

Tadeusz Kowalski

Wpływ właściwości chemicznych zanieczyszczeń wód na dobór koagulantów

Jednym z podstawowych składników wód powierzchniowych są substancje humusowe, wymywane z gleb oraz ze ściółki leśnej przez wody opadowe. Ich zawartość w wodach waha się od 20 do 90% w przeliczeniu na węgiel organiczny [1]. Pewna część substancji humusowych, lub zbliżonych budową do nich substancji protohumusowych, powstaje w wyniku przemian biochemicznych towarzyszących rozkładowi zanieczyszczeń organicznych w wodach w wyniku rozwoju i obumierania glonów [1]. W zależności od właściwości fizyczno-chemicznych substancje humusowe dzieli się na kwasy huminowe, fulwowe, hymatomelanowe i huminy. Substancje humusowe i protohumusowe zaliczane są do związków biologicznie trudno rozkładalnych.

W wodach powierzchniowych substancje humusowe występują w kompleksach ze związkami żelaza [2,3]. W wodach stosunkowo czystych, np. Oławy lub Widawy, kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane są kationami magnezowymi, tzn. stężenie żelaza i substancji humusowych maleje wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg. W wodach zanieczyszczonych, np. Odry, kompleksy te są stabilizowane kationami wapnia, tzn. stężenie substancji humusowych i związków żelaza rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg. W wodach o średnim zanieczyszczeniu mogą występować oba typy kompleksów.

Dawkowane do wody koagulanty reagują z jej zanieczyszczeniami, w tym również ze związkami humusowymi. Kationy glinu oraz produkty hydrolizy soli glinu, stosowanej jako koagulant, wiązane są w warstwie adsorpcyjnej kompleksu, podobnie jak kationy wapnia i magnezu [4,5]. Natomiast kationy żelaza i produkty hydrolizy soli żelazowej, tj. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, które są donorami protonów dla substancji humusowych, wiązane są na zasadzie wymiany ligandów [5]. Procesom tym towarzyszy cały szereg zjawisk chemicznych, które będą omówione na przykładzie koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym oraz siarczanem glinu. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu tworzenia się kompleksów związków żelaza i glinu z substancjami humusowymi i innymi zanieczyszczeniami organicznymi na skuteczność koagulacji i filtracji, a tym samym na dobór koagulantu.

Metodyka badań

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 glinu (woda z Odry) i siarczanem żelazawym (woda z Odry oraz woda zmieszana), który był wstępnie utleniany równoważnikową ilością wody chlorowej. Stosowano następujące

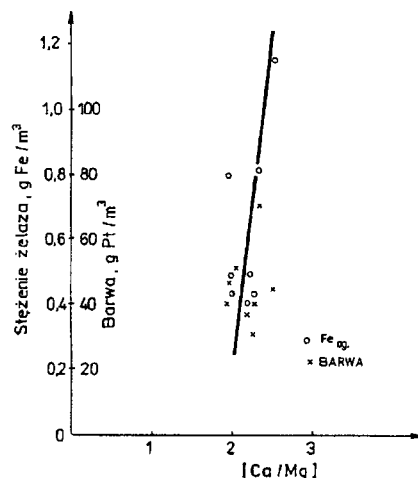
dawki koagulantów: 50 oraz 60 i 100 $\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$, a także 100 $\text{gAl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$.

W celu określenia właściwości chemicznych powstałych kompleksów wodę po koagulacji filtrowano przez złoża dolomitu częściowo zdekarbonizowanego ($\text{nMgO} \cdot \text{mCaCO}_3$) o wysokościach 0,6 i 1,1 m i uziarnieniu 0,5+7,0 mm, a także przez złożę mieszane (0,55 m dolomit + 0,5 m dolomit częściowo zdekarbonizowany o uziarnieniu 2+4 mm). Stosowano prędkości filtracji 5 oraz 10 i 15 m/h. Dla porównania wodę po koagulacji filtrowano również przez filtr piaskowy ($h_{z1}=0,74$ m, $d_{10}=1,2$ mm, $\text{WR}=1,5$).

Koagulacja utlenionym siarczanem żelazawym i filtracja

Badania przeprowadzono dla dwóch wód o różnej jakości: pierwsza, tj. woda odrzańska, charakteryzowała się wysokim stopniem zanieczyszczenia organicznego i podwyższonym zasoleniem, natomiast druga – zmieszana – była znacznie mniej zanieczyszczona. W wodzie odrzańskiej występowały kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane wapniem (rys.1), natomiast w wodzie zmieszanej występowały kompleksy stabilizowane wapniem – dla niższych wartości stosunku molowego Ca/Mg oraz magnezem – dla wyższych. Skład badanych wód przedstawiono w tabeli 1.

