

Alicja Forst, Tomasz Jagoszewski, Maria Świdorska-Bróz

Wpływ chemicznego kondycjonowania popłuczyn powstających podczas oczyszczania wód podziemnych na przebieg ich zagęszczania

Zagęszczanie grawitacyjne jest najczęściej stosowanym procesem separacyjnym w gospodarce popłuczynami powstającymi podczas płukania filtrów w zakładach oczyszczania wody. Celem tej metody jest sedymentacja zawiesin i ich zagęszczenie do poziomu umożliwiającego dalsze odwadnianie wydzielonego osadu, przy czym istotny jest również stopień zanieczyszczenia wód nadosadowych, często odprowadzanych bezpośrednio do rzek. W takim wypadku skład wód nadosadowych musi odpowiadać wymaganiom określonym w rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 5 listopada 1991 r.

Wody nadosadowe wydzielone podczas zagęszczania tzw. popłuczyn żelazistych, czyli powstających w procesach oczyszczania wód podziemnych, charakteryzują się przede wszystkim znacznym stężeniem związków żelaza ($>10 \text{ g Fe/m}^3$) i manganu (którego stężenie nie jest normowane), a także zawiesin ogólnych ($>50 \text{ g/m}^3$), których zawartość koreluje z mętnością wody. Obniżenie wartości tych wskaźników jakości wód nadosadowych, a także skrócenie czasu grawitacyjnego zagęszczania można uzyskać między innymi poprzez chemiczne kondycjonowanie popłuczyn. W niniejszym artykule przedstawiono wpływ chemicznego kondycjonowania popłuczyn żelazistych na przebieg ich grawitacyjnego zagęszczania.

Metodyka badań

Badaniom poddano popłuczyny, których skład fizyczno-chemiczny przedstawiono w tabeli 1. Przebieg i skuteczność grawitacyjnego zagęszczania popłuczyn niekondycjonowanych i kondycjonowanych (w układzie nieprzepływowym) określono rejestrując w czasie trwania procesu (t) zmianę wysokości płaszczyzny rozdziału strefy osadu i wody nadosadowej, a także analizując wartości wybranych wskaźników jakości wody nadosadowej i parametry osadu zagęszczonego. Testy prowadzono w cylindrach miarowych o pojemności 1 dm^3 , której odpowiadała wysokość słupa popłuczyn równa $36,0 \text{ cm}$.

Jako substancje kondycjonujące zastosowano wapno w postaci mleka wapiennego, wodorotlenek potasu (40%), koagulanty glinowe i żelazowe oraz polielektrolity.

Mgr inż. A. Forst: Preussag Polska Sp. z o.o., Oddział Wrocław, ul. Raclawicka 2/4, 53-146 Wrocław

Mgr inż. T. Jagoszewski, prof. dr hab. inż. M. Świdorska-Bróz: Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Tabela 1. Wartości wybranych parametrów popłuczyn

Parametr	Jednostka	Numer próbki			
		I	II	III	IV
pH	-	7,56	7,38	7,51	7,3
Barwa	gPt/m ³	16	20	17	15
Mętność	g/m ³	800	1800	1400	2750
Utlenialność	gO ₂ /m ³	11	11,6	19,8	34
ChZT	gO ₂ /m ³	55	61	89	113
Przewodnictwo wł.	μS/cm	1063	1038	1059	1097
Sucha pozostałość	g/m ³	1505	2100	1790	2264
Zawiesiny	g/m ³	759	1278	1084	1650
Substancje rozp.	g/m ³	746	822	706	614
Wapń	gCa/m ³	114	-	77,8	215
Magnez	gMg/m ³	30	-	36,0	19,5
Twardość ogólna	°tw	23	-	19,3	34,7
Zasadowość ogólna	val/m ³	5,0	-	4,95	5,3
Żelazo ogólne	gFe/m ³	263	466	428	520
Mangan	gMn/m ³	22,5	28,8	22	40,5
Miedź	gCu/m ³	-	-	0,1	0,09
Kobalt	gCo/m ³	-	-	0	-
Kadm	gCd/m ³	-	-	0,04	-
Nikiel	gNi/m ³	-	-	0,06	0,12
Cynk	gZn/m ³	-	-	0	0,1
Ołów	gPb/m ³	-	-	0,09	0,04
Chrom	gCr/m ³	-	-	0,1	-
Uwodnienie	%	99,85	99,79	99,82	99,77

