

Tadeusz Kowalski, Dariusz Turkiewicz

Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na przebieg koagulacji domieszek wód siarczanem glinu

Oczyszczanie wód powierzchniowych w procesie koagulacji ciągle jest podstawową metodą ich uzdatniania. Na chemizm koagulacji mają wpływ obecne w wodach kompleksy żelazowo-humusowe. W wodach stosunkowo czystych, podstawowym źródłem substancji humusowych są gleby występujące w terenie zlewni. W tego typu wodach stężenia związków żelaza i substancji humusowych oraz intensywność barwy maleją wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego wapnia do magnezu (Ca/Mg). Podczas koagulacji – w wyniku reakcji zachodzących pomiędzy dawkowanym koagulantem oraz produktami jego hydrolizy – następuje ubytek magnezu i przyrost wapnia. Tego typu kompleksy nazwano umownie kompleksami stabilizowanymi magnezem.

W wodach zanieczyszczonych występują najczęściej dwa typy kompleksów żelazowo-humusowych, tj. pochodzenia glebowego, podobnie jak w wodach czystych, oraz powstałych w wyniku procesów biochemicznego utleniania zanieczyszczeń ściekowych lub pochodzenia ściekowego i glonowego. W wypadku obecności tego drugiego rodzaju kompleksów, w wodach stężenie związków żelaza i substancji humusowych oraz intensywność zabarwienia rośnie wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg. W wyniku reakcji przebiegających w czasie koagulacji następuje ubytek wapnia i przyrost magnezu. Ten rodzaj kompleksów żelazowo-humusowych nazwano umownie kompleksami stabilizowanymi wapniem [1–3].

W wypadku występowania obu rodzajów kompleksów, w punkcie przecięcia krzywych obrazujących zależność stężenia żelaza i intensywności zabarwienia wody od wartości stosunku molowego Ca/Mg występuje minimalne stężenie żelaza i najniższa barwa. Jeżeli dominuje któryś z układów kompleksowych (najczęściej jest to kompleks stabilizowany wapniem) wówczas uzyskana zależność stężenia żelaza i intensywność zabarwienia od wartości stosunku molowego Ca/Mg jest wynikiem sumowania się obu zależności. W każdym wypadku punkt przecięcia czy punkt przegięcia, wynikający z sumowania się tych krzywych, jest punktem równowagi wapniowo-magnezowej. W wyniku koagulacji w tym punkcie nie występuje wymiana wapnia na magnez lub odwrotnie i nie jest przyłączany wapń lub magnez przez kompleks.

Na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wód mają wpływ przede wszystkim fizyczno-chemiczne właściwości kompleksów żelazowo-humusowych. W wodach powierzchniowych występują dwie grupy zanieczyszczeń. Jedna jest

pochodzenia naturalnego (najczęściej substancje humusowe wymyte z gleby), a druga jest pochodzenia ściekowego. Chodzi tu głównie o zanieczyszczenia podatne na biochemiczny rozkład, charakteryzowane przez BZT₅ lub utlenialność.

Dawkowany koagulant i produkty jego hydrolizy reagują z kompleksami żelazowo-humusowymi, tworząc – jak to ma miejsce w wypadku siarczanu glinu – głównie trudno rozpuszczalne barwne kompleksy. Towarzyszące reakcje wymiany wapnia na magnez (czy odwrotnie) opóźniają zasadniczą reakcję koagulantu z substancjami humusowymi, co sprawia, że koagulant wiąże się również z innymi zamieszczeniami organicznymi, podwyższając tym samym efekt oczyszczania wody. W zakresie wartości stosunków molowych Ca/Mg=2,5+3,0 dla wód Odry i Ca/Mg=3,5+4,0 dla Oławy, przy których występuje równowaga wapniowo-magnezowa w kompleksie, tzn. w wyniku reakcji z koagulantem z kompleksu nie są wypierane ani wiązane kationy wapnia czy magnezu, stopień usuwania zanieczyszczeń jest najniższy. Koagulant w tym wypadku reaguje głównie z substancjami humusowymi. Zmienność stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych waha się w zakresie 35+70%. Modyfikacje koagulantów, np. poprzez polimeryzację FeCl₃, nie zmieniły znacznie chemizmu tego procesu [2].