Większość zanieczyszczeń organicznych w badanych wodach była usuwana w procesie koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym. Obniżka BZT₅, utlenialności oraz stężenia OWO po koagulacji wynosiła dla wody odrzańskiej oraz wody zmieszanej odpowiednio: 46÷70%, 64÷85% i 44÷63% oraz 23÷60%, 19÷46% i ≤36%.



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

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny badanych wód

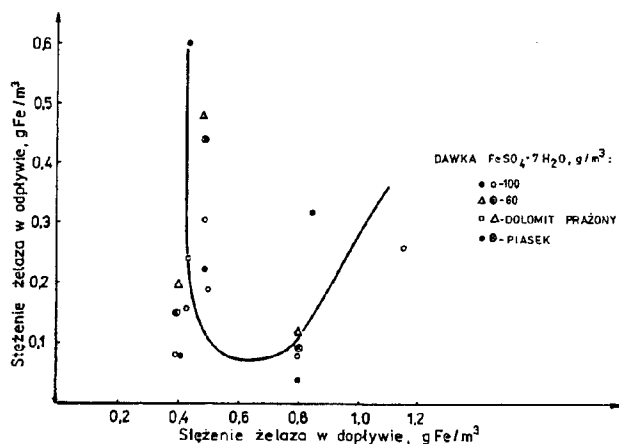
Parametr, jednostka	Woda odrzańska			Woda zmieszana		
	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.
pH, —	7,9	—	6,2	8,2	—	7,1
Barwa, gPt/m ³	7,0	45	30	60	35	20
Zasadowość, gCaCO ₃ /m ³	120	93	55	155	136	120
Twardość ogólna, °tw	15,8	14,8	12,8	19,4	15,4	12,5
Wapń, gCa/m ³	81,5	71,5	62,8	115,0	87,7	66,4
Magnez, gMg/m ³	21,8	19,6	17,6	20,6	13,8	8,8
Żelazo ogólne, 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	1,3
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

Badania wykazały, że na przebieg oczyszczania wody metodą koagulacji siarczanem żelazowym wstępnie utlenionym chlorem oraz filtracji mają wpływ następujące czynniki:

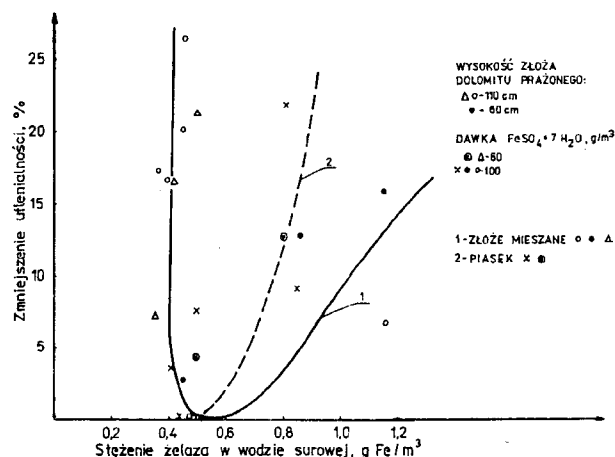
- podatność do tworzenia kompleksów związków żelaza z substancjami humusowymi i innymi zanieczyszczeniami,
- właściwości chemiczne układów koloidalnych [2,3].

Wynik oczyszczania wody w procesie koagulacji siarczanem żelazowym utlenionym chlorem zależy od stężenia żelaza w wodzie surowej, co wiąże się z formą utworzonego układu koloidalnego (rys.2). Dla małych stężeń żelaza jego zawartość w odpływie, zarówno po filtrze piaskowym, jak i dolomitowym, maleje wraz ze wzrostem jego ilości w wodzie surowej [2,3]. Związane jest to najprawdopodobniej z występowaniem układów koloidalnych utworzonych na bazie substancji humusowych i związków żelaza. Dla większych stężeń żelaza w wodzie surowej stężenie żelaza po filtracji rośnie wraz ze wzrostem jego stężenia w wodzie surowej (rys.2). Związane jest to najprawdopodobniej z występowaniem w wodzie kompleksów utworzonych na bazie związków żelaza i substancji humusowych. Dawkowany do wody koagulant żelazowy destabilizuje układy koloidalne.

Na wynik koagulacji ma wpływ podatność zanieczyszczeń na destabilizację, która jest duża w przypadku układów kompleksowych typu związki żelaza i substancje humusowe. Efektem tego jest wysoki stopień usunięcia związków żelaza i substancji humusowych kosztem usuwania innych zanieczyszczeń organicznych (rys.3).

