

Izabela Krupińska, Wioleta Kowalczyk, Grażyna Szczepaniak

Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie podziemnej na skuteczność jej oczyszczania

Głównymi domieszkami współdecydującymi o formie występowania związków żelaza w wodach podziemnych są substancje organiczne. W zależności od rodzaju i ilości substancji organicznych oraz pH, potencjału utleniająco-redukcyjnego i składu jonowego wody, jony żelaza oraz ich hydroksykompleksy mogą wraz z ligandami organicznymi tworzyć koloidalne oraz w różnym stopniu rozpuszczalne w wodzie połączenia żelazoorganiczne. Przy tworzeniu kompleksów żelazoorganicznych podstawowe znaczenie mają kwasy humusowe [1–3]. Na podstawie analizy szeregów podatności metali do tworzenia połączeń z kwasami humusowymi można stwierdzić, że zarówno jony Fe(II), jak i Fe(III) tworzą kompleksy z kwasami humusowymi [4, 5]. Brak jest jednoznacznej teorii wyjaśniającej mechanizm tworzenia połączeń żelazoorganicznych. Zdaniem wielu autorów [1, 6, 7] wiązanie jonów żelaza przez kwasy humusowe następuje w wyniku elektrostatycznego oddziaływania kationu metalu z ujemnie naładowanymi grupami funkcyjnymi, a zwłaszcza grupami karboksylowymi. Według autorów prac [8, 9] tworzenie kompleksów chelatowych z kwasami humusowymi w wodach naturalnych zachodzi w wyniku reakcji wymiany między jonami wodoru z grup karboksylowych i fenolowych kwasów humusowych a kationami żelaza występującymi w tych warunkach głównie w postaci hydroksykompleksów $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ i $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$. Stwierdzono również, że stała trwałości kompleksu zwiększa się wraz ze wzrostem pH, co jest prawdopodobnie spowodowane rosnącą dysocjacją grup funkcyjnych $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$ oraz mniejszą konkurencyjnością jonów H^+ względem kationów żelaza, która ma miejsce w środowisku kwasowym. Uważa się, że w wodach naturalnych najtrwalsze rozpuszczalne w wodzie kompleksy żelaza z kwasami humusowymi powstają przy $\text{pH}=7$ [10, 11].

Zdaniem wielu autorów [5, 8, 10] jedną z przyczyn stabilizacji żelaza przez substancje organiczne w wodach podziemnych może być również tworzenie tzw. koloidów ochronnych o charakterze hydrofilowym, powstających w wyniku adsorpcji substancji organicznych na powierzchni wodorotlenku żelaza(III). Stopień dyspersji połączeń żelaza z substancjami organicznymi i ich stabilność w wodzie zależą od wartości stosunku zawartości ligandu organicznego do metalu w związkach kompleksowych. Wraz ze wzrostem ilości substancji organicznych zwiększa się stabilność oraz stopień dyspersji połączeń

żelazoorganicznych, a tym samym zmniejsza się możliwość ich usuwania w konwencjonalnym układzie technologicznym oczyszczania wód podziemnych [8, 9]. Uważa się, że jeżeli w oczyszczanej wodzie wśród substancji organicznych dominują substancje rozpuszczone, to żelazo wykazuje bardzo duży stopień skompleksowania, a tworzące się połączenia żelazoorganiczne znacznie zmniejszają skuteczność utleniania Fe(II) do Fe(III) tlenem rozpuszczonym [12]. Zastosowanie napowietrzania w takim przypadku nie jest wystarczająco skuteczne, ponieważ nie wytrącają się łatwo sedimentujące aglomeraty wodorotlenku żelaza(III), lecz powstają koloidalne oraz rozpuszczalne w wodzie barwne połączenia żelazoorganiczne [1, 5]. W związku z tym podejmowane są różne próby intensyfikacji usuwania żelaza występującego w połączeniach z ligandami organicznymi. Jednym z nich jest stosowanie utleniaczy chemicznych zamiast napowietrzania. Jednak takie rozwiązania technologiczne nie zawsze gwarantują skuteczne usuwanie związków żelaza i substancji organicznych, a w przypadku wprowadzania do wody utleniaczy chlorowych istnieje niebezpieczeństwo wtórnego jej zanieczyszczenia ubocznymi produktami chlorowania [13, 14]. Celowość stosowania ozonu lub nadtlenu wodoru jest również dyskusyjna, ponieważ może spowodować rozfrakcjonowanie dużych cząstek organicznych na mniejsze, a pozostałe w wodzie pośrednie organiczne produkty utleniania związków organicznych w dalszym ciągu mogą stabilizować żelazo, tworząc połączenia żelazoorganiczne, do których usunięcia nie wystarczają procesy sedymentacji i filtracji. W środowisku obojętnym lub zbliżonym do niego, a takim zazwyczaj charakteryzują się wody naturalne, do utleniania jonów Fe(II) występujących w połączeniach z substancjami organicznymi, korzystne jest stosowanie manganianu(VII) potasu, ponieważ produktem reakcji oprócz $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest MnO_2 , który działając jako obciążnik i adsorbent poprawia właściwości sedymentacyjne aglomeratów żelazoorganicznych [5]. Badania przeprowadzone w pracy [12] wykazały, że o skuteczności chemicznego utleniania skompleksowanego Fe(II) decydowała masa cząsteczkowa ligandów organicznych. Znacznie większą skuteczność utleniania Fe(II) do Fe(III) oraz jego usuwania w procesie sedymentacji uzyskano w wyniku chemicznego utleniania za pomocą manganianu(VII) potasu lub tlenku chloru(IV), kiedy wśród ligandów organicznych wchodzących w skład kompleksu żelazoorganicznego dominowały związki niskocząsteczkowe, a nie wysokocząsteczkowe. Dobrą skuteczność oczyszczania wód podziemnych zawierających żelazo i substancje organiczne zapewnia również proces koagulacji, najlepiej koagulantami

