

Tadeusz Kowalski

Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe

Uzdatnianie zanieczyszczonych wód powierzchniowych do poziomu wód do picia wymaga stosowania złożonych układów technologicznych oraz znacznych dawek reagentów, co wiąże się z wysokimi kosztami oczyszczania tych wód. Ponadto stosowanie do koagulacji siarczanu glinowego wymaga utrzymywania wysokiego reżimu technologicznego w celu uniemożliwienia przenikania glinu do wody, gdyż jego dopuszczalne stężenie, określone w normach EWG, jest niskie i wynosi $0,2 \text{ gAl/m}^3$, natomiast zalecane stężenie wynosi tylko $0,05 \text{ gAl/m}^3$ [1]. Polskie przepisy sanitarne dopuszczają obecność glinu w wodzie w ilości do $0,3 \text{ gAl/m}^3$.

Obecnie w celu obniżenia kosztów oczyszczania wody dąży się do stosowania technologii uproszczonych, pozwalających np. na wykorzystanie odpadowych soli żelaza do koagulacji domieszek wody. Taką nową technologią jest sposób oczyszczania wody, polegający na koagulacji jej domieszek wstępnie utlenionym siarczanem żelazowym i następnie filtracji przez złożo dolomitu częściowo prażonego [2]. Złożo to charakteryzuje się zdolnością do neutralizacji wody, a także ma właściwości sorpcyjne w stosunku do związków organicznych, a szczególnie substancji humusowych. W wyniku reakcji wytworzonego podczas koagulacji dwutlenku węgla ze złożem następuje podwyższenie pH wody oraz wzrost zawartości magnezu i wapnia w wodzie [3]. Usuwanie zanieczyszczeń organicznych w procesie filtracji przez złożo dolomitu częściowo prażonego przebiega w wyniku tworzenia się kompleksów związków organicznych z wapniem i magnezem [4]. Skuteczność usuwania substancji organicznych w złożu dolomitowym zależy od

zdolności substancji organicznych do tworzenia kompleksów ze składnikami złoża (najwyższe przy $\text{pH} < 7$) oraz od stopnia biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych [4,5].

Proces koagulacji domieszek wody solami żelazowymi jest bardzo złożony ze względu na możliwość tworzenia się trwałych kompleksów kationów Fe(II) i Fe(III) z substancjami humusowymi występującymi w wodzie. Objawia się to znacznym wzrostem barwy wody oraz stężenia związków żelaza, nawet pomimo filtracji przez złożo piaskowe [6,7]. Kationy Fe(II) wykazują 2-4 razy większą zdolność do wiązania się z substancjami humusowymi od kationów Fe(III) [8]. Pojemność sorpcyjna substancji humusowych w stosunku do tlenków i wodorotlenków żelazowych zależy od składu wody. Obecność wapnia i magnezu w wodzie zwiększa zdolności sorpcyjne substancji humusowych [9].

Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie wpływu tworzenia się kompleksów związków żelaza z substancjami humusowymi i innymi zanieczyszczeniami organicznymi na skuteczność koagulacji, a także określenie wpływu właściwości chemicznych układów koloidalnych na przebieg procesów koagulacji i filtracji.

W badaniach stosowano wodę z Odry, a także wodę z Oławy zmieszaną w proporcji 1+3 z wodą infiltracyjną zasilającą ZPW "Na Grobli" we Wrocławiu. Wody poddawano koagulacji siarczanem żelazowym, który był wstępnie utleniany równoważnikową ilością wody chlorowej. Koagulant po utlenieniu dawkowano do zbiornika, w którym prowadzono proces koagulacji. Stosowano

następujące dawki koagulantu: 50, 60 oraz 100 $\text{gFeO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$.

Po wydzieleniu kłaczków (czas sedymentacji 30 min) wodę dekantowano znad osadu i filtrowano przez złożo dolomitu częściowo prażonego o składzie $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$ ($h_{\text{zi}} = 0,6$ m oraz 1,1 m; uziarnienie 0,5÷7,0 mm) oraz przez złożo mieszane (0,55 m dolomit + 0,5 m dolomit prażony o uziarnieniu 2÷4 mm). Stosowano następujące szybkości filtracji: 5 oraz 10 i 15 m/h. Dla porównania wodę po koagulacji filtrowano również przez filtr piaskowy ($h_{\text{zi}} = 0,74$ m; $d_{10} = 1,2$ mm, $d_{60} = 1,8$ mm).