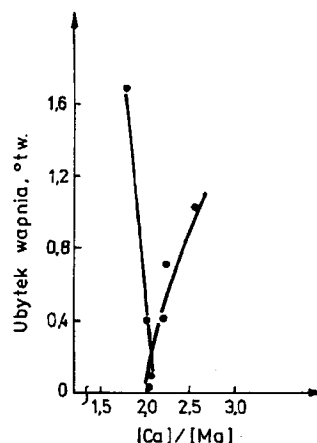


Rys. 2. Wpływ stężenia żelaza w wodzie odrzańskiej na stężenie żelaza w wodzie po koagulacji i filtracji



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

Właściwości chemiczne układów kompleksowych występujących w wodach mają decydujący wpływ na przebieg koagulacji. W przypadku niskich lub wysokich stężeń związków żelaza (poza punktem minimalnym na krzywej – rys.2) produkty hydrolizy siarczanu żelazowego, np. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ czy $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ reagują ze związkami humusowymi i żelazowymi, wypierając wapń oraz wiążąc magnez w układach stabilizowanych magnezem lub wypierając magnez i wiążąc wapń w układach stabilizowanych wapniem. O takim przebiegu reakcji związków żelazowych z substancjami humusowymi świadczy równomolowy ubytek i przyrost wapnia i magnezu podczas koagulacji domieszek wody odrzańskiej lub wody zmieszanej (rys.4).



Rys. 4. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg w wodzie odrzańskiej na stężenie kationów wapnia po koagulacji

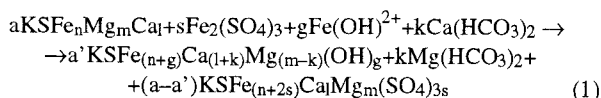
Reakcje te opóźniają tworzenie koloidów uformowanych przez wodorotlenek żelaza, umożliwiając tym samym reakcję związków żelaza z innymi zanieczyszczeniami organicznymi, powodując ich destabilizację. W miarę wzrostu stężenia żelaza w wodzie rośnie reaktywność substancji humusowych z produktami hydrolyzy związków żelaza i rośnie tym samym szybkość wydzielania aglomeratów utworzonych ze związkami żelaza. Wyrazem tego jest spadek wymiany wapnia i magnezu oraz usuwania innych zanieczyszczeń organicznych (rys.3 i 4). W wodzie zmieszanej, w której układy kompleksowe są stabilizowane magnezem, skuteczność usuwania innych zanieczyszczeń organicznych maleje, a związków żelaza rośnie, wraz ze wzrostem stężenia substancji kompleksowych utworzonych ze związków żelaza i substancji humusowych. Natomiast w wodzie odrzańskiej, w której wraz ze wzrostem stężenia substancji humusowych obserwuje się efekt odwrotny, występują układy kompleksowe utworzone z substancji humusowych, związków żelaza i innych zanieczyszczeń organicznych [6].

W złożu dolomitu prażonego po koagulacji następuje destabilizacja pozostałych układów koloidalnych, przy czym preferowane są układy złożone ze związków żelaza i substancji humusowych. Wyrazem tego jest dużo niższe stężenie żelaza w wodzie oczyszczonej (koagulacja utlenionym siarczanem żelazawym i filtracja przez dolomit prażony), które wahało się w granicach $0,04 \pm 0,5 \text{ gFe/m}^3$, a barwa wynosiła od 5 do 15 gPt/m^3 . Natomiast w układzie ze złożem piaszkowym stężenie żelaza wahało się od 0,1 do $2,8 \text{ gFe/m}^3$, a barwa od 10 do 60 gPt/m^3 [7].

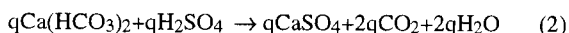
Reakcje przebiegające podczas koagulacji siarczanem żelaza i filtracji

Procesy przebiegające podczas koagulacji, tj. reakcje produktów hydrolyzy siarczanu i chlorku żelaza z kompleksami żelazo-humusowymi i zasadowością wody, a także towarzyszące im zjawiska wymiany wapnia na magnez lub odwrotnie, można opisać reakcjami sumarycznymi (gdzie KS oznacza kompleks sorpcyjny substancji humusowych) na przykładzie wody odrzańskiej:

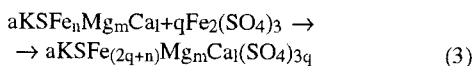
– dla $1,8 < \text{Ca/Mg} < 2,4$:



