

Tadeusz Kowalski

Zastosowanie aktywnych złóż dolomitowych do oczyszczania wód powierzchniowych

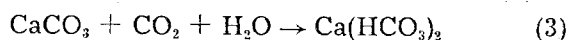
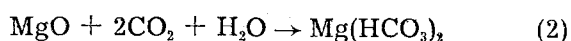
Złoża dolomitowe są stosowane zazwyczaj do oczyszczania agresywnych wód podziemnych, a ostatnio również do uzdatniania kwaśnych i miękkich wód powierzchniowych, np. górskich. Opracowano technologię uzdatniania tego typu wód powierzchniowych, polegającą na dawkowaniu dwutlenku węgla do wody i jej filtracji przez złożo dolomitu prażonego (dofiltr) [1].

Podczas filtracji wody przez złożo dofiltr przebiegają zjawiska fizyczne i chemiczne, których wynikiem jest wzrost zasadowości, twardości i zmiana odczynu wody. W złożu zachodzą również procesy sorpcji zanieczyszczeń organicznych, powodujące zmniejszenie utlenialności i barwy wody [2]. W wyniku przebiegających reakcji dwutlenku węgla ze złożem następuje wzrost twardości i zasadowości wody. Twardość, zasadowość oraz pH wody po filtracji zależą od dawki dwutlenku węgla i prędkości filtracji (czasu kontaktu wody ze złożem), a główny udział w przyroście twardości wody stanowi twardość magnezowa (60÷80%).

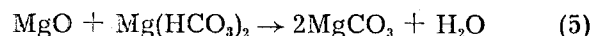
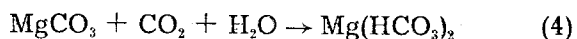
Masa dofiltr jest otrzymywana w procesie częściowej dekarbonizacji dolomitu w temperaturze 873÷1125 K, w atmosferze dwutlenku węgla, co opisuje reakcja:



W złożu dofiltr przebiegają następujące reakcje [2]:



W przypadku niższych prędkości filtracji lub małych dawek dwutlenku węgla (pH odpływu > 8,3) przebiegać będą również reakcje:



W złożu dolomitowym przebiega głównie reakcja (3) [2] oraz w niewielkim stopniu reakcje (4) i (2).

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych w złożu dolomitowym lub w masie dofiltr

Podczas filtracji wody zawierającej dawkowany dwutlenek węgla przez masę dofiltr przebiegają, obok zjawisk związanych z reakcjami dwutlenku węgla ze złożem, także procesy sorpcji. Przeprowadzone badania wykazały, że masa dofiltr charakteryzuje się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do zanieczyszczeń organicznych. Zmniejszenie utlenialności wynosiło średnio ok. 55%, a barwy wody 75÷80%. Filtracja wody w podobnych warunkach przez dolomit nie prażony pozwala na zmniejszenie utlenialności tylko o 15÷20% [2].

Dobre właściwości sorpcyjne dolomitu związane są z jego dekarbonizacją, w wyniku której następuje wytworzenie się szeregu porów, na skutek wydzielania dwutlenku węgla — reakcja (1), co ułatwia penetrację wody w masę złoża. Zbliżony efekt może mieć miejsce podczas pracy złoża, w wyniku reakcji dwutlenku węgla z masą dofiltr (lub dolomitu) — reakcje (2)÷(5). Zanieczyszczenia organiczne związane są na powierzchni kryształów węglanu wapniowego, które w miarę rozpuszczania się tlenku magnezowego ulegają stopniowemu rozdrobnieniu i następnie usuwane są ze złoża podczas kolejnych płukań.

Procesy usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody związane są ze zdolnością do tworzenia przez substancje humusowe kompleksów z metalami — w tym przypadku z wapniem i magnezem. Szereg podatności tworzenia połączeń metali z kwasami huminowymi

przy $\text{pH} = 5$ jest następujący [3]: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Ba}$.

Kwasy fulwowe tworzą następujący szereg ($\text{pH} = 5$) [4, 5]: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni} > \text{Mn} \approx \text{Co} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mg}$.