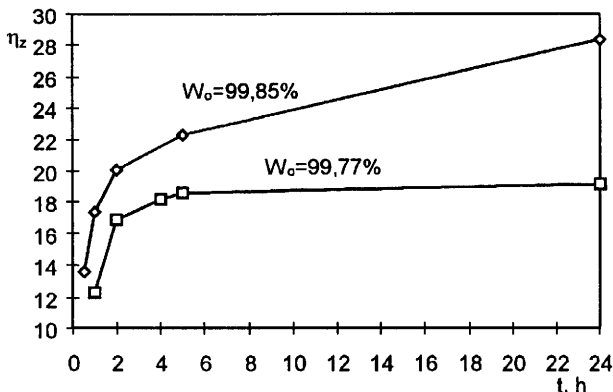
Podczas interpretacji wyników badań w wymaganym czasie zagęszczania popłuczyn (t_z) wyróżniono dwie fazy, tj. fazę sedymentacji cząstek stałych (zawiesin) oraz fazę komprymacji (zagęszczania) osadu wydzielonego z popłuczyn, a odpowiednie czasy ich trwania (t_z , t_s , t_k) wyznaczono z doświadczalnych krzywych zagęszczania.

Za miarę sprawności badanego procesu przyjęto współczynnik zagęszczenia popłuczyn (η_z) równy ilorazowi końcowego i początkowego stężenia suchej masy, odpowiednio w osadzie zagęszczonym i popłuczynach.

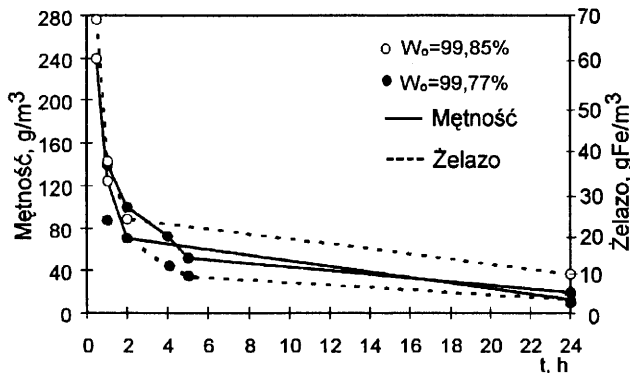
Wyniki badań

Zagęszczanie popłuczyn niekondycjonowanych

Skuteczność zagęszczania popłuczyn oraz jakość wydzielonej wody nadosadowej zależały od początkowego uwodnienia popłuczyn (W_0), przy czym wydłużenie czasu procesu (t) poprawiło jego sprawność (rys.1) oraz zapewniło niższy poziom zanieczyszczenia wody nadosadowej (rys.2).



Rys. 1. Wpływ czasu zagęszczania i uwodnienia początkowego popłuczyn na stopień ich zagęszczenia



Rys. 2. Wpływ czasu zagęszczania popłuczyn na stężenie związków żelaza i mętność wody nadosadowej

Największą szybkość zmniejszania uwodnienia osadu wydzielonego z popłuczyn stwierdzono w czasie do około 5 h, jednakże z uwagi na jakość wody nadosadowej, a głównie stężenie związków żelaza ($<10 \text{ gFe/m}^3$), wymagany czas zagęszczania popłuczyn był znacznie dłuższy. Czas trwania fazy sedimentacji zawiesin (t_s) wyniósł od 17,5 do 40 min i był odwrotnie proporcjonalny do stężenia zawiesin w zagęszczanych popłuczynach.

Zagęszczanie popłuczyn kondycjonowanych

W badaniach określono wpływ rodzaju i dawki nieorganicznych i organicznych substancji kondycjonujących. Stwierdzono, że dawkowane substancje tylko w nieznacznym stopniu zmieniły początkowe uwodnienia popłuczyn (tab.2).