W niniejszej pracy przedstawiono próbę wpływania na chemizm koagulacji wód Odry i Oławy poprzez zmianę właściwości fizyczno-chemicznych kompleksów żelazowo-humusowych występujących w tych wodach.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono dla wody z Odry (263 km) oraz wody z rzeki Oławy. Do próbek wody dawkowano chlorek wapnia w ilości 10 gCa/m³ i 20 gCa/m³ lub siarczan magnezu w ilości 6 gMg/m³ i 12 gMg/m³, z wyprzedzeniem około 8 min w stosunku do dawkowania koagulantu. Do koagulacji stosowano siarczan glinu w stałej ilości 100 gAl₂(SO₄)₃·18H₂O/m³. Dla porównania wykonano również testy koagulacji bez dawkowania soli wapnia i magnezu. Po koagulacji próbki sączone przez sączek miękki i wykonywano analizę fizyczno-chemiczną.

Wyniki badań

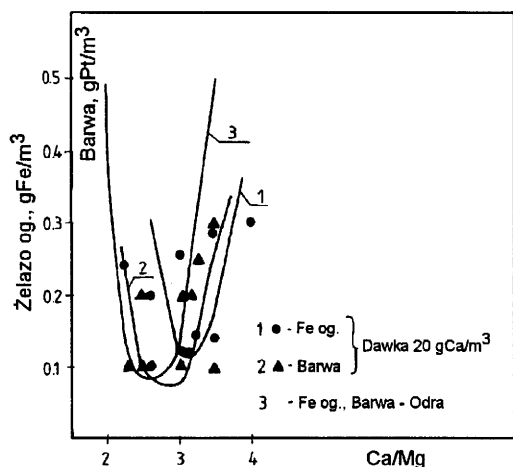
Badane wody charakteryzowały się podobnym stopniem zanieczyszczenia organicznego. Wody z Oławy wykazywały wyższą twardość i zasadowość, średnio o 50%. Skład fizyczno-chemiczny badanych wód przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny badanych wód

Parametr, jednostka	Woda z Odry			Woda z Oławy		
	maks.	śr.	min.	maks.	śr.	min.
pH, –	7,9	–	7,4	7,8	–	7,3
Barwa, gPt/m ³	35	18,0	10	40	33	10
Zasadowość, val/m ³	2,4	2,1	2,0	4,2	3,6	2,8
Twardość ogólna, °tw	14,8	12,8	11,8	24,8	19,2	14,0
Wapń, gCa/m ³	72,1	65,7	58,6	134,3	107,2	78,5
Magnez, gMg/m ³	20,5	15,4	11,1	25,7	18,0	12,8
Żelazo ogólne, gFe/m ³	0,48	0,2	0,08	0,2	0,12	0,06
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	8,7	3,6	2,0	7,4	4,7	3,4
Utlenialność, gO ₂ /m ³	6,4	5,5	4,2	10,2	8,4	6,9

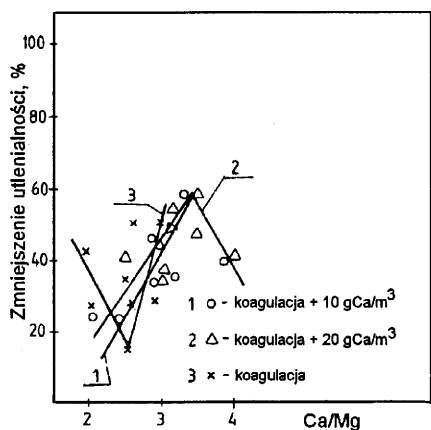
Koagulacja

Wody z Odry zawierały zarówno kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane magnezem, jak i wapniem (rys.1).