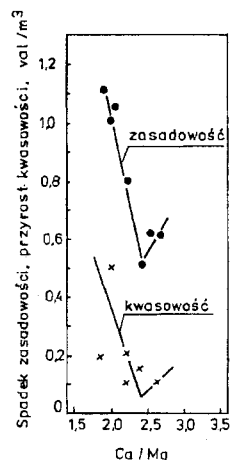
W ich wyniku powstaje między innymi rozpuszczalny kompleks żelazo-humusowy. Wydzielony podczas hydrolyzy siarczanu lub chlorku żelaza kwas reaguje z wodorowęglanem wapnia i magnezu:



– dla $\text{Ca/Mg} = 2,2 \pm 2,4$:



Na taki przebieg reakcji wskazują, oprócz wyżej wymienionych procesów, także zależności przyrostu kwasowości i spadku zasadowości wody od wartości stosunku Ca/Mg (rys.5). Dla zakresu tego stosunku równego $2,2 \pm 2,4$ obserwuje się minimalny przyrost kwasowości, rzędu $0,1 \text{ val/m}^3$ i minimalny spadek zasadowości (ok. 45% wartości maksymalnej). Wynika stąd, że dla wartości stosunku molowego $\text{Ca/Mg} = 2,2 \pm 2,4$, dla którego stwierdzono minimalne stężenie żelaza, nie występuje wymiana wapnia

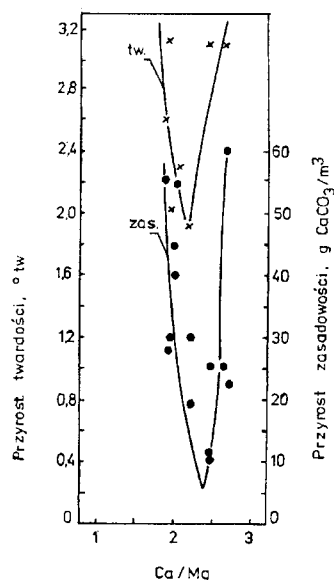
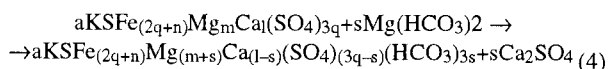


Rys. 5. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na zmianę zasadowości i kwasowości podczas koagulacji domieszek wody odrzańskiej

na magnez (woda odrzańska) lecz powstają sole żelazo-humusowe w wyniku bezpośredniej reakcji kompleksu żelazo-humusowego z siarczanem lub chlorkiem żelaza. Reakcje te przebiegają szybciej od reakcji hydrolyzy tych soli. Konsekwencją tych reakcji jest zależność przyrostu zasadowości i twardości wody w wyniku filtracji przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.6). Dla $\text{Ca/Mg} = 2,2 \pm 2,4$ stwierdzono minimalny przyrost zasadowości, tj. około $0,2 \text{ val/m}^3$.

Podobnie przebiegają procesy podczas koagulacji domieszek wody zmieszanej siarczanem żelazawym wstępnie utlenionym chlorem, o czym świadczy zależność przyrostu zasadowości z wartością minimalną (zerowy przyrost zasadowości po filtracji przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego) dla wartości stosunku molowego $\text{Ca/Mg} \approx 4,2$, a więc dla tej, przy której nie stwierdzono wymiany wapnia i magnezu, od wartości stosunku molowego Ca/Mg .

Po filtracji przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego stwierdzono większy przyrost twardości stałej. Proces ten można opisać równaniem (woda odrzańska):

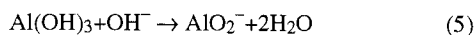


Rys. 6. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na przyrost twardości i zasadowości podczas filtracji po koagulacji wody odrzańskiej

Stwierdzono, że w wyniku filtracji następuje pobór z wody kationów magnezowych, w przypadku układów stabilizowanych wapniem, natomiast zjawisko odwrotne ma miejsce w wodach, w których kompleksy są stabilizowane magnezem. W procesie filtracji następuje wyrównanie ubytków wapnia i magnezu powstałych podczas koagulacji. Reakcje przebiegające w złożu prowadzą do destabilizacji pozostałych układów kompleksowych, czego wyrazem jest dodatkowe usunięcie związków organicznych (20% spadek utlenialności).

