

Magdalena M. Michel, Lidia Reczek, Tadeusz Siwiec, Natalia Wereda

Wpływ obróbki termicznej melafiru na jego właściwości odkwaszające wodę

Wody agresywne stwarzają wiele problemów technologicznych w procesach ich oczyszczania, a także powodują zwiększenie awaryjności sieci wodociągowych i ciepłowniczych, co prowadzi do zwiększenia kosztów ich eksploatacji [1, 2]. Nieodpowiednia jakość wód wykorzystywanych w systemach wodociągowych i przemyśle jest istotnym czynnikiem prowadzącym do korozji sieci, instalacji i urządzeń wodociągowych [3]. Systemy wodociągowe w wielu wypadkach zasilane są wodą niestabilną chemicznie i charakteryzującą się agresywnością korozyjną [4]. Nadmierna kwasowość (niska wartość pH) oraz mała zasadowość są typowymi cechami wód agresywnych, które wymuszają stosowanie w procesie oczyszczania wody odkwaszania chemicznego, jako metody uzupełniającej odkwaszanie fizyczne [5]. Odkwaszanie chemiczne polega na dawkowaniu do wody alkaliów lub na filtrowaniu wody przez złoża alkaliczne, w wyniku czego wzrasta wartość pH wody oraz zwiększa się jej zasadowość, a jednocześnie maleje kwasowość. Szczególnie wody miękkie, a zwłaszcza bardzo miękkie, wymagają odkwaszania oraz remineralizacji, która jest uważana za skuteczną metodę przeciwdziałania ich korozyjnemu oddziaływaniu na przewody z żeliwa, stali i miedzi [6].

Jako alkaliczne materiały odkwaszające stosuje się grysik marmurowy (zawierający węglan wapnia) oraz dolomit (zawierający węglany wapnia i magnezu). Dolomit poddaje się częściowej dekarbonizacji termicznej, w wyniku której przechodzi on w tak zwany dolomit kaustyczny, zawierający węglan wapnia i tlenek magnezu, co zwiększa jego właściwości odkwaszające [1]. Innym materiałem stosowanym do odkwaszania wody jest granulaty tlenku magnezu o nazwie handlowej Corosex [7]. Oprócz dolomitu, materiału pochodzenia naturalnego, w filtrach odkwaszających wykorzystywany jest hydrolit o nazwie handlowej Hydrolit-Ca, zawierający w swym składzie głównie węglan wapnia [8]. Materiałem o pewnym potencjale do odkwaszania wody jest melafir, którego właściwości alkaliczne są podobne do złoża Hydrolit-Ca [9]. W Polsce złoża melafiru eksploatowane są w kopalniach w Rybnicy Leśnej oraz w Tłumaczowie. Melafir jest skałą wylewną współwystępującą z bazaltami [10]. W składzie melafiru ze złoża w Rybnicy Leśnej zidentyfikowano kwarc oraz

glinokrzemiany sodu, potasu i wapnia [11]. W składzie chemicznym melafiru największy udział stanowi krzemionka (53,8%), tlenek glinu (14,0%) oraz tlenki żelaza (9,6%), a zawartość tlenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych stanowi ponad 15% jego masy [12]. Jest to właściwość uzasadniająca kierunek prowadzonych prac badawczych nad wykorzystaniem melafiru jako materiału odkwaszającego wodę.

Celem badań omówionych w niniejszej pracy była ocena właściwości alkalicznych melafiru poddanego prażeniu w różnych temperaturach oraz porównanie ich z właściwościami melafiru surowego.

Materiały i metody

Materiał badawczy stanowił melafir o granulacji od 0,5 mm do 1,0 mm, pochodzący z kopalni w Tłumaczowie (województwo dolnośląskie, powiat kłodzki, gmina Radków). Ponieważ melafir techniczny zawiera dużą ilość frakcji pylastej, dlatego poddano go wstępnemu oczyszczeniu przez 30-minutowe płukanie przeciwpłukowe wodą wodociągową w kolumnie filtracyjnej przy ekspansji złoża wynoszącej 40%. Tak wypłukany materiał wysuszono następnie w temperaturze 105°C i nazywano dalej melafirem surowym. Melafir prażony otrzymano przez prażenie melafiru surowego w piecu muflowym w czasie 1 h w temperaturze wynoszącej 550°C oraz 900°C.