Połączenia metali z substancjami humusowymi powstają w wyniku wymiany jonowej kationu H^+ na jon metalu lub w wyniku tworzenia wiązań koordynacyjnych przez słabo kwasowe grupy funkcyjne $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$, zawierające tlen odgrywający rolę atomu ligandowego oraz w części przez wiązanie jonowe. Kompleksy o przewadze wiązań koordynacyjnych są trwalsze. Reakcja kompleksowania przebiega stopniowo, tzn. ligandy kolejno przyłączają się do atomu centralnego, tworząc szereg kompleksów pośrednich, zanim powstanie kompleks koordynacyjnie nasycony. Najsilniejsze jest wiązanie między metalem a pierwszym skoordynowanym ligandem. Zwiększenie trwałości spowodowane jest rosnącą dysocjacją grup funkcyjnych $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$ przy wyższym odczynie oraz konkurencyjnością jonów H^+ względem metali w środowisku kwasowym [6].

Wielu autorów przyjmuje, że kwasy fulwowe i huminowe łączą się z Ca^{2+} , Mg^{2+} i Al^{3+} w kompleksy za pomocą mostków, którymi są głównie wymienione kationy [7].

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesach sorpcji zależy od ich podatności na biochemiczny rozkład [8]. Efektywność usuwania zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład maleje, a trudno podatnych rośnie w procesie sorpcji na węglu aktywnym wraz ze wzrostem stopnia biochemicznego rozkładu.

Metodyka badań

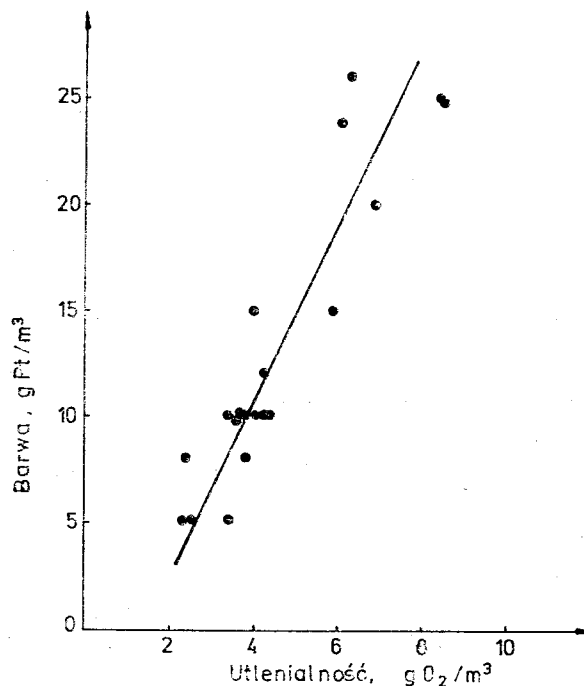
Do badanej wody wprowadzano wodę nasyconą dwutlenkiem węgla w ilości do $400 \text{ gCO}_2/\text{m}^3$, a następnie filtrowano przez masę dofiltr. Wysokość złoża wynosiła 120 cm, średnica filtru 4 cm, uziarnienie złoża od 0,5 do 7 mm, a prędkość filtracji $5 \div 15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Do wody przed filtrem dawkowano także chlor w ilości $1 \div 5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$.

Badania przeprowadzono dla wody z Kwisy (powyżej Świeradowa). W wodzie wykonywano następujące oznaczenia: pH , twardość ogólna, zasadowość, utlenialność, barwa, stężenie wapnia, magnezu i manganu oraz okresowo stężenie metali ciężkich, takich jak ołów, miedź, cynk, nikiel, chrom, kobalt. Wykonywano również analizę bakteriologiczną wody.

Omówienie wyników badań

Charakterystyka zanieczyszczeń organicznych występujących w wodzie

Wody Kwisy w okresie badań charakteryzowały się niskim odczynem ($\text{pH} = 4 \div 6,9$), małą zasadowością ($0 \div 10,0 \text{ g CaCO}_3/\text{m}^3$), twardością ($0,8 \div 1,7^\circ \text{ tw}$) i niewielkim zasoleniem ($35 \div 89 \text{ g/m}^3$) oraz zmienną zawartością zanieczyszczeń organicznych ($\text{BZT}_5 = 2,4 \div 9,1 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, utlenialność $= 2,5 \div 8,4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, barwa $= 5 \div 25 \text{ gPt/m}^3$).



