magnezowego chlorkiem magnezowym prowadzi do rozdrobnienia $\text{Mg}(\text{OH})_2$ charakterystycznego dla układów koloidalnych. Stąd koagulant dolomitowy peptyzowany (B) odznacza się lepszymi właściwościami koagulacyjnymi i adsorpcyjnymi w stosunku do domieszek wody niż koagulant (A). Wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego (B) na usuwanie barwy uwidacznia się również w obniżeniu końcowego pH wody w porównaniu do koagulantu (A).

Usuwanie barwy w koagulacji roztworu o średniej barwie i mętności przebiegało podobnie jak w przypadku roztworu klarownego w wysokiej barwie. Mniejsze dawki optymalne koagulantów dla usunięcia barwy wody wynikały z mniejszej o połowę barwy początkowej roztworu modelowego. Jednakże dawki optymalne koagulantów dla łącznego odbarwienia i sklarowania wody były znacznie wyższe i wynikały z mętności wody po koagulacji. Wraz ze wzrostem dawek koagulantów obserwowano nieznaczny wzrost mętności wody i dopiero po przekroczeniu dawek 300—400 g m^{-3} następował początek klarowania prób. Pełne sklarowanie wody po 30 minutach sedymentacji uzyskano dopiero dla dawki 450 g m^{-3} . Oznacza to ponad dwukrotny wzrost dawki w stosunku do optymalnej ilości koagulantu dla usunięcia barwy wody. Podczas koagulacji domieszek wody o średniej barwie i mętności nie wystąpił istotny wpływ peptyzacji koagulantu na wielkość dawek. Również zakres pH wody, w którym następowało klarowanie prób był dla obu koagulantów ten sam i wynosił 10,3—10,6

Optymalne dawki koagulantów dolomitowych, dla usunięcia mętności roztworu klarownego o wysokiej mętności, wynosiły około 500 g m^{-3} dla koagulantu (A) i około 400 g m^{-3} dla koagulantu (B). Tak wysokie dawki wynikały z konieczności skoagulowania znacznej ilości koloidów powodujących mętność wody, a także flokulacji wytrącanego węglanu wapniowego. W zakresie dawek do 200 g m^{-3} obniżanie mętności wody było maskowane mętnością wtórną powodowaną przez wytrącający się drobnozdysspersgowany CaCO_3 . Dopiero w zakresie dawek 200—500 g m^{-3} nastąpiło klarowanie wody jako łączny efekt koagulacji koloidów i flokulacji węglanu wapniowego. W zakresie tym uwidocznił się wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego na przebieg klarowania wody o wysokiej mętności. Powyżej dawki 500 g m^{-3} wpływ ten nie był istotny i końcowy efekt koagulacji był w przypadku obu koagulantów taki sam.

Porównując przebieg mętności wody w zależności od pH (rys. 16) widać, że niezależnie od wartości mętności początkowej oraz niezależnie od tego, czy mętność wody była jej własnością początkową czy wtórną, klarowanie wszystkich prób przebiegało zadowalająco przy pH 10,6–10,8 dla koagulantu (A) i 10,3–10,6 dla koagulantu (B).



Rys. 16 Zmiana mętności wody w zależności od pH podczas koagulacji koagulantem dolomitowym (B). 1 — roztwór modelowy I, 2 — roztwór modelowy II, 3 — roztwór modelowy III

Z analizy przebiegu zmian barwy i mętności poszczególnych roztworów modelowych, w zależności od dawki koagulantu można wnioskować, że wielkość dawki optymalnej wynika

przede wszystkim z efektywności procesu klarowania wody i zależy od jej zasadowości. Ponadto uwagę zwraca fakt, że pH dla koagulacji koagulantem dolomitowym (około 10,5) jest niższe od pH podczas koagulacji wapnem (powyżej 11,3), potrzebnego do wytrącania jonów magnezowych z wody w postaci $Mg(OH)_2$. Różnica w wartościach pH dla koagulacji wapnem i koagulantem dolomitowym jest rezultatem wpływu wodorotlenku magnezowego obecnego w koagulantach (A) i (B) na efektywność koagulacji i flokulacji domieszek wody.

W podsumowaniu wyników badań koagulacji w roztworach modelowych można stwierdzić, że koagulant dolomitowy jest efektywnym środkiem do odbarwiania i klarowania wody. Peptyzacja koagulantu wpływa na poprawienie jego własności koagulacyjnych i flokulacyjnych. Ponieważ jednak skład roztworów modelowych nie odzwierciedla w pełni składu wód naturalnych, dlatego też decydujące znaczenie w ocenie koagulantu dolomitowego ma badanie procesu koagulacji składników roztworów rzeczywistych, jakimi są naturalne wody powierzchniowe.

LITERATURA

1. A. M. DZIUBEK: Oczyszczanie wód i ścieków w środowisku alkalicznym. Ochrona Środowiska, Wyd. PZITS nr 434/5 (22), Wrocław 1984.
2. A. M. DZIUBEK: Zastosowanie krajowych dolomitów do koagulacji składników wód. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1983.
3. A. M. DZIUBEK: Zastosowanie koagulantu dolomitowego do usuwania domieszek wód powierzchniowych: Charakterystyka ogólna krajowych dolomitów. Ochrona Środowiska, Wyd. PZITS nr 434/5 (22), Wrocław 1984.