Tabela 2. Charakterystyka polielektrolitów stosowanych do kondycjonowania popłuczyn oraz zmiany początkowego uwodnienia popłuczyn

Polielektrolit		Uwodnienie popłuczyn, %	
Rodzaj	Dawka % sm _p	W ₀	W ₀ '
Zetag 45, kationowy m.cz.=10+15 ml	0,1	99,770	99,770
	0,135,0	99,820	99,820+99,832
Magnafloc 156, anionowy m.cz.=15+20 ml	0,1	99,770	99,770
	0,1+2,0	99,850	99,850+99,851
Zetag 63, niejonowy m.cz.=5+10 ml	0,5+5,0	99,850	99,850+99,853
Zetag 87, niejonowy m.cz.=5+10 ml	0,1+2,0	99,820	99,820+99,823
Zetag 55, niejonowy m.cz.=15+20 ml	0,1	99,770	99,770
	0,1+2,0	99,790	99,790+99,794

Zarówno koagulanty glinowe jak i żelazowe, dawkowane odpowiednio w ilościach 2 gAl/m^3 i 5 gFe/m^3 , prawie dwukrotnie skróciły czas trwania fazy sedimentacji zawiesin.

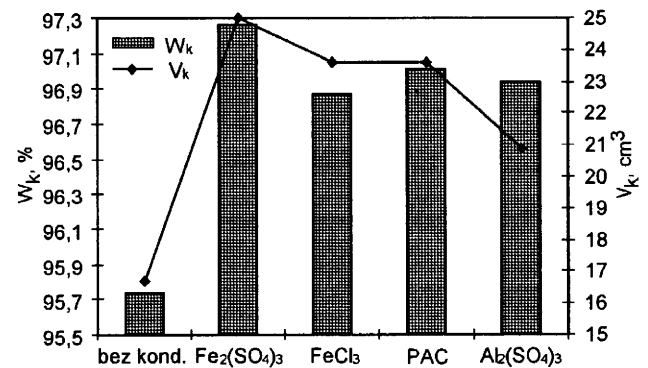
Jednocześnie stwierdzono odwrotny wpływ koagulantów na czas komprimacji osadu wydzielonego z popłuczyn. Jedynie chlorek żelaza skrócił go o około 10%, natomiast pozostałe zmniejszyły podatność osadu na zagęszczanie (tab.3).

Tabela 3. Wpływ kondycjonowania popłuczyn koagulantami na sprawność zagęszczania

Parametr	Koagulant				
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeCl ₃	PAC*	Al ₂ (SO ₄) ₃	bez kondycj.
t _s , min	21	20	20	26	40
t _k , min	299	72	85	224	80
t _z , min	320	92	105	250	120
η _z po t=24 h	18,3	20,9	19,4	20,4	28,4

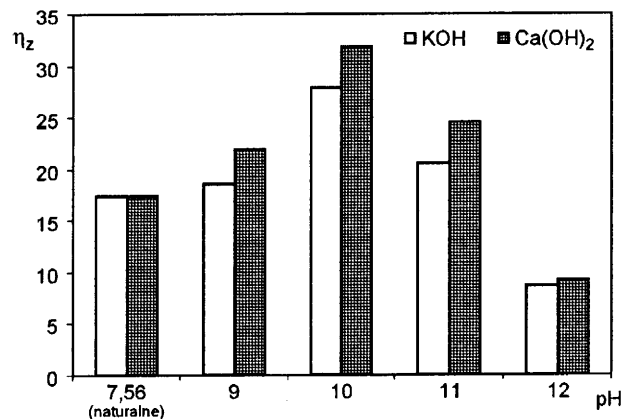
*PAC – chlorek poliglinu

Porównanie objętości (V_k) i uwodnienia osadu (W_k) po 24 h zagęszczania popłuczyn oraz wartości współczynnika zagęszczenia popłuczyn (η_z) jednoznacznie wskazuje na gorsze efekty zagęszczenia osadu wydzielonego z popłuczyn kondycjonowanych (rys.3).