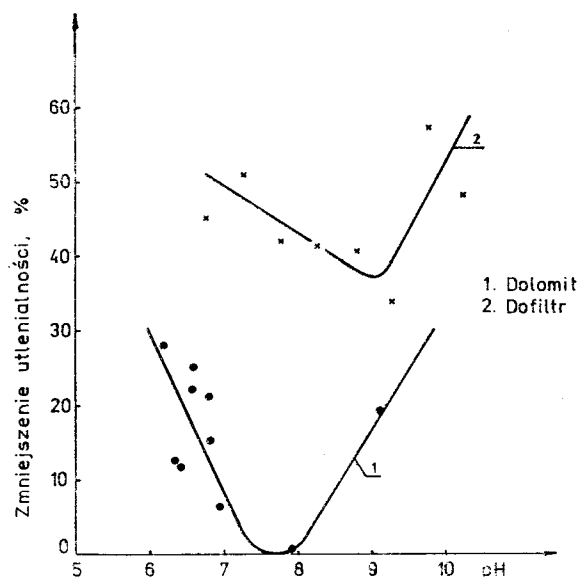
Rys. 1. Zależność barwy od utlenialności wód rzeki Kwisy

Podstawowym składnikiem zanieczyszczeń organicznych wód Kwisy w omawianym przekroju były substancje humusowe wywołujące barwę wody, a także zawiesina. Na ten charakter zanieczyszczeń wskazuje liniowa zależność barwy wody od utlenialności (rys. 1) oraz brak korelacji między BZT_5 a utlenialnością wody.

Procesy wiązania zanieczyszczeń w złożu dolomitowym i w masie dofiltr

Na procesy zachodzące w złożu ma wpływ odczyn wody, stopień biochemicznego rozkładu oraz zdolność zanieczyszczeń organicznych do tworzenia kompleksów organicznych z wapniem i magnezem.

Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników wykazała, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych wyrażona przez spadek utlenialności zależy od pH . Najlepsze efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych, zarówno dla dolomitu ($20 \div 30\%$) jak

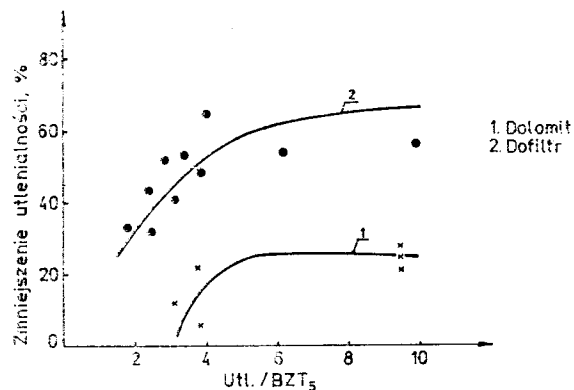


Rys. 2. Zmiana utlenialności wody w zależności od pH od-pływu z filtru z masą dofiltr

i masy dofiltr (50÷60%), uzyskano dla odczynów lekko kwasowych i zasadowych (pH ok. 6 i 9,5÷10,5) (rys. 2). Minimalną skuteczność usuwania substancji organicznych w przypadku dolomitu uzyskano dla pH = 7,5 (ok. 0%), a dla masy dofiltr przy pH = 9,0 (35% — rys. 2). Taki przebieg zależności związany jest ze zdolnością zanieczyszczeń organicznych do tworzenia kompleksów organicznych ze składnikami złoża oraz ze strukturą porów w złożu, która na skutek dekarbonizacji jest dużo bogatsza w masie dofiltr niż w dolomicie.