Wyniki badań

Badania prowadzono na dwóch wodach o różnej jakości: pierwsza, tj. woda z Odry, charakteryzowała się wysokim i różnorodnym zanieczyszczeniem organicznym i podwyższonym zasoleniem, natomiast druga – mieszana – była znacznie mniej zanieczyszczona. Skład badanych wód przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. SKŁAD FIZYCZNO-CHEMICZNY BADANYCH WÓD

Oznaczenie	Jednostka	Woda z Odry			Woda mieszana		
		max.	śr.	min.	max.	śr.	min.
pH	—	7,9	—	6,2	8,2	—	7,1
Barwa	gPt/m^3	70	45	30	60	35	20
Zasadowość	$\text{gCaCO}_3/\text{m}^3$	120	93	55	155	136	120
Twardość ogólna	$^{\circ}\text{tw}$	15,8	14,8	12,8	19,4	15,4	12,5
Wapń	gCa/m^3	81,5	71,5	62,8	115,0	87,7	66,4
Magnez	gMg/m^3	21,8	19,6	17,6	20,6	13,8	8,8
Żelazo og.	gFe/m^3	1,15	0,63	0,4	3,4	1,47	0,78
BZT ₅	gO_2/m^3	16,7	10,1	5,0	4,2	3,0	1,8
Utlenialność	gO_2/m^3	9,5	8,4	7,4	5,2	3,9	3,1
Substancje humusowe	g/m^3	7,1	4,4	2,4	5,5	3,2	1,4
OWO	gC/m^3	7,3	5,7	2,3	7,5	5,3	3,7

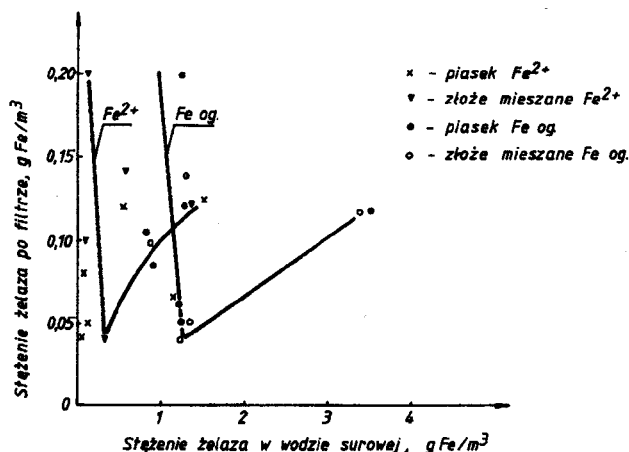
Większość zanieczyszczeń organicznych w badanych wodach była usuwana w procesie koagulacji utlenionym siarczanem żelazowym. Obniżka BZT₅, utlenialności oraz OWO po koagulacji wynosiła dla wody z Odry i wody mieszanej odpowiednio: 46÷70 % i 64÷85 %, 44÷63 % i 23÷60 % oraz 19÷46 % i do 36 %.

W procesie filtracji po koagulacji przez złożo dolomitu częściowo prażonego następował wzrost pH, przyrost stężenia magnezu i twardości wody oraz częściowe usunięcie zanieczyszczeń organicznych. Przyrost stężenia magnezu w wodzie z Odry ($v_f = 10$ m/h, $h_{\text{zi}} = 1,1$ m) wynosił 15÷60 %, a w wodzie mieszanej (dolomit + dolomit prażony) do 133 % (najczęściej 7÷17 %), natomiast przyrost twardości wynosił odpowiednio 8÷21 % i do 6 %; pH wody wynosiło około 8,0. Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku filtracji przez złożo dolomitu prażonego dla wody z Odry i wody zmie-

szonej wynosił odpowiednio: utlenialność do 27 % i 23,3 %, BZT₅ do 45 % i do 100 %, OWO do 6 % i do 40 %. Barwa wody po filtrze wynosiła 5÷15 gPt/m^3 dla wody z Odry i 5÷10 gPt/m^3 dla wody mieszanej, natomiast zawartość żelaza ogólnego wynosiła odpowiednio 0,04÷0,5 gFe/m^3 i 0,04÷0,2 gFe/m^3 . Po koagulacji i filtracji przez złożo piaskowe ubytek zanieczyszczeń był podobny jak na złożu dolomitu prażonego lub mieszanego.