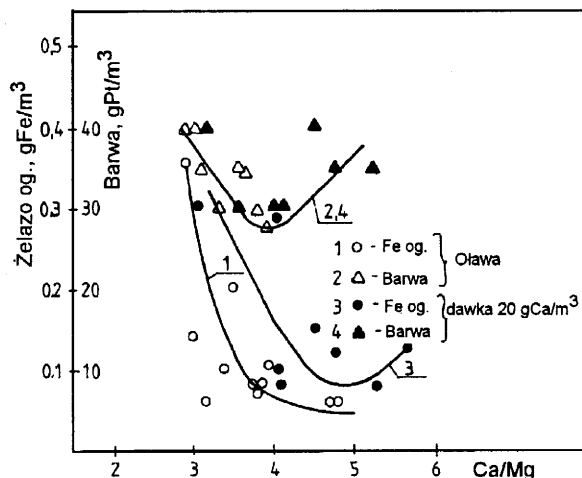
Rys. 1. Zależność stężenia żelaza i intensywności barwy wód Odry od wartości stosunku molowego Ca/Mg

Stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji siarczanem glinu zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.2). Stopień zmniejszenia utlenialności wahał się od 15% do 50%. Minimalny stopień zmniejszenia utlenialności (ok. 15%) występował przy wartości stosunku molowego Ca/Mg=2,5, który odpowiadał punktowi równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu. BZT₅ po koagulacji wahało się w granicach od 0,5 do 1,0 gO₂/m³. Stopień obniżenia barwy w większości próbek był wysoki i dochodził do 100%. Barwa po koagulacji wahała się w granicach 0+5 gPt/m³.



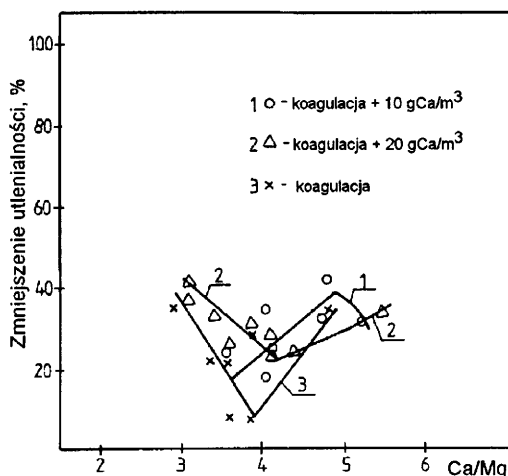
Rys. 2. Stopień zmniejszenia utlenialności w wyniku koagulacji wód Odry w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Wody z rzeki Oławy zawierały głównie kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane magnezem (rys.3).



Rys. 3. Zależność stężenia żelaza i intensywności barwy wód Oławy od wartości stosunku molowego Ca/Mg

W tym wypadku również stopień usunięcia zanieczyszczeń w procesie koagulacji zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.4).



Rys. 4. Stopień zmniejszenia utlenialności w wyniku koagulacji wód Oławy w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Stopień zmniejszenia utlenialności wahał się od 7% do 35%. Minimalny stopień zmniejszenia utlenialności występował dla wartości stosunku molowego Ca/Mg =4,0, odpowiadającego punktowi równowagi wapniowo-magnezowej. Stopień obniżenia BZT₅ po koagulacji wahał się w granicach 30+85%, a barwy 60+85%.

Koagulacja z dawkowaniem soli wapnia

W wyniku dawkowania do wody odrzańskiej przed koagulacją wapnia w ilości 10 i 20 gCa/m³ uzyskano odwrócenie zależności zmniejszenia utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.3). Uzyskane krzywe charakteryzują się punktem maksymalnym przesuniętym w obszar wyższych wartości stosunku Ca/Mg (Ca/Mg=3,5) (rys.3). Stopień zmniejszenia utlenialności wahał się od 25 do 60%. BZT₅ po koagulacji wahało się, podobnie jak poprzednio, w granicach 0,3+1,3 gO₂/m³, a barwa wynosiła 0+5 gPt/m³.