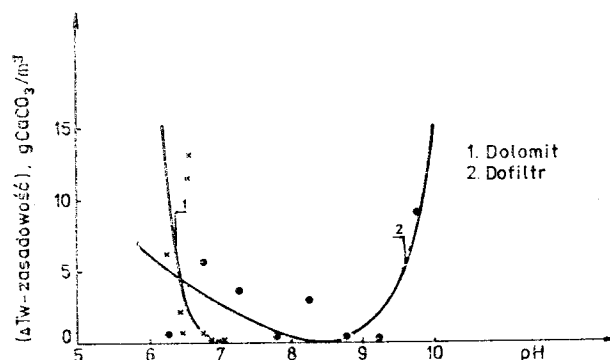
Na skuteczność wiązania zanieczyszczeń wpływa również ich podatność na biochemiczny rozkład wyrażona wartością stosunku utl./BZT₅. Ponieważ utlenialność wyraża głównie stężenie substancji barwnych, a BZT obecność zawiesin, stąd stosunek utl./BZT₅ obrazuje udział substancji humusowych w stosunku do zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład. Skuteczność usuwania związków organicznych, zarówno w przypadku masy dofiltr jak i dolomitu, początkowo rośnie w miarę wzrostu udziału substancji barwnych w ogólnej masie zanieczyszczeń, a następnie utrzymuje się na stałym poziomie. W przypadku dolomitu zjawisko to występuje dla wartości stosunku utl./BZT₅ > 6 (stopień zmniejszenia utlenialności 25%), a dla masy dofiltr dla wartości tego stosunku większego od 10 (rys. 3 — stopień zmniejszenia utlenialności — około 65%). Wskazuje to na większą uniwersalność masy dofiltr, gdyż usuwane są na niej substancje humusowe i podatne na biochemiczny rozkład.

Ilość utworzonych kompleksów organicznych (w przeliczeniu na węglan wapniowy) wahała się od zera do 13 gCaCO₃/m³. Zdolność zanieczyszczeń do tworzenia



Rys. 3. Procent zmniejszenia utlenialności w zależności od wartości stosunku utl./BZT₅

kompleksów organicznych zależy od pH wody. W przypadku masy dofiltr największa ilość tych kompleksów powstaje w środowisku lekko kwasowym pH ≈ 6,5 i zasadowym (pH ≈ 10 — rys. 4). Odczyn wody, przy którym stwierdzono minimalne stężenie kompleksów organicznych w przypadku masy dofiltr był zasadowy (pH ≈ 8÷9), a dla dolomitu obojętny. Uzyskane wyniki tłumaczą zależności skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych w złożu dolomitowym czy masie dofiltr od pH. Potwierdzeniem tego są również zależności skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych od stężenia kompleksów organicznych w odpływie w zakresie pH = 6÷7.

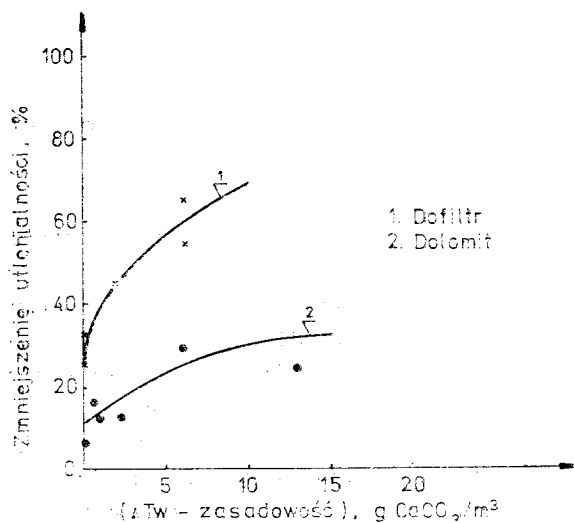


Rys. 4. Wpływ pH wody na zdolność do tworzenia kompleksów organicznych

Mechanizm wiązania zanieczyszczeń organicznych w złożu

Przedstawione zależności ubytku zanieczyszczeń organicznych podczas filtracji wody zawierającej dawkowany dwutlenek węgla wskazują na tworzenie się kompleksów organicznych, powstających na skutek wymiany kationów H⁺ w kwasach humusowych lub na skutek wiązań koordynacyjnych. W rezultacie powstają związki kompleksowe. W wyniku reakcji rozpuszczonego dwutlenku węgla (dawkowanego do

wody) ze złożem następuje częściowe przechodzenie tworzonych kompleksów do wody. Na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody ma wpływ zdolność do tworzenia kompleksów z wapniem i magnezem. Zawartość w wodzie kompleksów organicznych z wapniem określono na podstawie różnicy między przyrostem twardości wody (ΔTw) a jej zasadowością (Z): $C_{\text{kompl. org.}} = \Delta Tw - Z$ (wszystkie wartości w $\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$).