Wpływ tworzenia kompleksów żelaza z substancjami humusowymi na efekt oczyszczania wody

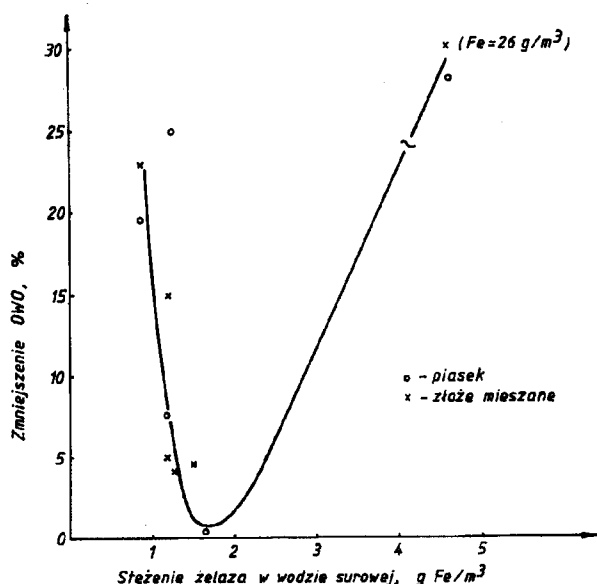
Miarą skuteczności procesów koagulacji domieszek wody solami żelazowymi (utlenionym siarczanem żelazowym) i filtracji jest barwa i stężenie żelaza w wodzie oczyszczonej. Na wynik procesu oczyszczania wody ma wpływ podatność związków żelaza i zanieczyszczeń organicznych do kompleksowania, czego wyrazem może być zależność stężenia żelaza ogólnego lub dwuwartościowego po koagulacji i filtracji (na złożu piaskowym i dolomitowym) od jego stężenia w wodzie surowej (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ stężenia żelaza w wodzie mieszanej na stężenie żelaza po koagulacji i filtracji

Jest to zależność krzywoliniowa z wartością minimalną. Uzyskana relacja wskazuje, że w pewnym zakresie stężeń żelaza w wodzie (do i powyżej 1,2 $\text{gFe}_{\text{og}}/\text{m}^3$ i 0,2 $\text{gFe}^{2+}/\text{m}^3$) zachodzą procesy wiązania związków żelaza z zanieczyszczeniami organicznymi, wynikiem których jest podwyższone stężenie żelaza w wodzie oczyszczonej. Początkowy spadek stężenia żelaza ogólnego lub dwuwartościowego po koagulacji i filtracji, wraz ze wzrostem stężenia żelaza w wodzie surowej, wskazuje na powstawanie coraz mniej stabilnych kompleksów organicznych na bazie substancji humusowych łatwych do

destabilizacji w procesie koagulacji. Następnie po przekroczeniu punktu minimalnego, powstają prawdopodobnie coraz trwalsze kompleksy na bazie związków żelazowych, w miarę wzrostu stężenia żelaza w wodzie surowej.



Rys. 2. Wpływ stężenia żelaza w wodzie zmieszanej na zmniejszenie OWO po koagulacji i filtracji

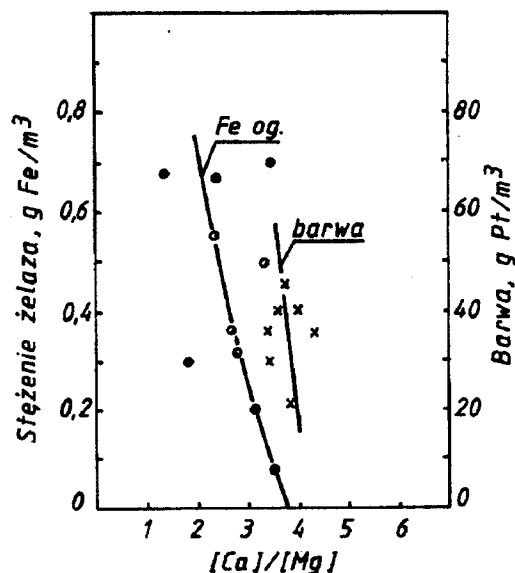
Podatność związków żelaza i substancji humusowych do kompleksowania ma wpływ na usuwanie zanieczyszczeń organicznych w procesach koagulacji, a następnie filtracji. Stwierdzono, że w obszarze tworzenia się kompleksów (rys. 1 i 2) skuteczność usuwania zanieczyszczeń (stopień obniżenia OWO) maleje wraz ze wzrostem stężenia żelaza w wodzie surowej (podobnie jak zawartość żelaza) osiągając wartość minimalną, a następnie rośnie. Dawkowanie związków żelaza do wody w formie koagulantu powoduje destabilizację układów koloidalnych utworzonych na bazie substancji organicznych i związków żelaza. W punkcie minimalnej skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych (rys. 1 i 2) stężenie tych koloidów jest małe, a podatność na koagulację innych zanieczyszczeń organicznych jest niska.