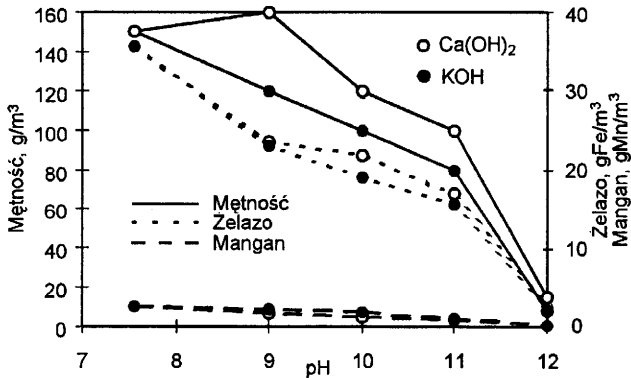


Rys. 3. Wpływ kondycjonowania popłuczyn koagulantami na uwodnienie końcowe oraz objętość osadu zagęszczonego

Kondycjonowanie popłuczyn koagulantami nie poprawiło jakości wody nadosadowej wydzielonej po czasie 2 h, natomiast wyraźnie zmniejszyło w niej stężenie związków żelaza po czasie 24 h, po którym w wodzie nadosadowej wydzielonej z popłuczyn niekondycjonowanych wynosiło ono $9,2 \text{ gFe/m}^3$ i było również mniejsze od wartości dopuszczalnej w ściekach wprowadzanych do wód i ziemi. Alkaliczacja popłuczyn ($W_0=99,85\%$) do $\text{pH}=9+11$ zwiększyła stopień ich zagęszczenia, natomiast dalszy wzrost stężenia jonów OH^- do $\text{pH}=12$ spowodował skutek odwrotny (rys.4). Przy $\text{pH}=12$, przy którym z popłuczyn w dużym stopniu wytrącany był wodorotlenek magnezu ($\Delta \text{Mg}^{2+}=89,33\%$), objętość wydzielonego osadu oraz jego uwodnienie po czasie 1 h były największe, zaś poziom zanieczyszczenia wody nadosadowej najmniejszy (rys.5).



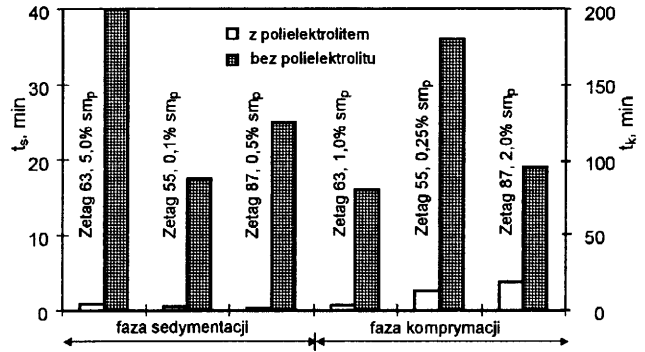
Rys. 4. Wpływ korekty pH popłuczyn na stopień ich zagęszczenia