Wstępnej oceny właściwości alkalicznych badanego materiału dokonano w eksperymencie naczyniowym, który polegał na wytrząsaniu próbek melafiru z wodą zdemineralizowaną i pomiarze zmian jej właściwości. Zastosowano wodę o podwyższonej agresywności, przygotowaną poprzez demineralizację wody wodociągowej w procesie odwróconej osmozy z zastosowaniem membrany niskociśnieniowej. Proporcja masy próbki melafiru (surowego lub prażonego) w stosunku do objętości wody wynosiła 5 g/100 cm³. Próbki poddawano wytrząsaniu przez 1 h z użyciem wytrząsarki orbitalnej z intensywnością 200 obr./min, po czym melafir oddzielano od wody na bibule filtracyjnej. W wodzie przed i po kontakcie z materiałem złoża analizowano pH, zasadowość ogólną wobec oranżu metylowego (M), zasadowość wobec fenoloftaleiny (F) oraz kwasowość ogólną. Eksperyment wykonano w dwóch powtórzeniach, podobnie wykonywano analizy fizyczno-chemiczne wody. Wyniki uśredniono, zakładając dopuszczalną różnicę pomiędzy powtórzeniami na poziomie 5%.

Dalszą ocenę właściwości alkalizujących melafiru surowego oraz prażonego w temperaturze 900°C przeprowadzono w warunkach przepływowych (eksperyment kolumnowy). Badanie polegało na filtrowaniu wody o podwyższonej agresywności przez złożę o miąższości 70 cm umieszczone w modelowym filtrze szklanym o średnicy 1,8 cm. Filtrację prowadzono przez 6 h ze stałą prędkością równą 10 m/h. Czas kontaktu wody ze złożem w tych warunkach wynosił 5 min. Pierwszy filtrat, o objętości równej dwukrotnej objętości wypełnienia filtracyjnego, był odrzucony, natomiast kolejne próbki filtratu odbierano w godzinnych odstępach. Zarówno w wodzie podawanej na filtry, jak i w próbkach filtratów analizowano wartość pH, zasadowość ogólną, zasadowość F, kwasowość ogólną, twardość ogólną oraz przewodność właściwą. Wartości pH oznaczono metodą potencjometryczną, przewodność właściwą metodą konduktometryczną, zasadowość i kwasowość metodą miareczkowania alkacymetrycznego, natomiast twardość ogólną metodą miareczkowania kompleksometrycznego. Zawartość wodorowęglanów, węglanów i wodorotlenków w próbkach wody obliczono na podstawie zasadowości ogólnej oraz zasadowości F [13].

Dyskusja wyników

Badania naczyniowe przeprowadzone w warunkach nieprzepływowych (testy naczyniowe) pozwoliły na określenie wpływu temperatury prażenia na właściwości alkalizujące melafiru w stosunku do wody zdemineralizowanej (tab. 1). Podczas godzinowego kontaktu melafiru surowego z wodą zdemineralizowaną dochodziło do wypłukiwania z niego związków lekko alkalizujących wodę, z czego wynikało zwiększenie wartości pH i zasadowości oraz równoczesne zmniejszenie kwasowości wody. Woda po kontakcie z próbką melafiru prażonego w temperaturze 550°C charakteryzowała się takimi samymi właściwościami jak po kontakcie z melafirem surowym. Temperaturę 550°C zastosowano w badaniach z kilku powodów. W pracy [14] wykazano efekt endotermiczny melafiru w zakresie temperatury 500÷600°C (maksimum w temperaturze 560°C), który prawdopodobnie był związany z dehydroksylacją domieszek ilastych. Ponadto temperatura 550°C jest stosowana w analizie chemicznej do określania tak zwanej straty podczas prażenia [13]. Jednocześnie temperatura w zakresie 500÷600°C nie początkuje dekarbonizacji termicznej węglanu wapnia [15]. Wyniki badań wykazały, że godzinne prażenie melafiru w temperaturze 550°C nie zwiększyło