Wpływ właściwości chemicznych układów koloidalnych na procesy koagulacji i filtracji

Substancje humusowe tworzące układy koloidalne w wodach powierzchniowych zawierają między innymi pewną ilość grup karboksylowych, które przy $\text{pH} < 7$ dysocjują oddając protony w wyniku wymiany jonowej kationów, np. kationy wapnia i magnezu wiązane są w warstwie adsorpcyjnej koloidu, a kationy jednowartościowe, np. wodorowe czy sodowe – w warstwie dyfuzyjnej [9,10]. Związki żelaza (w przypadku nieobecności kationów wapnia i magnezu) wiązane są na zasadzie wymiany ligandów – $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, które są do-

norem protonów dla substancji humusowych [11]. Obecność kationów wapnia i magnezu, będących donorem protonów dla substancji humusowych, powoduje wzrost ich pojemności sorpcyjnych [9]. Sprzyja to tworzeniu się koloidalnych układów ochronnych, np. w połączeniu ze związkami żelaza. Obniżony ładunek cząstek koloidalnych substancji humusowych, w wyniku obecności wapnia i magnezu, wymaga łączenia się większej ich ilości ze związkami żelaza dla neutralizacji własnego potencjału.

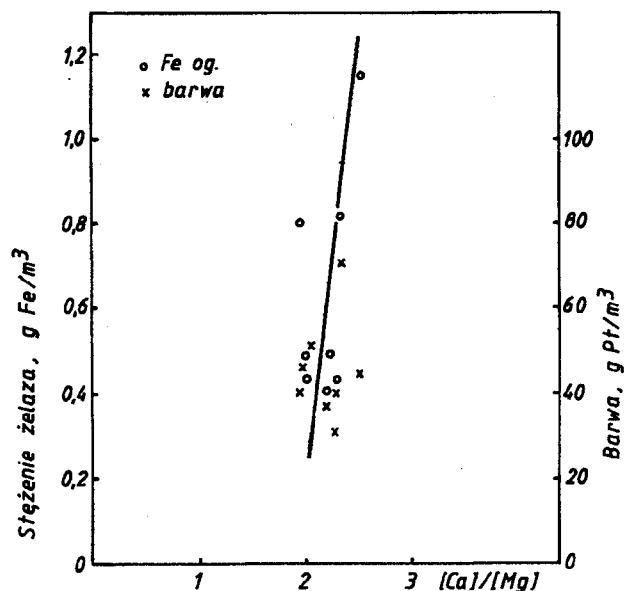
Przeprowadzone badania wykazały, że na właściwości chemiczne układów koloidalnych ma wpływ stopień zanieczyszczenia wód. W wodach stosunkowo czystych, np. z Oławy czy Widawy, układy koloidalne tworzą się w wyniku wiązania związków żelaza z substancjami humusowymi. Układy te są stabilizowane przez kationy magnezowe. Wskazują na to zależności między stężeniem żelaza i wielkością barwy od stosunku molowego Ca/Mg. W tych wodach stężenie żelaza i barwa rosną wraz ze spadkiem stosunku molowego Ca/Mg (rys. 3).



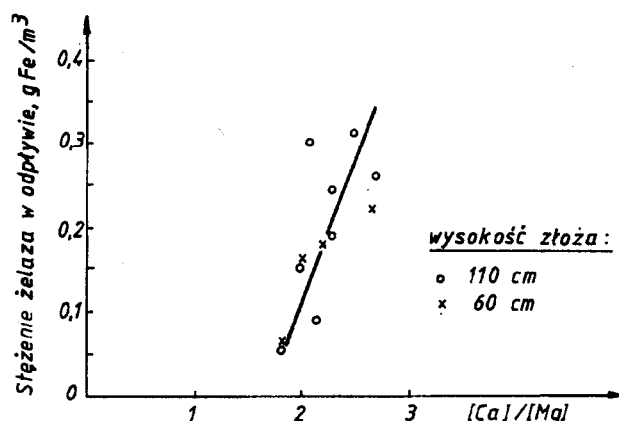
Rys. 3. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na stężenie żelaza i barwę wody z Oławy

Podobnie zmieniają się wartości ChZT/utl lub ChZT/BZT₅ wraz ze spadkiem stosunku Ca/Mg, co wskazuje na tworzenie się kompleksów między substancjami humusowymi lub protohumusowymi i związkami żelaza. Związane jest to ze stopniem biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych w wodach, który jest opisywany wartością stosunku ChZT/utl lub ChZT/BZT₅. W wodach powierzchniowych w miarę wzrostu zaawansowania procesów biochemicznych maleje ilość zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład a rośnie stężenie substancji humusowych i protohumusowych, czego wyrazem jest wartość stosunku ChZT/BZT₅ [5].