Reakcje przebiegające podczas koagulacji siarczanem glinu i filtracji

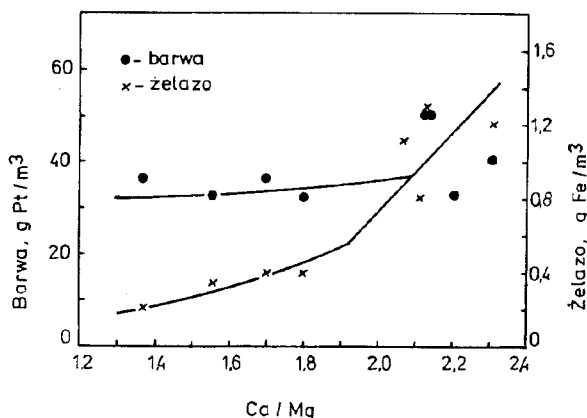
Badania przeprowadzono w celu porównania zjawisk towarzyszących koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym i filtracji przez złożo dolomitu częściowo zdekarbonizowanego ze zjawiskami występującymi podczas stosowania siarczanu glinu. Chodziło o określenie skali zjawisk omawianych poprzednio, tj. podatności do tworzenia przez układy humusowo-żelazowe kompleksów z kationem glinowym i produktami hydrolizy siarczanu glinu oraz wpływu właściwości chemicznych układów koloidalnych na skuteczność oczyszczania wody w procesach koagulacji tym koagulantem i filtracji przez złożo dolomitu częściowo zdekarbonizowanego. Istotne jest zbadanie zjawisk chemicznych towarzyszących filtracji przez złożo dolomitowe, podczas której na powierzchni złoża występuje wysokie pH. W tych warunkach może przebiegać następująca reakcja:



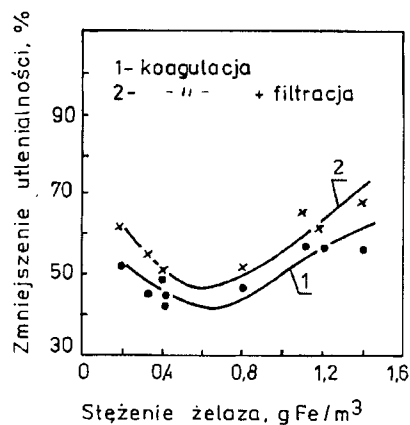
w wyniku której powstają gliniany, co wyraża się wzrostem stężenia glinu w wodzie oczyszczonej.

Efekty oczyszczania wody

W wodzie odrzańskiej użytej do badań występowały dwa układy koloidalne, tj. dla wartości stosunków molowych $\text{Ca}/\text{Mg} < 1,9$ kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane magnezem oraz dla $\text{Ca}/\text{Mg} > 1,9$ – kompleksy stabilizowane wapniem (rys.7). W wyniku oczyszczania wody odrzańskiej w procesie koagulacji siarczanem glinu ($100 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$) i filtracji przez złożo dolomitu prażonego ($v_f = 5$ i 10 m/h) uzyskano zmniejszenie utlenialności średnio o 45%, BZT₅ o 84% i OWO o 30%. Twardość wody wzrastała średnio o 16%, natomiast stężenie wapnia o 3,4%, a magnezu o 40%.



Rys. 7. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg w wodzie odrzańskiej na barwę i stężenie żelaza



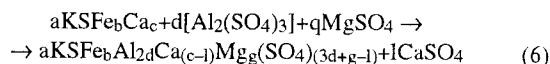
Rys. 8. Wpływ stężenia żelaza w wodzie odrzańskiej na stopień zmniejszenia utlenialności w wyniku koagulacji

Reakcje siarczanu glinu z domieszkami wody

Badania wykazały, że reakcje tworzenia kompleksów glinu i jego związków z kompleksami żelazowo-humusowymi nie mają tak dużego wpływu na wynik oczyszczania wody, jak to miało miejsce w przypadku koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym. Stężenie żelaza po koagulacji i filtracji było niskie i wynosiło około $0,02 \text{ g Fe}/\text{m}^3$. Podobnie stężenie glinu dla $\text{pH} < 8,0$ wynosiło około $0,075 \text{ g Al}/\text{m}^3$ i zależało raczej od pH niż od reakcji, w wyniku których powstają rozpuszczalne kompleksy, jak to miało miejsce w przypadku koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym. Stwierdzono niewielki wpływ tych zjawisk na skuteczność usuwania związków organicznych. Podobnie jak w przypadku koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym, stopień obniżenia utlenialności w wyniku koagulacji, a następnie filtracji, maleje wraz ze wzrostem stężenia żelaza w wodzie surowej (rys.8).