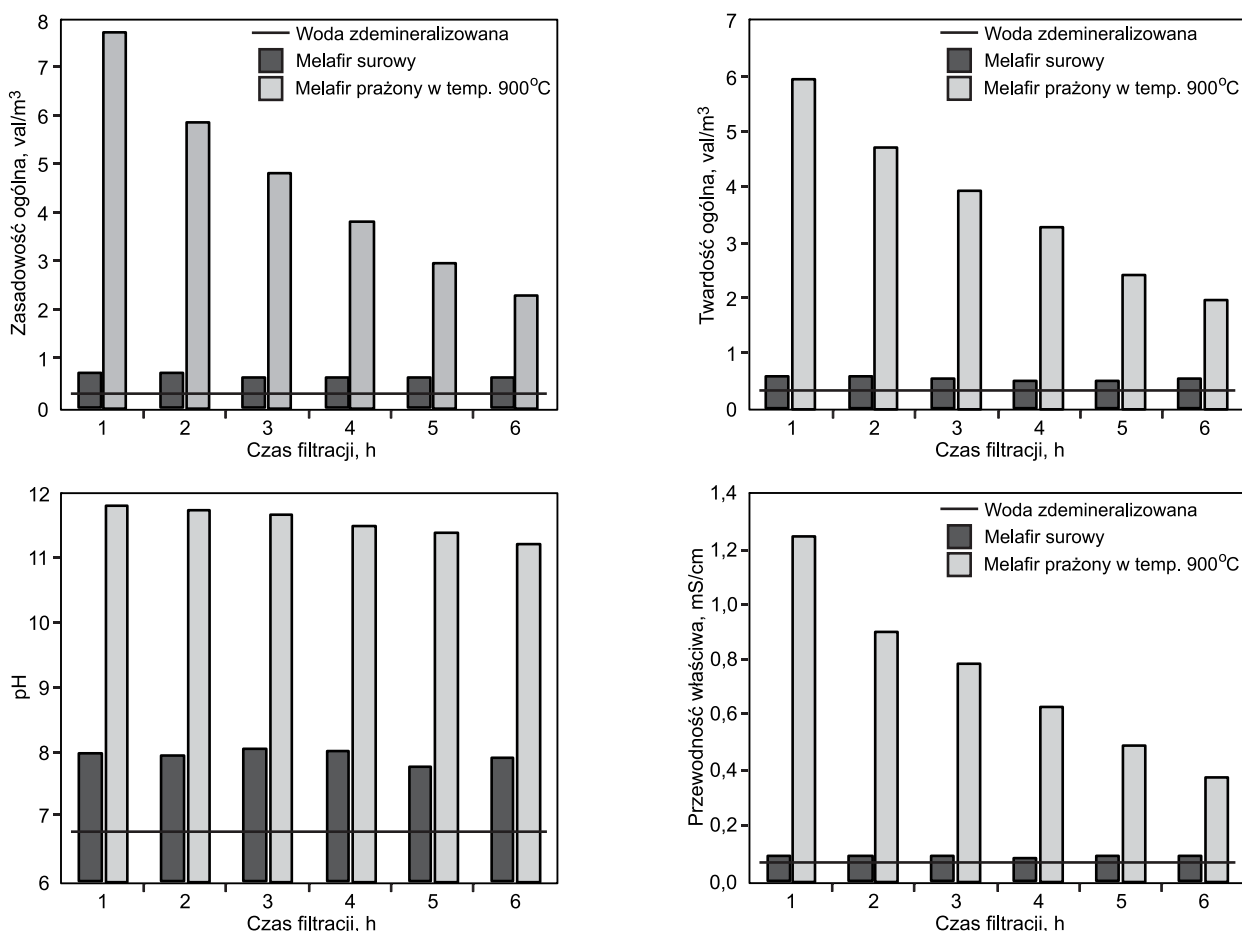
Tabela 1. Jakość wody zdemineralizowanej przed i po wytrząsaniu z melafirem (test naczyniowy)

Table 1. Demineralized water parameters before and after shaking with melaphyre (batch test)

Wskaźnik, jednostka	Woda przed kontaktem z melafirem	Woda po kontakcie z melafirem		
		melafir surowy	melafir prażony	
			550°C	900°C
pH	6,83	7,87	7,81	12,37
Kwasowość ogólna, val/m ³	0,40	0,25	0,20	0,00
Zasadowość F, val/m ³	0,00	0,00	0,00	13,96
Zasadowość ogólna (M), val/m ³	0,25	0,39	0,36	14,78