W wodach bardziej zanieczyszczonych, np. z Odry lub Ślęzy, układy koloidalne powstają w wyniku wiązania substancji humusowych i zanieczyszczeń organicznych ze związkami żelaza. Układy te są stabilizowane przez kationy wapniowe. Wskazuje na to przyrost stężenia żelaza i barwy lub zawartości substancji humusowych w wodzie wraz ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg (rys. 4).

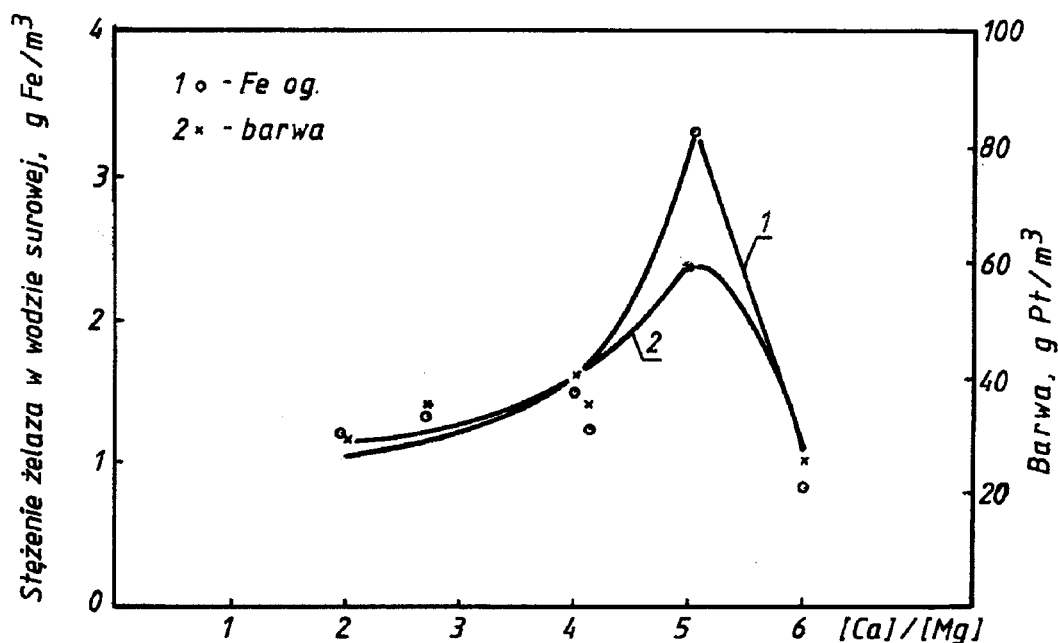


Rys. 4. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na stężenie żelaza i barwę wody z Odry

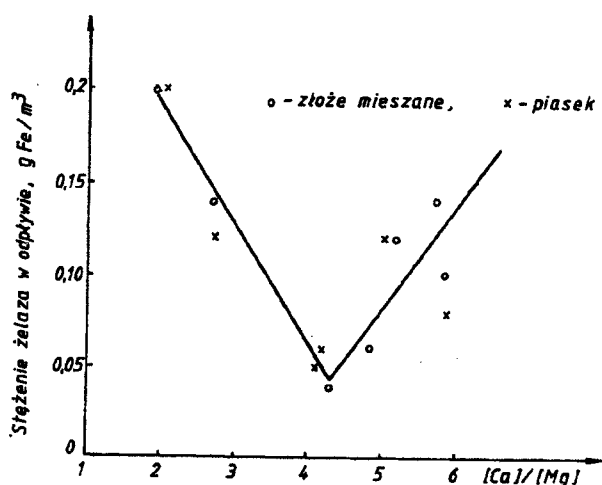


Rys. 5. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na stężenie żelaza po koagulacji i filtracji wody z Odry