Rys. 5. Wpływ korekty pH popłuczyn na wybrane wskaźniki jakości wody nadosadowej

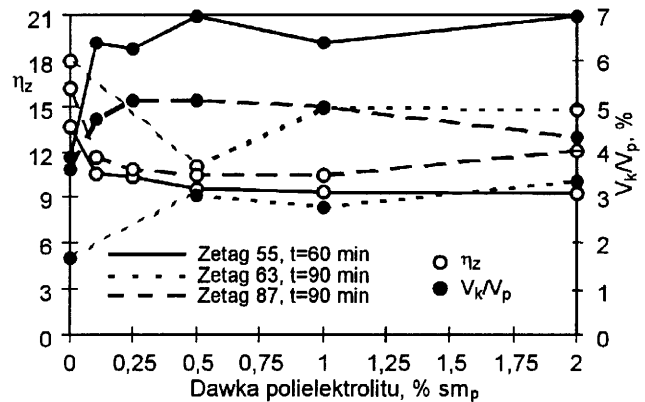
Porównanie skuteczności $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i KOH we wspomaganie procesu zagęszczania popłuczyn wskazuje, iż wapno było lepszym reagentem kondycjonującym. Spowodowane to było większym stężeniem jonów Ca^{2+} , stwarzających warunki do wytrącenia większych ilości cząstek CaCO_3 (niż w wypadku stosowania KOH), spełniających rolę sorbentu oraz czynnika współstrącającego, a tym samym zwiększających podatność cząstek stałych (obecnych i wytrąconych z popłuczyn) do ich sedymentacji, a następnie zagęszczania. Wyraźną poprawę skuteczności zagęszczania uzyskano również dla popłuczyn o uwodnieniu początkowym 99,77%, korygując ich odczyn wapnem do $\text{pH}=9,0$ oraz 9,3 i 10,0. W wyniku 5-godzinnego zagęszczania popłuczyn kondycjonowanych uwodnienia osadów zagęszczonych wynosiły odpowiednio 94,88%, 94,48% i 95,33%, podczas gdy uwodnienie popłuczyn niekondycjonowanych było równe 95,48%. Alkaliczacja popłuczyn prawie dwukrotnie skróciła czas sedymentacji zawiesin oraz ich komprymacji, lecz niestety zwiększyła objętość osadu zagęszczonego o 24+34%. Wpływ kondycjonowania na jakość wody nadosadowej był mały. Stwierdzono, że z uwagi na jakość wody nadosadowej odczyn popłuczyn należałoby korygować do $\text{pH}=12$, natomiast ze względu na stopień ich zagęszczenia do $\text{pH}=9,0\text{--}10,0$. Zapewnienie szczególnie pierwszego z powyższych warunków kondycjonowania powoduje niestety nadmierną alkalizację wody nadosadowej do $\text{pH}>9,0$, co jest mankamentem tego sposobu kondycjonowania w wypadku odprowadzania wody nadosadowej do wód powierzchniowych. Woda nadosadowa wydzielona z popłuczyn o pH skorygowanym do 9,0 oraz 9,3 i 10,0 charakteryzowała się pH odpowiednio równym 8,35 oraz 8,7 i 9,3.

Rodzaj, charakter jonowy i dawki badanych polielektrolitów (D_p) oraz początkowe uwodnienia popłuczyn przed (W_o) i po dodaniu substancji kondycjonujących (W_o') podano w tabeli 2. Spośród przebadanych polielektrolitów, około 30+40-krotne skrócenie czasu trwania fazy sedymentacji do <1,0 min zapewniły Zetag 55 i Zetag 87, dawkowane już w ilości 0,1% suchej masy popłuczyn (sm_p). Uzyskanie tak krótkiego czasu wymagało dawki polielektrolitu Zetag 63 równej 5% sm_p . Dla poszczególnych polielektrolitów dawkowanych w ilości 0,5% sm_p uzyskano następujące skrócenie czasu trwania fazy sedymentacji: Zetag 87 – 75-krotne, Zetag 55 – 40-krotne, Zetag 63 – 16-krotne. Osady wydzielone z popłuczyn kondycjonowanych w znacznie krótszych czasach ulegały zagęszczeniu ($t_k=4\text{--}120$ min) niż wydzielone z popłuczyn niekondycjonowanych, dla których czas ten wynosił 80+180 min. Najmniejsze wartości t_k były równe 3,0, 13,5 i 19,33 min, a zapewniły je odpowiednie dawki polielektrolitów: Zetag 63 – 1,0% sm_p , Zetag 55 – 0,25% sm_p i Zetag 87 – 2,0% sm_p (rys.6).



Rys. 6. Wpływ optymalnych dawek polielektrolitów niejonowych (w % sm_p) na czasy trwania faz sedymentacji i zagęszczania

Zwiększenie lub zmniejszenie dawek tych polielektrolitów spowodowało wydłużenie tego czasu odpowiednio do 5,5+17 min, 16,5+119,3 min i około 59,5 min, lecz w dalszym ciągu krótszego niż uzyskany bez kondycjonowania. Badane polielektrolity, bez względu na stosowaną ich dawkę, zwiększyły objętość i uwodnienie osadów zagęszczonych oraz zmniejszyły stopień zagęszczenia popłuczyn (rys.7).