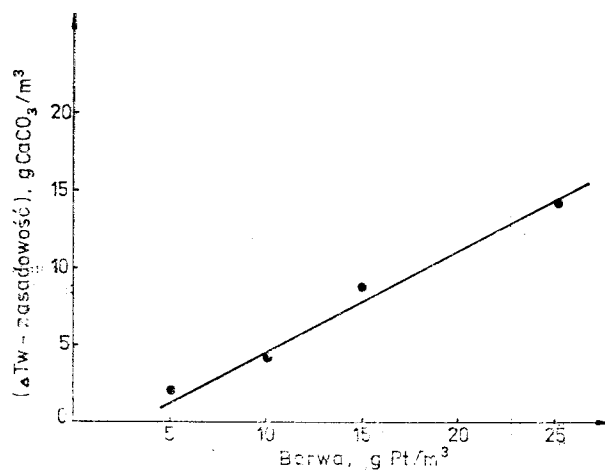


Rys. 5. Zmiana utlenialności wody w zależności od zdolności do tworzenia kompleksów organicznych

Z rysunku 5 wynika, że procent zmniejszenia utlenialności rośnie wraz ze wzrostem podatności do tworzenia kompleksów organicznych. Wykresy te mają podobny charakter do zależności obrazujących stopień zmniejszenia utlenialności od wartości stosunku utl./BZT₅. Informacje te wskazują na formowanie się kompleksów organicznych na bazie substancji humusowych, czego wyrazem jest liniowa zależność barwy wody od stężenia kompleksów organicznych (rys. 6).

Wnioski

1. W procesie uzdatniania polegającym na filtracji wody, zawierającej dawkowany dwutlenek węgla, przez złożo dołomitowe lub masę dofiltr następuje wzbogacenie wody w magnez i wapń oraz jej neutralizacja i stabilizacja buforowości, a także usuwanie zanieczyszczeń organicznych. Największą skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych charakteryzuje się masa dofiltr (65% zmniejszenia utlenialności).



Rys. 6. Wpływ barwy wody na zdolność tworzenia kompleksów organicznych

2. Efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych zależy od pH oraz od podatności zanieczyszczeń na biochemiczny rozkład. Związane jest to ze zdolnością substancji organicznych występujących w wodzie do tworzenia kompleksów organicznych ze składnikami złoża.

LITERATURA

1. Patent nr 154036.
2. A.L. KOWAL, T. KOWALSKI: Oczyszczanie wód miękkich z potoków górskich. *Ochrona Środowiska*, nr 2 (43), 1991, ss. 11–14.
3. J. TROJANOWSKI: Przemiany substancji organicznych w glebie. PWRiL, Warszawa 1973.
4. M. SCHNITZER, S.I.M. SKINNER: Organo-metallic interactions in soils: 5. Stability constants of Cu^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} fulvic acids complexes. *Soil Science*, t. 102/6, s. 361.
5. M. SCHNITZER, S.I.M. SKINNER: Organo-metallic interaction in soils: 6. Stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} and Mg^{2+} fulvic acids complexes. *Soil Science*, t. 103/4.
6. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody. *Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej*. Seria: Monografie nr 23, Wrocław 1985.
7. Gleboznawstwo, praca zbiorowa, PWRiL, Warszawa 1981.
8. T. KOWALSKI: Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych wód i ścieków oraz ich podatność na oczyszczanie. *Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej*. Seria: Monografie nr 27, Wrocław 1988.

APPLICATION OF ACTIVE DOLOMITE BEDS TO SURFACE WATER TREATMENT

Passage of surface water (treated with appropriate carbon dioxide doses) through a dolomite or DOFILTR-type bed brings about a magnesium and calcium enrichment; a neu-

tralization effect, a stabilization of the buffering properties and, last but not least, an effective removal of organic pollutants. The efficiency of organic matter removal depends on the pH of the water and on the biochemical degradability of the organics removed. An important factor is the ability of the organic pollutants to form complexes with the components of the filter bed.