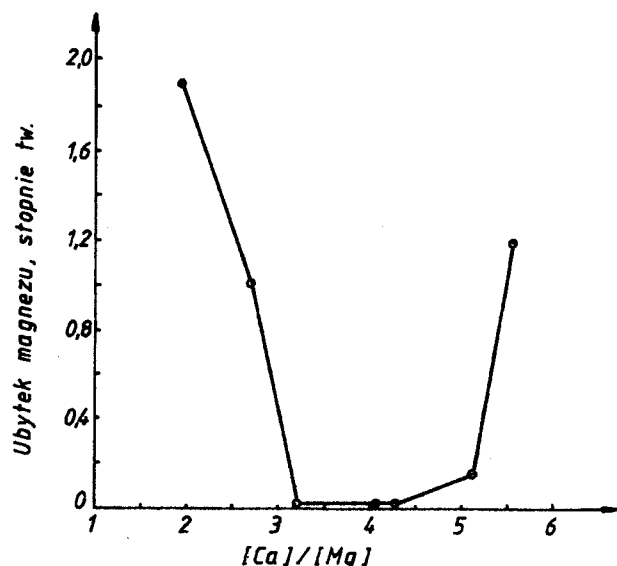
Spadek wartości stosunku ChZT/utł i ChZT/BZT₅ wraz ze wzrostem stosunku Ca/Mg wskazuje na udział w tych układach koloidalnych również innych zanieczyszczeń organicznych niż związki humusowe. W wodach Ślęzy występuje spadek wartości stosunku ChZT/utł i wzrost wartości stosunku ChZT/BZT₅. Związane jest to prawdopodobnie z udziałem tłuszczów w stabilizacji układów koloidalnych [12]. Uzyskane zależności barwy, stężenia żelaza i substancji humusowych od wartości stosunku molowego Ca/Mg wskazują na istnienie w wodach powierzchniowych określonego stanu równowagi między tymi składnikami.



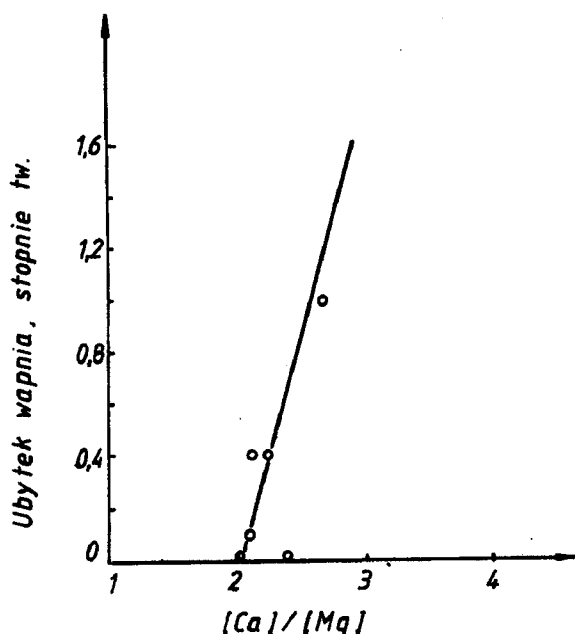
Rys. 6. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na barwę wody oraz na stężenie żelaza w wodzie zmieszanej



Rys. 7. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na stężenie żelaza w wodzie zmieszanej po koagulacji i filtracji



Rys. 9. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na ubytek magnezu w wodzie zmieszanej podczas koagulacji i filtracji przez złożo piaskowe

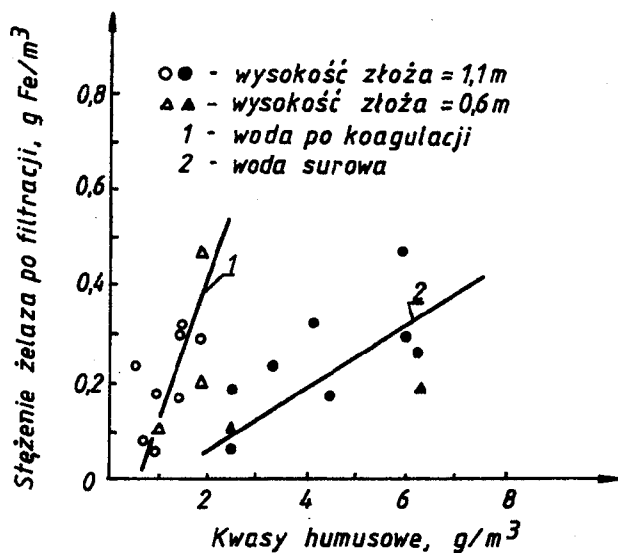


Rys. 8. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na ubytek wapnia w wodzie z Odry podczas koagulacji i filtracji przez złożo piaskowe