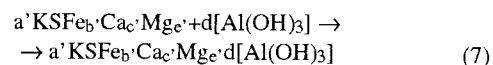
Przy jego stężeniu około $0,6 \text{ g Fe}/\text{m}^3$ osiąga minimum i następnie rośnie. Jednakże zakres zmiany stopnia obniżenia utlenialności wynosił od 60 do 40% po koagulacji i od 70 do 45% po koagulacji i filtracji. W przypadku koagulacji utlenionym siarczanem żelazawym zakres tych zmian był dużo większy i wynosił od 25 do 0,0% (rys.3). Związane to było z innym mechanizmem reakcji siarczanu glinu i produktów jego hydrolizy z kompleksami żelazowo-humusowymi. Wskazuje na to zależność zmniejszenia zasadowości i twardości od stosunku molowego Ca/Mg (rys.9). Spadek zasadowości rośnie wraz ze wzrostem tego stosunku od zera dla wartości Ca/Mg=1,35, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej dla stosunku Ca/Mg=1,9, a następnie maleje (rys.9). Maksymalny ubytek twardości stwierdzono dla wartości stosunku Ca/Mg=1,35, a minimalny dla Ca/Mg=1,9. Wskazuje to na przebieg następujących reakcji:

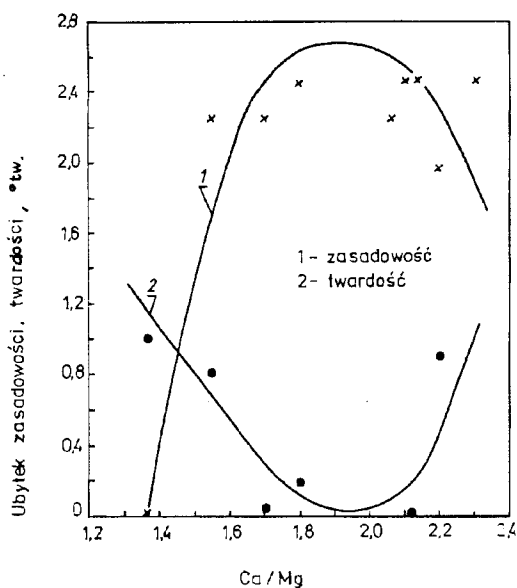
– dla $1,35 < \text{Ca}/\text{Mg} < 1,9$:



W tym obszarze przeważają układy kompleksowe stabilizowane magnezem (rys.7). Podczas koagulacji występował mniejszy przyrost wapnia niż ubytek magnezu oraz zmienny ubytek zasadowości, w zależności od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.9).

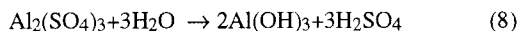
– dla $\text{Ca}/\text{Mg} = 1,9$:



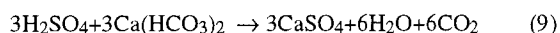


Rys. 9. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na zmianę twardości i zasadowości wody odrzańskiej podczas koagulacji

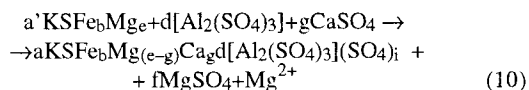
Dla tego zakresu stosunków Ca/Mg wymiana wapnia i magnezu jest minimalna. Jest to obszar przejściowy pomiędzy układami kompleksowymi żelazowo-humusowymi stabilizowanymi magnezem i wapniem, w którym stwierdzono maksymalne zmniejszenie zasadowości (rys.9). Wydzielany w czasie hydrolizy siarczanu glinu kwas siarkowy wg reakcji:



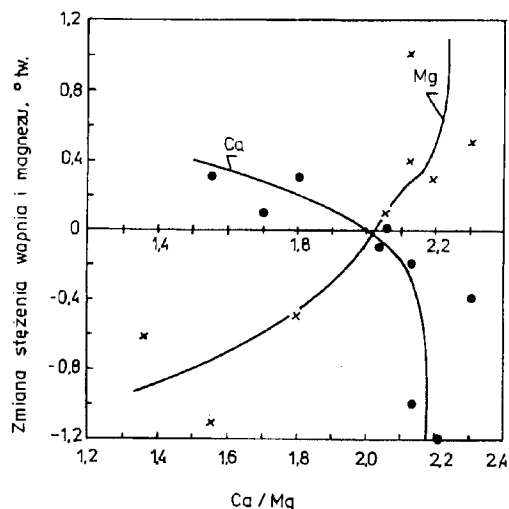
reaguje z zasadowością wody powodując maksymalne jej obniżenie wg reakcji:



– dla $\text{Ca}/\text{Mg} > 1,9$:



gdzie $f+i=g$. W tym obszarze występują układy żelazowo-humusowe stabilizowane wapniem (rys.7).



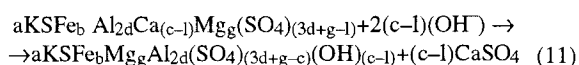
Rys. 10. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na zmianę stężenia wapnia i magnezu podczas koagulacji domieszek wody odrzańskiej

W wyniku koagulacji stwierdzono prawie równomolowy ubytek wapnia i przyrost magnezu (rys.10) i dużo mniejszy spadek zasadowości.

