

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 intensywności 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 sączonej miękki i wykonywano analizę fizyczno-chemiczną.

Wyniki badań

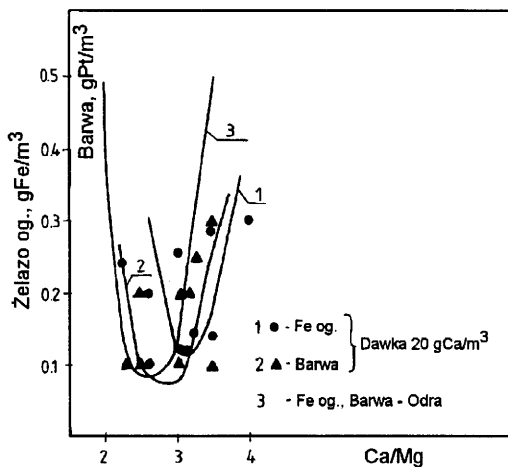
Badane wody charakteryzowały się podobnym stopniem zanieczyszczenia organicznego. Wody z Oławy wykazywały wyższą twardość i zasadowość, średnio o 50%. Skład fizyczno-chemiczny badanych wód przedstawiono w tabeli 1.

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
Utleniałość, gO ₂ /m ³	6,4	5,5	4,2	10,2	8,4	6,9

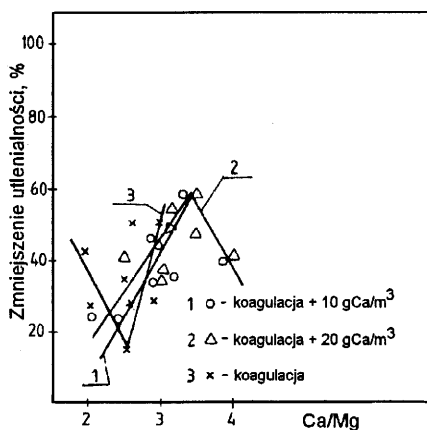
Koagulacja

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



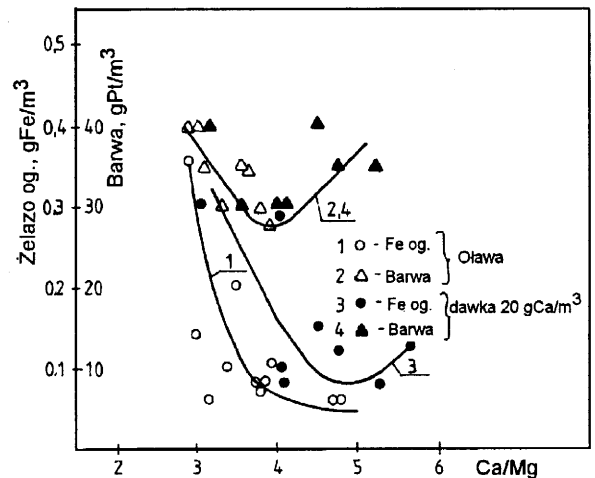
Rys. 1. Zależność stężenia żelaza i intensywności barwy wód Odry od wartości stosunku molowego Ca/Mg

Stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji siarczanem glinu zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.2). Stopień zmniejszenia utleniałości wahał się od 15% do 50%. Minimalny stopień zmniejszenia utleniałości (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.



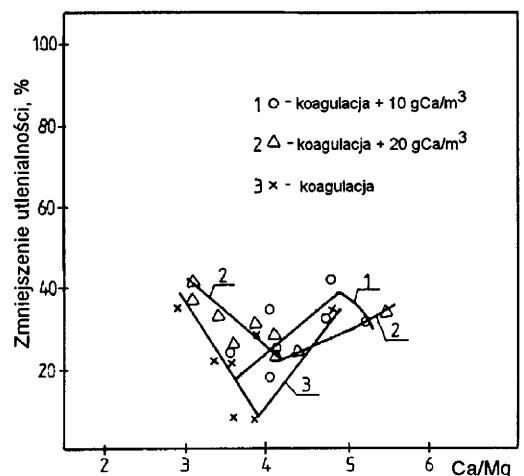
Rys. 2. Stopień zmniejszenia utleniałości w wyniku koagulacji wód Odry w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

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 utleniałości w wyniku koagulacji wód Oławy w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Stopień zmniejszenia utleniałości wahał się od 7% do 35%. Minimalny stopień zmniejszenia utleniałości 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

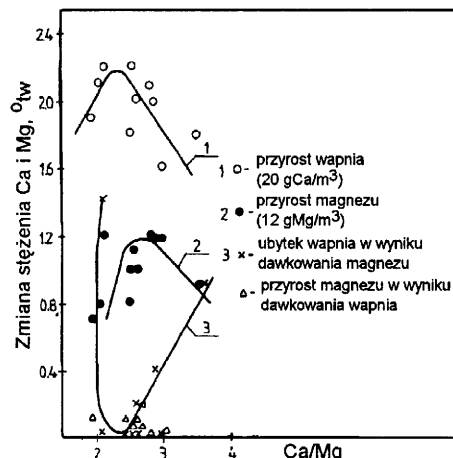
W wyniku dawkowania do wody odrzańskiej soli magnezu w ilości 6 i 12 gMg/m³ przed koagulacją uzyskano zależności zmniejszenia utlenialności od wartości stosunku Ca/Mg mające charakter liniowy (rys.4) i przesunięte w zakres dolnych wartości stosunków Ca/Mg. Stopień zmniejszenia utlenialności wahał się 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 zmieniła 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 dawkowano 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 dawkowano 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 Oława). 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

Oława 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.