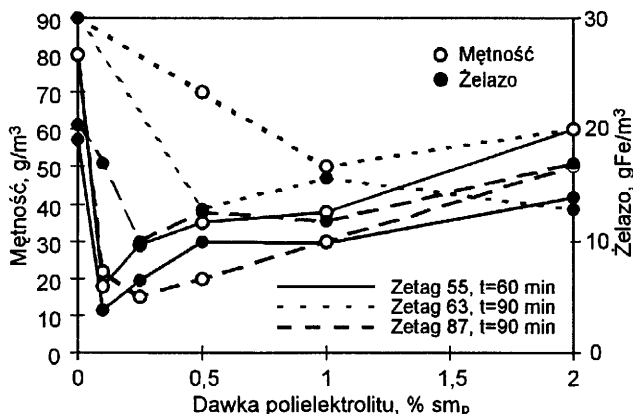
Rys. 7. Wpływ polielektrolitów na stopień zagęszczenia i objętość osadów wydzielonych z popłuczyn

Najmniejsze uwodnienia osadów zagęszczonych wynosiły 97,65+97,82%, podczas gdy po takich samych czasach zagęszczania popłuczyn bez kondycjonowania wynosiły 96,19+97,3%. Spowodowane to było prawdopodobnie wiązaniem wody w kłaczkach powstających w wyniku aglomerującego działania polielektrolitów.

Obliczone (dla gęstości osadu $\rho=1 \text{ g/cm}^3$) masy cząstek stałych w objętościach osadów po zagęszczeniu popłuczyn kondycjonowanych były większe niż dla próbek bez kondycjonowania, co znalazło odzwierciedlenie w niższym poziomie zanieczyszczenia wody nadosadowej wydzielonej z popłuczyn kondycjonowanych. Biorąc pod uwagę stężenia związków żelaza i mętność wody (rys.8), czasy zagęszczania popłuczyn oraz dawki substancji kondycjonujących, skuteczność badanych polielektrolitów zmniejszała się zgodnie z następującym szeregiem:

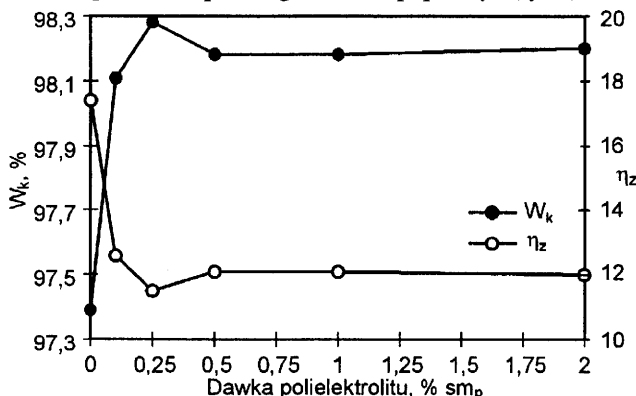
$$\text{Zetag 55} > \text{Zetag 87} > \text{Zetag 63}$$

Uwzględniając również uwodnienie i objętość osadu zagęszczonego, optymalna dawka polielektrolitu Zetag 55 (charakteryzującego się największą masą cząsteczkową) wynosiła 0,1% sm_p i była mniejsza niż dla pozostałych dwóch polielektrolitów. Wrz ze wzrostem dawki substancji kondycjonujących zwiększała się utlenialność wód nadosadowych, co wskazuje, iż polielektrolity niestety częściowo pozostają w tych wodach.



Rys. 8. Wpływ polielektrolitów niejonowych na stężenie związków żelaza i mętność wody nadosadowej

Wpływ polielektrolitu anionowego Magnafloc 156 na przebieg i skuteczność zagęszczania popłuczyn był podobny do uzyskanego dla polielektrolitów niejonowych. Magnafloc 156 dawkowy w ilości 0,1+2,0% sm_p skrócił czas sedimentacji zawiesin z 40 min do 0,33+0,67 min oraz czas fazy komprymacji osadu, a stosowany w ilości 0,25% sm_p – maksymalnie z 80 min do około 9 min. Ta ilość polielektrolitu była najmniej korzystna z uwagi na uwodnienie osadu zagęszczonego oraz stopień zagęszczenia popłuczyn (rys.9).