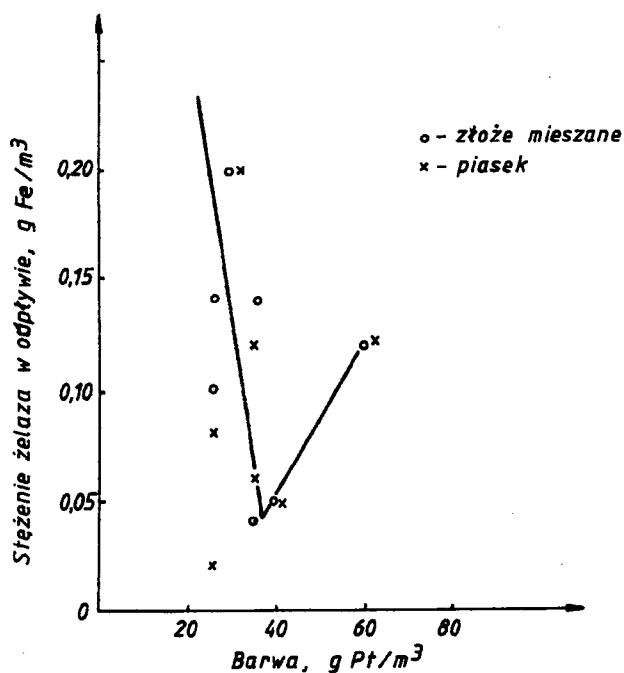
Sposób stabilizacji układów koloidalnych przez wapń lub magnez wpływa na wynik procesu koagulacji domieszek wody utlenionym siarczanem żelazawym i filtracji. Stwierdzono, że stężenie żelaza po tych procesach zależy od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 5) i rośnie wraz ze wzrostem jego wartości, podobnie jak w wodzie surowej (rys. 4). W przypadku wody zmieszanej zależności te są bardziej złożone, gdyż w wodach Oławy układy koloidalne są stabilizowane przez kationy magnezowe, a w wodzie infiltracyjnej przez kationy wapniowe. Zależność między barwą i stężeniem żelaza od wartości stosunku Ca/Mg obrazuje linia łamana (rys. 6) z wartością maksymalną, a po koagulacji i filtracji podobna linia zawierająca minimum (rys. 7).

Na udział kationów wapnia w stabilizacji układów koloidalnych w wodach zanieczyszczonych wskazuje liniowa zależność ubytku wapnia w czasie koagulacji od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys. 8), podobna do zależności opisującej zmianę natężenia barwy w zależności od wartości tego stosunku w wodzie surowej (rys. 4). W wodzie zmieszanej zależność ubytku magnezu podczas koagulacji od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys. 9) jest podobna do zależności opisującej stężenie żelaza po koagulacji i filtracji (rys. 7). Wskazuje to, że głównym źródłem zanieczyszczeń organicznych jest woda z Oławy.

Sposób stabilizacji układów koloidalnych w wodzie wpływa również na skuteczność oczyszczania wód w omawianych procesach. W wodach stabilizowanych przez wapń, jak np. w wodzie z Odry, stopień zmniejszenia utlenialności oraz stężenie żelaza po koagulacji i filtracji rośnie wraz ze wzrostem barwy wody lub stężenia substancji humusowych (rys. 10). Wskazuje to na większą podatność na destabilizację układów koloidalnych o dużym udziale substancji humusowych, szczególnie dla złoża dolomitu prażonego. Stężenie żelaza po koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym i filtracji przez to złożo wynosiło 0,04÷0,5 gFe/m³, a po złożu piaskowym zmieniało się w granicach od 0,1 do 2,8 gFe/m³. W wodzie zmieszanej stopień obniżenia OWO i stężenia żelaza maleje wraz ze wzrostem barwy (rys. 11), a następnie rośnie podobnie jak stężenie żelaza w zależności od stosunku molowego Ca/Mg. Związki humusowe w tym przypadku odgrywają podobną rolę jak związki żelaza, tzn. określone ich stężenie sprzyja kompleksowaniu i tym samym ułatwia usuwanie zanieczyszczeń organicznych.



Rys. 10. Wpływ stężenia substancji humusowych w wodzie z Odry na stężenie żelaza po koagulacji i filtracji



Rys. 11. Wpływ barwy wody zmieszanej na stężenie żelaza po koagulacji i filtracji

Zjawiska chemiczne przebiegające w złożu dolomitu prażonego

Procesy chemiczne zachodzące w złożu dolomitu prażonego zależą od składu chemicznego wód. W wodach miękkich, w warunkach deficytu kationów wapnia i magnezu, następuje wiązanie zanieczyszczeń organicznych (głównie substancji humusowych) w złożu w wyniku tworzenia się kompleksów ze składnikami złoża