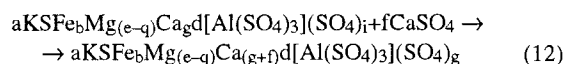
Przedstawione reakcje są znacznym uproszczeniem tych procesów, gdyż w zakresie wartości stosunku $1,35 < \text{Ca}/\text{Mg} < 1,9$ początkowo będzie przeważać reakcja (6) – dla $\text{Ca}/\text{Mg} = 1,35$ – i w miarę wzrostu jego wartości wzrastać będzie udział reakcji (7). Podobnie będzie w obszarze dla wartości stosunku $\text{Ca}/\text{Mg} > 1,9$ z tym, że początkowo przebiegać będzie głównie reakcja (10). Z przedstawionych reakcji (6) i (10) wynika, że ich produktem będą kompleksy w postaci nierozpuszczalnych soli. W wyniku reakcji (7) powstaje nierozpuszczalny kompleks żelazowo-humusowo-glinowy. Powstawaniu nierozpuszczalnych kompleksów soli towarzyszy wymiana wapnia na magnez lub odwrotnie, w zależności od ich właściwości chemicznych, powodując wydłużenie czasu ich tworzenia, co umożliwia przebieg reakcji glinu i produktów hydrolizy z innymi zanieczyszczeniami organicznymi, podnosząc tym samym skuteczność oczyszczania wody. Reakcji (7) nie towarzyszy wymiana wapnia na magnez lub odwrotnie. Jest to jednak proces przebiegający z pewnym opóźnieniem w stosunku do opisanego reakcjami (6) i (10), co umożliwia również reakcje produktów hydrolizy siarczanu glinu z innymi zanieczyszczeniami, gdyż przebiega ona po zajściu hydrolizy siarczanu glinu, podczas gdy reakcje (6) i (10) przebiegają natychmiast z kationami glinu. Właściwości chemiczne siarczanu glinu opisane reakcjami chemicznymi (6), (7) i (10) sprawiają, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych jest wysoka i w mniejszym stopniu zależy od właściwości chemicznych układów koloidalnych.

Reakcje przebiegające podczas filtracji

Podczas filtracji wody przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego następuje dodatkowo destabilizacja pozostałych układów koloidalnych, czego wyrazem jest wzrost stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych (rys.8). W złożu przebiega głównie reakcja wydzielanego dwutlenku węgla ze złożem, czego wyrazem jest zmiana zasadowości i twardości, której towarzyszy przyrost twardości wapniowej od 25 do 40%. Dla niskich wartości stosunku $\text{Ca}/\text{Mg} \approx 1,35$ stwierdzono większy przyrost twardości niż zasadowości, co wskazuje na przebieg w złożu reakcji, w wyniku której następuje rozpad soli kompleksowej:



Natomiast dla wysokich wartości stosunku $\text{Ca}/\text{Mg} > 2,1$ obserwuje się mniejszy przyrost twardości niż zasadowości, co wskazuje na przebieg następującej reakcji:



Wpływ właściwości chemicznych układów koloidalnych na koagulację i filtrację

Jak wykazano wcześniej, w badanej wodzie występowały układy żelazowo-humusowe stabilizowane magnezem ($\text{Ca}/\text{Mg} < 1,9$) oraz wapniem ($\text{Ca}/\text{Mg} > 1,9$). Układ ten ma wpływ na procesy przebiegające podczas koagulacji i filtracji. W punkcie przejściowym, tj. dla wartości stosunku $\text{Ca}/\text{Mg} \approx 1,9$, układy żelazowo-humusowe są w równowadze. Taki zestaw kompleksów w badanej wodzie ma wpływ na skuteczność oczyszczania, czego wyrazem są zależności stopnia usuwania związków organicznych od stężenia żelaza w wodzie surowej (rys.8).

Dyskusja wyników

Zjawiska chemiczne towarzyszące koagulacji domieszek wody solami glinu i żelaza są podobne, jednakże produkty dysocjacji i hydrolizy siarczanu glinu tworzą z kompleksami żelazowo-humusowymi głównie trudno rozpuszczalne sole. W obszarze równowagi wapniowo-magnezowej układu żelazowo-humusowego powstaje kompleks glinowo-humusowy. Reakcje te przebiegają z pewnym opóźnieniem, które związane jest z reakcjami towarzyszącymi, tj. wymiany wapnia na magnez lub odwrotnie, w zależności od składu wody, a ponadto w obszarze równowagi wapniowo-magnezowej opóźnienie to związane jest z koniecznością przebiegu reakcji hydrolizy koagulantu. Pozwala to na przebieg reakcji koagulantu z innymi zanieczyszczeniami, czego wyrazem są małe wahania stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych.