W wyniku koagulacji wody z Oławy, z uprzednim dawkowaniem tych samych ilości kationów wapnia, uzyskano podobną zależność tylko dla dawki wapnia wynoszącej 20 gCa/m³ (rys.3). Punkt maksymalny na krzywej wystąpił dla wartości stosunku molowego Ca/Mg=4,75. Stopień zmniejszenia utlenialności wahał się w granicach 20+40% (rys.3). Przy dawce wapnia 10 gCa/m³ uzyskano taką samą zależność (z punktem minimalnym), jak w wypadku koagulacji bez dawkowania wapnia. Jednakże stopień zmniejszenia utlenialności był wyższy i wahał się w granicach 25+40%. Stopień zmniejszenia BZT₅ i barwy był podobny, jak w testach samej koagulacji.

Koagulacja z dawkowaniem soli magnezu

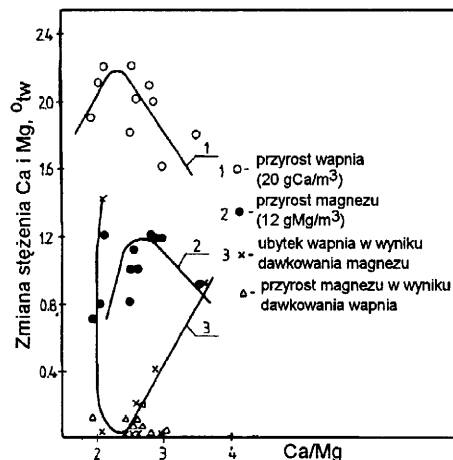
W wyniku dawkowania do wody odrzańskiej soli magnezu w ilości 6 i 12 gMg/m³ przed koagulacją uzyskano zależności zmniejszenia utlenialności od wartości stosunku Ca/Mg mające charakter liniowy (rys.4) i przesunięte w zakres dolnych wartości stosunków Ca/Mg. Stopień zmniejszenia utlenialności wahał się w granicach od 15 do 60% dla dawki magnezu wynoszącej 12 gMg/m³ i od 25 do 53% dla dawki 6 gMg/m³. Barwa i BZT₅ po koagulacji wahały się w podobnym zakresie, jak w testach samej koagulacji.

Dawkowanie soli magnezu do wody z rzeki Oławy nie zmieniło przebiegu zależności stopnia zmniejszenia utlenialności od wartości stosunku Ca/Mg (rys.5). Dawka magnezu około 12 gMg/m³ nie zmieniała również stopnia zmniejszenia utlenialności (rys.5), a dawka około 6 gMg/m³ spowodowała pogorszenie usuwania zanieczyszczeń organicznych. Dla tej dawki soli magnezu stopień zmniejszenia utlenialności wahał się w granicach 0+30%.

Dyskusja wyników

W wyniku dawkowania chlorku wapnia zarówno do wody odrzańskiej, jak i oławskiej, część kationów wapniowych została związana przez kompleks humusowy. Ilość kationów wapnia włączonych do kompleksów, zarówno wód Odry jak i Oławy, wahała się w przybliżeniu od 0,4 do 0,9 °tw (do obu wód dawковано ok. 2,8 °tw/dm³), w zależności od stosunku Ca/Mg (rys.5). Wiązaniu przez kompleksy kationów wapnia nie towarzyszyła znaczna zmiana stężenia kationów magnezu w badanych wodach (rys.5).

W wyniku dawkowania siarczanu magnezu do badanych wód znaczna część kationów magnezu została związana przez kompleks żelazowo-humusowy. W wodzie oławskiej ilość ta wahała się od 0,8 do 2,1 °tw (do obu wód dawковано ok. 2,8 °tw/dm³), a w odrzańskiej – od 1,6 do 2,1 °tw, w zależności od stosunku Ca/Mg (rys.5). Wiązaniu kationów magnezu towarzyszyło przyłączanie z wody przez kompleks kationów wapnia w ilości 0+1,4 °tw i 0+1 °tw, odpowiednio przez wody Odry (rys.5) i Oławy, w zależności od stosunku Ca/Mg.