Rys. 9. Wpływ polielektrolitu Magnafloc 156 na uwodnienie i stopień zagęszczenia osadu wydzielonego z popłuczyn

Kondycjonowanie popłuczyn polielektrolitem Magnafloc 156, podobnie jak polielektrolitami niejonowymi, zwiększyło również objętość osadu zagęszczonego oraz zmniejszyło poziom zanieczyszczenia wody nadosadowej. Stosowane dawki nie zapewniły jednak zmniejszenia stężenia związków żelaza do $\leq 10 \text{ gFe/m}^3$ w wodzie nadosadowej. Z uwagi na 1-godzinny czas zagęszczania popłuczyn, skuteczność polielektrolitu anionowego porównano z uzyskaną dla Zetagu 55. Analiza efektów badań wykazała, że w aspekcie jakości wody nadosadowej oraz uwodnienia końcowego osadu bardziej przydatny był Zetag 55, który niestety spowodował wydzielenie z popłuczyn osadu o większej objętości, lecz szybciej zagęszczającego się.

Tabela 5. Wpływ kondycjonowania popłuczyn polielektrolitami na sprawność zagęszczania

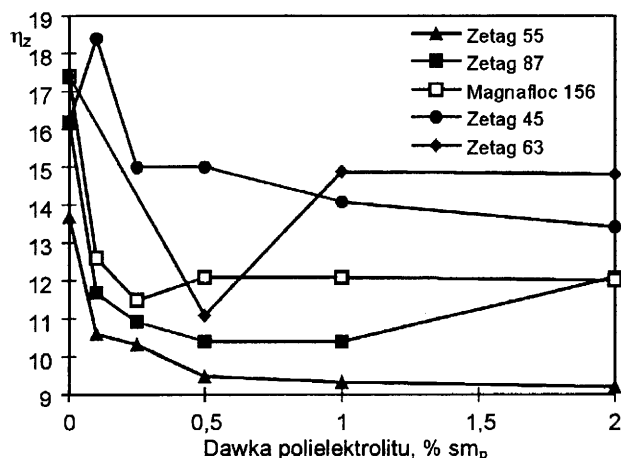
Polielektrolit	Optymalna dawka polielektrolitu, % sm_p			
	t_s	t_z	η_z	żelazo w wodzie nadosadowej
Zetag 63	1,0 (0,83 min)	1,0 (4,0 min)	1,0 (14,9)	-
Magnafloc 156	0,25 (0,33 min)	0,25 (9,0 min)	0,1 (12,6)	-
Zetag 55	0,1+1,0 (0,5 min)	0,25 (14 min)	0,1 (10,6)	0,1 (3,9 gFe/m^3)
Zetag 87	0,5 (0,33 min)	2,0 (20 min)	2,0 (12,1)	0,25 (10 gFe/m^3)
Zetag 45	0,25+2,0 (0,33 min)	0,1 (20 min)	0,1 (18,4)	0,25 (5,4 gFe/m^3)

*Zadna dawka nie zapewniła obniżenia stężenia związków żelaza do $\leq 10 \text{ gFe/m}^3$

Zależności określone w badaniach z zastosowaniem polielektrolitu kationowego miały taki sam charakter jak uzyskane dla polielektrolitów niejonowych i anionowego. Zetag 45 dawkowy w ilościach 0,1+5% sm_p skrócił czas trwania fazy sedimentacji zawiesin i czas zagęszczania (tab.4) oraz zmniejszył, lecz w mniejszym stopniu niż inne polielektrolity, wartość współczynnika η_z , a dla dawki 0,1% sm_p uzyskano nawet większe odwodnienie osadu ($W_k=96,69\%$), niż miało to miejsce dla osadu wydzielonego z popłuczyn niekondycjonowanych (rys.10).

Tabela 4. Wpływ dawki polielektrolitu Zetag 45 na czas trwania fazy zagęszczania popłuczyn