jego właściwości alkalizujących. Zupełnie innymi właściwościami charakteryzowała się woda po godzinnym kontakcie z melafirem prażonym w temperaturze 900°C, który okazał się materiałem bardzo intensywnie alkalizującym wodę (tab. 1). Stwierdzono czterdziestokrotne zwiększenie zasadowości ogólnej wody, co wiązało się z intensywnym wzrostem wartości pH i zanikiem kwasowości oraz pojawieniem się zasadowości F. Melafir prażony w temperaturze 900°C z uwagi na wyniki wcześniejszych badań nad dolomitom, którego dysocjacja termiczna zachodziła skutecznie w przedziale temperatury 780÷930°C i prowadziła do rozkładu węglanów wapnia i magnezu do tlenków o większej aktywności [15]. W doborze temperatury prażenia melafiru kierowano się również wynikami analizy termicznej melafiru, która wykazała w przedziale temperatury 700÷800°C intensywny efekt endotermiczny odpowiadający dysocjacji termicznej węglanów [14]. Zastosowana w badaniach temperatura 900°C była wystarczająca, aby w melafirze zaszły przemiany prowadzące do zwiększenia jego alkaliczności względem wody. Jednocześnie ta temperatura nie przekraczała temperatury mięknięcia materiału, wynoszącej 1120°C [11]. Nie zaobserwowano też zeszkliwienia ziaren melafiru, a jedynie zmianę ich zabarwienia z brązowego na ceglaste.

W badaniach nad odkwaszaniem wody w warunkach przepływowych porównywano właściwości melafiru surowego z melafirem prażonym w temperaturze 900°C, który w teście naczyniowym wykazywał najsilniejsze właściwości alkalizujące. Wyniki eksperymentu kolumnowego przedstawiono na rysunku 1. Na skutek kontaktu wody z melafirem surowym wartość pH wody zwiększyła się średnio o 1,17 (SD=0,09). Podobnie zmieniła się zasadowość ogólna (o 0,27 val/m³, SD=0,05) i twardość ogólna wody (o 0,19 val/m³, SD=0,03), co wiązało się z odpowiednim zmniejszeniem kwasowości wody (średnio o 0,29 val/m³, SD=0,07). Woda w wyniku wypłukiwania składników mineralnych melafiru charakteryzowała się większym stopniem mineralizacji, na skutek czego jej przewodność właściwa zwiększyła się średnio o 21,9 μS/cm (SD=1,98). Filtrat odbierany ze złoża melafiru surowego w trakcie 6-godzinnej eksperymentu charakteryzował się stałymi wartościami wskaźników fizyczno-chemicznych, na co wskazują małe wartości odchylenia standardowego. Przebieg zjawisko odnotowano w przypadku filtratu ze złoża melafiru prażonego w temperaturze 900°C, którego wskaźniki zmieniły się dynamicznie w trakcie eksperymentu, co obrazują poszczególne wykresy na rysunku 1 oraz wysokie wartości odchylenia standardowego od wartości średniej. Podczas kontaktu wody z melafirem prażonym w temperaturze 900°C dochodziło do jej bardzo silnej alkalizacji – wartość pH zwiększyła się średnio o 4,78 (SD=0,23), zasadowość ogólna o 4,24 val/m³ (SD=2,00), a twardość ogólna o 3,37 val/m³ (SD=1,49). Alkalizacja wody wiązała się z całkowitym zanikiem jej kwasowości (pH>8,3). Średnia wartość zasadowości F wynosiła 4,24 val/m³ (SD=1,94) i stanowiła 91% zasadowości ogólnej. Silna alkalizacja oraz bardzo intensywnie wymywanie składników melafiru prażonego w temperaturze 900°C prowadziło do znacznego zwiększenia przewodności właściwej wody, średnio o 675 μS/cm (SD=314). Prażenie melafiru w temperaturze 900°C spowodowało przemiany chemiczne materiału, a powstałe alkalia były bardzo reaktywne i nie związane ze szkieletem ziaren, zatem podczas filtracji wody przez złożę dochodziło do szybkiego ich wypłukiwania, co można uznać za efekt niekorzystny. W pracy [9] przedstawiono



Rys. 1. Jakość wody zdemineralizowanej przed i po kontakcie ze złożem melafiru (test kolumnowy)
Fig. 1. Demineralized water quality before and after contact with melaphyre (column test)

wyniki badań odkwaszania wody na złożu melafiru prażonego w temperaturze 900°C, z którego usunięto część alkaliów w przeciwnym kierunku płukaniu złoża wodą. Taki materiał odkwaszał wodę z podobnym skutkiem jak dolomit prażony, a filtrat charakteryzował się stałymi wartościami wskaźników fizyczno-chemicznych.