(wapniem i magnezem) [13]. W wodach o znacznej twardości układy kompleksowe powstają w wyniku wytworzonego stanu równowagi związanego ze stężeniem substancji humusowych, innych zanieczyszczeń organicznych oraz związków żelaza. W tym przypadku usuwanie zanieczyszczeń nie odbywa się na zasadzie wiązania ze składnikami złoża dolomitu prażonego, lecz w wyniku destabilizacji ładunku tych cząstek przez podwyższone stężenia wapnia i magnezu. Na taki przebieg tych procesów wskazują wyniki badań. Zależność stężenia żelaza po koagulacji i filtracji od jego zawartości w wodzie surowej (rys. 1) jest taka sama dla złoża piaskowego jak i dla złoża dolomitu prażonego. Podobnie, stopień obniżenia OWO, w zależności od stężenia żelaza po tych procesach, opisuje ta sama krzywa dla obu złożów (rys. 2). Również wpływ stężenia substancji humusowych na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz na stężenie żelaza po koagulacji i filtracji opisuje podobna zależność dla obu złożów (rys. 11). Dla wody z Odry, a więc w przypadku stabilizacji układów koloidalnych (typu substancje humusowe, zanieczyszczenia organiczne) przez kationy wapniowe, w złożu dolomitu prażonego następuje destabilizacja tych układów, efektem czego jest dużo niższe stężenie żelaza (do 0,6 gFe/m³) w wodzie oczyszczonej niż po filtracji przez złożo piaskowe (do 2,8 gFe/m³).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że układ oczyszczania wody złożony z koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym oraz filtracji przez złożo dolomitu prażonego pozwala na oczyszczanie wody w wysokim stopniu i pełną jej neutralizację oraz zmniejsza lub eliminuje niekorzystne zjawiska związane z tworzeniem się barwnych kompleksów związków żelaza z zanieczyszczeniami organicznymi. Wykazano, że na wynik procesu koagulacji ma wpływ podatność do tworzenia kompleksów związków żelaza z substancjami humusowymi oraz właściwości chemiczne utworzonych w wodzie układów koloidalnych. Oczyszczanie wody metodą przedstawioną w pracy pozwala na stosowanie tańszych koagulantów oraz na wyeliminowanie urządzeń do przygotowania i dawkowania wapna dla korekty pH wody.

LITERATURA

1. M. CARNEY: European drinking water standards. J. AW-
WA, 1991, No.6, pp. 48-54.
2. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Sposób uzdatniania zanie-
czyszczonych wód powierzchniowych i podziemnych. Zgło-
szenie patentowe nr P-292237.

3. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Oczyszczanie wód miękkich z potoków górskich. *Ochrona Środowiska*, 1991, nr 2(43), ss. 11–14.
4. T. KOWALSKI: Zastosowanie aktywnych złóż dolomitowych do oczyszczania wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska*, 1992, nr 1(45), ss. 21–24.
5. T. KOWALSKI: Degree of biochemical decomposition of pollutants in water and sewage. *Acta Hydrobiologica*, 1990, No. 3/4, pp. 279–292.
6. A. L. KOWAL: *Technologia Wody*. Arkady, Warszawa 1977.
7. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Iron coagulation of surface water with filtration on dolomite beds. *Technologies innovantes en epuration des eaux*. Vol. 6, pp. 159–166, Toulouse 1992.
8. F. H. FRIMMEL: Untersuchungen zur Komplexbildung des Eisens mit Huminstoffen eines Gewässers. *Vom Wasser*, 1979, t.53, ss. 243–247.
9. E.TIPPING: The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1981, No. 49, pp. 91–199.
10. E.TIPPING, C.WOOF, M.A.HURLEY: Humic substances in acid surface waters; Modeling aluminium binding, contribution to ionic charge balance and control of pH. *Water Res.*, 1991, Vol. 25, pp.415–435.
11. E.TIPPING, C.A.BACKES, M.A.HURLEY: The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances; a model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. *Water Res.*, 1988, Vol. 22, pp. 597–611.
12. T.KOWALSKI: Wpływ składu ścieków na skuteczność ich oczyszczania oraz na parametry osadu czynnego. *Mat. konf. "Polkan 91"*, PZITS, Łódź 1991.
13. T.KOWALSKI: Oczyszczanie wód kwaśnych i miękkich na złożach dolomitowych. *GWITS*, 1992, nr 8, ss. 197–199.

ANALYSIS OF PHENOMENA INVOLVED IN SURFACE WATER TREATMENT BY IRON COAGULATION AND DOLOMITE FILTRATION

The technological system comprising coagulation with pre-oxidized ferrous sulphate and filtration on a burnt dolomite bed yielded high treatment efficiency and complete neutralization of the effluent. It also inhibited or eliminated phenomena contributing

to the formation of colour complexes of iron compounds and organic substances. It was found that the coagulation efficiency was influenced by two major factors: the proneness of iron compounds to form complexes with humic substances, and the chemical properties of the colloid systems formed in the water. The treatment system proposed allows application of spent coagulants, and eliminates lime-preparation and lime-dosing facilities for pH-adjustment after coagulation.