W przypadku koagulacji solami żelaza, w wyniku reakcji produktów dysocjacji i hydrolizy, powstają częściowo rozpuszczalne kompleksy żelazowo-humusowe. Reakcjom tym towarzyszy również wymiana wapnia na magnez lub odwrotnie, w zależności od składu chemicznego wody, powodując pewne opóźnienie tworzenia kompleksu, co umożliwia reakcję produktów hydrolizy koagulantu z innymi zanieczyszczeniami. W punkcie równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu żelazowo-humusowego powstają trudno rozpuszczalne sole, najprawdopodobniej w wyniku bezpośredniej reakcji produktów dysocjacji koagulantu żelazowego z tym kompleksem. Sprawia to, że stopień usuwania innych zanieczyszczeń (oprócz humusowych) jest niski. W efekcie występują duże wahania stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie oczyszczania wody.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że koagulanty żelazowe i glinowe różnią się właściwościami chemicznymi. Produkty dysocjacji i hydrolizy siarczanu glinu tworzą głównie trudno rozpuszczalne sole, podczas gdy produkty reakcji koagulantów żelazowych tworzą ponadto rozpuszczalne barwne kompleksy. Dlatego też siarczan glinu jest bardziej uniwersalnym koagulantem, gdyż można go stosować zarówno do wód zanieczyszczonych

jak i tych, które zawierają głównie substancje humusowe i ewentualnie zawiesiny. Pozwala on na uzyskanie w miarę stabilnych wyników oczyszczania (małe wahania stopnia usuwania zanieczyszczeń w zależności od właściwości chemicznych zanieczyszczeń).

Stosowanie koagulantu żelazowego do oczyszczania wód zanieczyszczonych wiąże się z dużymi wahaniami stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych. W przypadku wód, których głównym zanieczyszczeniem organicznym są substancje humusowe, można stosować zarówno koagulant glinowy jak i żelazowy, gdyż właściwości chemiczne zanieczyszczeń mają mały wpływ na skuteczność oczyszczania. Koagulanty żelazowe zaleca się stosować łącznie z filtracją przez złoża uformowane z dolomitu częściowo zdekarbonizowanego. Pozwala to na ograniczenie lub eliminację niekorzystnych zjawisk związanych z tworzeniem się barwnych kompleksów.

LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych wód i ścieków oraz ich podatność na oczyszczanie. Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., nr 59, Seria: Monografia, nr 27, Wrocław 1988.
2. T. KOWALSKI: Degree of biochemical decomposition of pollutants in water and sewage. Acta Hydrobiologica, 1990, No. 3/4, pp. 279-292.
3. T. KOWALSKI: Zjawiska fizyczno-chemiczne występujące podczas oczyszczania wód na złożach dolomitowych. Ochrona Środowiska, 1993, nr 4(51), ss. 11-14.
4. E. TIPPING: The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, No. 49, pp. 91-199.
5. E. TIPPING, C. WOOF, M.A. HURLEY: Humic substances in acid surface waters; Modeling aluminium binding, contribution to ionic charge and control of pH. Water Res., 1991, Vol. 25, pp. 415-435.
6. A.L. KOWAL, T. KOWALSKI: Iron coagulation of surface water with filtration on dolomite beds. Proc. conf. „Technologies innovantes en epuration des eaux”, Vol. 6, pp. 159-166, Toulouse 1992.
7. Patent nr 165795.

On the Chemical Parameters of Water Pollutants and Their Effect on the Choice of Coagulants

Although the physicochemical phenomena concomitant with alum or iron-salt coagulation are similar, the products from the dissociation or hydrolysis of the two coagulants follow different behavioral patterns. Thus, those of alum are prone to form (predominantly) low-solubility salts with the iron-humus complexes present in the water. These reactions are slightly delayed due to the reactions concomitant with complexing, i.e. calcium-to-magnesium or magnesium-to-calcium conversion (according to the water parameters). And this enhances the reaction of the coagulant with other pollutants, which manifests in a slight decrease (by 20%) in the efficiency of organic matter removal. The products from the dissociation and hydrolysis

of the iron-salt coagulant are prone to form partly soluble iron-humus complexes. These reactions are also combined with calcium-to-magnesium or magnesium-to-calcium conversion, but the deterioration of organic matter removal is considerable (by 40%). On the basis of these findings the following generalizations can be made: When the water to be treated carries a variety of polluting species, alum coagulant is preferable, because iron salts may produce considerable variations in the efficiency of organic matter removal (60% to 90%). When humic substances are the dominant polluting species, it does not matter whether alum or iron salt is used as coagulant.