Twardość ogólna wody po kontakcie z melafirem surowym stanowiła średnio 84% zasadowości ogólnej (SD=4,4). Podobna relacja (82%, SD=3,1) miała miejsce w przypadku wody po kontakcie z melafirem prażonym w temperaturze 900°C. Większa wartość zasadowości ogólnej od twardości ogólnej wody wskazuje na obecność związków powodujących zasadowość alkaliczną wody (związki sodu lub potasu) [15]. Prawdopodobnie te składniki były wymywane z obecnych w melafirze glinokrzemianów sodu i potasu. Wyniki obliczeń udziału wodorowęglanów, węglanów i wodorotlenków w zasadowości ogólnej wody po kontakcie z badanymi materiałami oraz materiałami prezentowanymi w pracy [9] zamieszczono w tabeli 2. Melafir surowy oraz prażony w temperaturze 550°C, podobnie jak złożo odkwaszające Hydrolit, wzbogacały wodę o wodorowęglany, ponieważ nie występowała zasadowość F. Prażenie melafiru w temperaturze 900°C spowodowało powstanie w wodzie dużej ilości wodorotlenków i mniejszej węglanów oraz brak wodorowęglanów, co było związane z dysocjacją termiczną składników melafiru. W efekcie dochodziło do bardzo silnej alkalizacji wody przez ten materiał. Wyniki wykazały, że podczas płukania melafiru prażonego w temperaturze 900°C wodą wodociągową dochodziło do wymycia części alkaliów oraz

ich reakcji z kwasowymi składnikami wody (wolny CO₂). Prowadziło to do zaniku wodorotlenków w filtracie oraz zwiększenia udziału węglanów i pojawienia się wodorowęglanów. Filtrat ze złoża melafiru prażonego w temperaturze 900°C (płukanego) charakteryzował się zbliżonymi właściwościami do filtratu ze złoża dolomitu prażonego, w którym dominowały węglany i niewielka ilość wodorowęglanów.

Tabela 2. Udział procentowy składników zasadowości ogólnej wody po kontakcie z materiałami odkwaszającymi
Table 2. Percentage of total water alkalinity components after contact with deacidifying materials

Materiał	Eksperyment	Składnik zasadowości, %		
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻
Melafir surowy	naczyniowy	100	0	0
	kolumnowy			
Melafir prażony w temp. 550°C	naczyniowy	0	11	89
	kolumnowy		15	85
Melafir prażony w temp. 900°C oraz płukany*	kolumnowy	57	43	0
Dolomit prażony*	kolumnowy	5	95	
Hydrolit*	kolumnowy	100	0	

*wartości obliczone według [9]