Rys. 5. Zmiana stężenia wapnia i magnezu w wyniku dawkowania chlorku wapnia lub siarczanu magnezu do wód Odry w zależności od stosunku Ca/Mg

Wyrazem tego był spadek stężenia wapnia w badanych wodach, w wyniku dawkowania soli magnezu (rys.5). Wiązanie tak dużej ilości kationów przez kompleks musiało spowodować obniżenie ujemnego ładunku kompleksu, a nawet jego zmianę.

Kolejnym efektem dawkowania soli wapnia i magnezu był najprawdopodobniej rozpad kompleksu żelazowo-humusowego w wodach. Po dawkowaniu chlorku wapnia stwierdzono rozejście się zależności (które normalnie się pokrywają [1-3]) intensywności barwy wody i stężenia związków żelaza od wartości stosunku Ca/Mg (rys.1,3). Krzywa obrazująca zależność stężenia żelaza ogólnego od stosunku Ca/Mg dla obu wód przesunęła się w obszar wyższych wartości stosunku Ca/Mg, niż zależność intensywności zabarwienia wody (rys.1,3). Wskazuje to na desorpcję związków żelaza z kompleksu humusowego. Podobne zmiany stwierdzono w wyniku dawkowania siarczanu magnezu.

Podsumowanie

Koagulacja domieszek wody, z uprzednim dawkowaniem soli w postaci chlorku wapnia, poprawia skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód powierzchniowych i pozwala na prawie dwukrotny wzrost stopnia ich usuwania. Koagulacja z uprzednim dawkowaniem soli magnezu pozwala również na podniesienie skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód, w których występują kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane wapniem lub kompleksy mieszane. Dawkowanie soli magnezu nie było skuteczne dla wód, w których występowały kompleksy stabilizowane magnezem, jak miało to miejsce dla wód Oławy. Prowadzenie koagulacji z selektywnym dawkowaniem obojętnych soli wapnia lub magnezu pozwoli na wyeliminowanie podstawowej wady koagulantów, tj. dużej zmienności stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód.

Dawkowanie soli wapnia i magnezu powoduje daleko idące zmiany właściwości fizyczno-chemicznych kompleksów żelazowo-humusowych występujących w wodach. Kompleksy te wiążą częściowo dawkowane do wody kationy wapnia lub w dużej części kationy magnezu. Powoduje to najprawdopodobniej obniżenie ujemnego ładunku kompleksów, a w wypadku dawkowania soli magnezu może nastąpić również zmiana znaku ładunku, gdyż obok wprowadzonych kationów magnezu kompleksy wiążą dodatkowo zbliżone ilości kationów wapnia.

LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Oczyszczanie wód metodami chemicznymi – czy zawsze konieczne. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 1998, tom I, nr 1, ss. 26–28.
2. T. KOWALSKI: Wpływ polimeryzacji chlorku żelaza na koagulację domieszek wód. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 55–58.
3. T. KOWALSKI: Wpływ właściwości chemicznych zanieczyszczeń wód na dobór koagulantów. Ochrona Środowiska, 1995, nr 4(59), ss. 4–8.

On the Effect of Calcium and Magnesium Doses on the Course of Alum Coagulation

The experiments involved riverine water samples (from the Odra and its tributary Olawa). Prior to the coagulation process, the samples were treated with CaCl_2 (10 gCa/m^3 and 20 gCa/m^3) or MgSO_4 (6 gMg/m^3 and 12 gMg/m^3). It was found that when the Odra river water samples were coagulated with alum alone (100 g/m^3), the removal of COD averaged 30%. But when the coagulant was aided by pretreatment with either of the two title salts, the efficiency of COD removal approached 50%. For the

Olawa river water samples, the efficiency of COD removal was approximately 20% and 40%, respectively. The results of the experimental study show that the rise in the efficiency of organic matter removal due to the application of neutral salts (CaCl_2 or MgSO_4) should be attributed to the change in the physicochemical properties of the iron-humic acid complex in the riverine water, especially to the change in its ion exchange capacity.