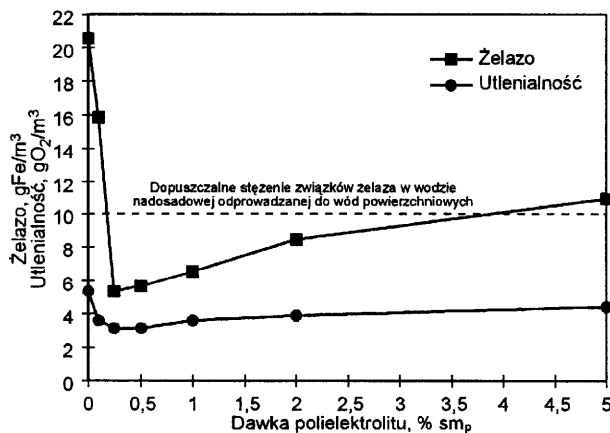
Czas min	Dawka polielektrolitu, % sm_p						
	0	0,1	0,25	0,5	1	2	5
t_s	25	0,67	0,33	0,33	0,33	0,33	0,5
t_k	95	19,33	44,67	29,67	19,67	44,67	59,5
t_z	120	20	45	30	20	45	60



Rys. 10. Wpływ kondycjonowania popłuczyn polielektrolitami na stopień ich zagęszczenia (dla Zetagu 55 i Magnaflocu 156 $t=60$ min, dla pozostałych polielektrolitów $t=90$ min)

Z uwagi na uwodnienie osadu zagęszczonego, dawkę polielektrolitu Zetag 45 równą 0,1% sm_p uznano za dawkę optymalną. Nie zapewniła ona jednak, podobnie jak dawka 5% sm_p , wystarczającej eliminacji związków żelaza (rys.11), stąd też ze względu na jakość wody nadosadowej optymalna dawka tego polielektrolitu wynosiła 0,25% sm_p , dla której uwodnienie końcowe popłuczyn wynosiło 97,3% i było mniejsze niż uzyskano kondycjonując je innymi polielektrolitami. Zastosowane dawki tego polielektrolitu nie spowodowały zwiększenia utlenialności wody nadosadowej, co niestety stwierdzono stosując pozostałe polielektrolity.

Biorąc pod uwagę stopień zagęszczenia popłuczyn, objętość i uwodnienie wydzielonego osadu, czasy trwania fazy sedimentacji i zagęszczania oraz jakość wody nadosadowej, najskuteczniejszy okazał się polielektrolit Zetag 45 (tab.4 i 5).



Rys. 11. Wpływ polielektrolitu Zetag 45 na stężenie związków żelaza i utlenialność wody nadosadowej

Wnioski

♦ Chemiczne kondycjonowanie popłuczyn żelazistych zmieniło przebieg i skuteczność ich zagęszczania, a efekt ten zależał od rodzaju i dawki zastosowanego reagentu.

♦ Najmniej przydatne do tego celu okazały się koagulanty glinowe i żelazowe, które zmniejszyły stopień zagęszczenia popłuczyn i (poza FeCl₃) wydłużyły czas komprymacji wydzielonego osadu.

♦ Alkaliczacja popłuczyn wapnem i wodorotlenkiem potasu do pH=12 zapewniła najmniejszy poziom zanieczyszczenia wody nadosadowej. Największe zagęszczenie popłuczyn uzyskano przy pH=10,0, a skuteczniejszym reagentem kondycjonującym było wapno.

♦ Badane polielektrolity skróciły zarówno czas trwania fazy sedymentacji zawiesin jak i czas komprymacji osadu. Zapewniły one również mniejszy poziom zanieczyszczenia wody nadosadowej (poza utlenialnością), lecz spowodowały zwiększenie objętości i uwodnienia osadu zagęszczonego.

♦ Spośród przebadanych polielektrolitów najbardziej przydatny do kondycjonowania popłuczyn okazał się polielektrolit kationowy Zetag 45. Kondycjonowanie popłuczyn polielektrolitami umożliwia zmniejszenie wymaganej objętości urządzeń do grawitacyjnego zagęszczania popłuczyn w warunkach nieprzepływowych, co ma istotne znaczenie praktyczne.

Effect of Chemical Conditioning on the Gravity Thickening of Filter Backwash Water Produced During Groundwater Treatment

In our study, chemical conditioning involved alkalies, alum coagulants, iron (III) flocculants and polyelectrolytes. They were found to affect the course of backwash water thickening and the pollution level in the supernatant. This contributing effect varied with each change in the reagent type and dose

applied. The polyelectrolytes used in our study, especially Zetag 45, were generally more effective than the other reagents. They noticeably reduced the duration of suspended solids settlement, the compression of the sludges produced and the concentration of pollutants in the supernatant liquid.