Podsumowanie

Prażenie melafiru w temperaturze 550°C nie zmieniło istotnie jego właściwości odkwaszających, co potwierdzono w badaniach przeprowadzonych w warunkach nieprzepływowych (test naczyńowy). Obydwa badane materiały, melafir surowy oraz prażony w temperaturze 550°C, w podobnym stopniu zwiększały wartość pH oraz zasadowość wody, powodując zmniejszenie jej kwasowości. W badaniach wykazano bardzo silne właściwości alkalizujące melafiru prażonego w temperaturze 900°C, które zostały potwierdzone w eksperymencie przepływowym (test kolumnowy). Woda zdemineralizowana, filtrowana przez złożę melafiru prażonego w temperaturze 900°C ulegała wielokrotnie silniejszej alkalizacji niż po kontakcie ze złożem melafiru surowego. W obydwu przypadkach następowała remineralizacja wody w wyniku wymywania związków wapnia i magnezu, powodujących wzrost jej twardości, a także sodu i potasu, powodujących wystąpienie zasadowości alkalicznej. Jednak w przypadku melafiru prażonego w temperaturze 900°C proces alkalizacji wody był dużo bardziej intensywny, co wynikało z obecności w materiale tlenków powstałych w wyniku termicznej dysocjacji węglanów. W początkowej fazie filtracji wody przez ten materiał odnotowano najbardziej intensywne wymywanie alkaliów. Wzrost alkaliczności melafiru po prażeniu był efektem oczekiwanym i korzystnym w aspekcie wykorzystania go jako materiału odkwaszającego wodę, jednak powstanie bardzo łatwo wymywanych alkaliów, nie związanych z materiałem, należy traktować jako cechę negatywną, która powinna zostać wyeliminowana w dalszych badaniach nad obróbką termiczną melafiru.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
2. L. RECZEK, M. M. MICHEL, T. SIWIEC, P. NOWAK: Odkwaszanie wody ujmowanej w stacji wodociągowej w Sero-czynie. *Instal* 2014, nr 11, ss. 76–80.
3. M. WOLSKA, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Zanieczyszczenie wody wodociągowej produktami korozji żelaza. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2008, nr 4, ss. 17–20.
4. M. WOLSKA, M. MOŁCZAN: Ocena stabilności wody wprowadzanej do sieci wodociągowej (Stability assessment of water introduced into the water supply network). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 4, ss. 51–56.
5. T. SIWIEC, M. M. MICHEL, L. RECZEK: Wpływ napowietrzania na zmianę agresywności korozyjnej wody podziemnej w stosunku do betonu i stali. *Acta Scientiarum Polonorum, Architectura* 2016, vol. 15, nr 1, ss. 95–105.
6. Y. JAEGER, S. OBERTI, L. GUICHOT, J. BARON: Evaluation of treatment methods to reduce the corrosivity of soft waters. *Water Science and Technology: Water Supply* 2006, Vol. 6, No. 5, pp. 101–110.
7. Corosex® and Corosex II. Clack Corporation (<http://www.snowpure.com/docs/clack-corosex-media.pdf>).
8. Akdolit®Hydrolit-CA nr E4.1. RheinkalkAkdolit GmbH & Co. KG (http://www.kamp.at/fileadmin/user_upload/downloads/Akdolit/Hydrolit_CA.pdf).
9. M. M. MICHEL, T. SIWIEC, L. RECZEK, N. WEREDA, E. WIECKOWSKA-BRYŁKA: Odkwaszanie wody z wykorzystaniem melafiru, dolomitu i hydrolitu. *Instal* 2015, nr 5, ss. 56–59.
10. W. RYKA, A. MALISZEWSKA: Słownik Petrograficzny. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1991.
11. P. MURZYN, J. DYCZEK: Rola melafiru jako dodatku w technologii ceramicznych materiałów budowlanych. *Materiały Ceramiczne* 2009, vol. 61, nr 1, ss. 16–20.
12. J. STOLECKI, P. MURZYN: Influence of firing conditions on properties of ceramic materials made of carbon slate. *Ceramic Materials* 2011, Vol. 63, No. 1, pp. 74–79.
13. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC 1998.
14. J. STOLECKI, P. MURZYN, E. BRYLSKA: Charakterystyka łupku karbońskiego z Lubelskiego Zagłębia Węglowego (LZW) i dodatków technologicznych pod kątem produkcji klinkieru budowlanego. Część I. *Materiały Ceramiczne* 2011, vol. 63, nr 1, ss. 175–185.
15. A. M. DZIUBEK: Zastosowanie koagulantu dolomitowego do usuwania domieszek roztworów modelowych. *Ochrona Środowiska* 1985, vol. 7, nr 1, ss. 23–33.

Michel, M. M., Reczek, L., Siwiec, T., Wereda, N. Effect of Heat Treatment on Water Deacidifying Properties of Melaphyre. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 3, pp. 49–52.

Abstract: Corrosive and aggressive water needs alkalization at different stages of treatment, what may be achieved by using deacidifying materials. The deacidifying properties of raw melaphyre as well as impact of its heat treatment at 550°C and 900°C on intensification of the aforementioned properties were investigated. The experiments relied on contact of demineralized water with the raw and calcined melaphyre samples under static (batch test) and dynamic (flow-through column test) conditions. Changes in water quality following its contact with melaphyre were analyzed on the basis of standard physico-chemical indicators. It was demonstrated that the raw melaphyre increased the pH, total alkalinity and total hardness of water, while improved its mineralization and decreased

the acidity. The heat treatment at 550°C had no impact on the deacidifying properties of melaphyre, while treatment at 900°C resulted in a strongly alkalizing and water remineralizing material. Its deacidifying properties were unstable and leaching of mobile alkali from the calcined melaphyre occurred. Demineralized water leached the compounds of calcium, magnesium, sodium and potassium, both from the natural and calcined melaphyre, which was indicated by water alkalinity. Both the raw melaphyre and calcined at 550°C led to an increase in the total water alkalinity purely due to the carbonates. The total water alkalinity coming from the water contact with the calcined melaphyre at 900°C consisted mostly of hydroxides and carbonates to some extent.

Keywords: Alkaline materials, melaphyre, water treatment, deacidification, remineralization, alkalinity, hardness, calcium, magnesium.