glinowymi [15–17]. Według autorów pracy [12] skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu połączeń żelazooorganicznych koagulantami glinowymi zwiększa się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej ligandów organicznych, a o skuteczności procesu decyduje również dawka koagulantu oraz pH roztworu [18, 19].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie podziemnej ($D = [\text{OWO}]/[\text{Fe}_{\text{og}}]$) na skuteczność jej oczyszczania w procesach utleniania i sedymentacji oraz utleniania, koagulacji i sedymentacji. Jako utleniacze zastosowano tlen rozpuszczony lub manganian(VII) potasu.

Przedmiot, zakres i metody badań

Przedmiotem badań była woda podziemna z utworów czwartorzędowych, charakteryzująca się zmiennym składem fizyczno-chemicznym. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu wody podano w tabeli 1. Badana woda zawierała znaczne ilości związków żelaza oraz związków organicznych i manganu, a jej mętność i intensywność barwy wskazywały na obecność koloidalnych i rozpuszczonych połączeń żelaza ze związkami organicznymi.

Tabela 1. Charakterystyka jakości wody podziemnej
Table 1. Groundwater quality characteristics

Wskaźnik, jednostka	Wartość		
	min.	średnia	maks.
Temperatura, °C	10,9	12,6	13,0
pH	6,97	–	7,33
Tlen rozpuszczony, gO ₂ /m ³	0,50	0,93	1,56
Barwa, gPt/m ³	7	20	38
Mętność, NTU	1,53	12,00	29,00
Żelazo ogólne, gFe/m ³	1,29	4,05	8,96
Żelazo(II), gFe/m ³	1,20	2,18	4,36
Żelazo(III), gFe/m ³	1,08	1,87	2,91
Zasadowość ogólna, val/m ³	3,40	3,60	3,70
Mangan, gMn/m ³	0,20	0,29	0,37
OWO, gC/m ³	1,38	4,26	9,37
RWO, gC/m ³	1,17	4,00	9,17
$D = [\text{OWO}]/[\text{Fe}_{\text{og}}]$	0,51	1,59	6,50

Zakres badań obejmował określenie skuteczności następujących układów technologicznych:

- napowietrzanie (O₂), flokulacja, sedymentacja,
- utlenianie chemiczne (KMnO₄), flokulacja, sedymentacja,
- napowietrzanie (O₂), koagulacja, sedymentacja,
- utlenianie chemiczne (KMnO₄), koagulacja, sedymentacja.

W celu utlenienia jonów Fe(II) wodę napowietrzano przez 15 min lub dawkowano manganian(VII) potasu. Stosowano stechiometryczną dawkę KMnO₄ z uwagi na utlenienie Fe(II) do Fe(III), przy czym czas utleniania wynosił 5 min. Po napowietrzaniu (bądź utlenianiu chemicznym) stosowano 25-min. flokulację (prędkość obrotowa mieszadeł 30 obr./min) oraz 60-min. sedymentację. Próbkę wody przed procesem koagulacji również poddawano 15-min. napowietrzaniu lub też dawkowano KMnO₄ z uwagi na

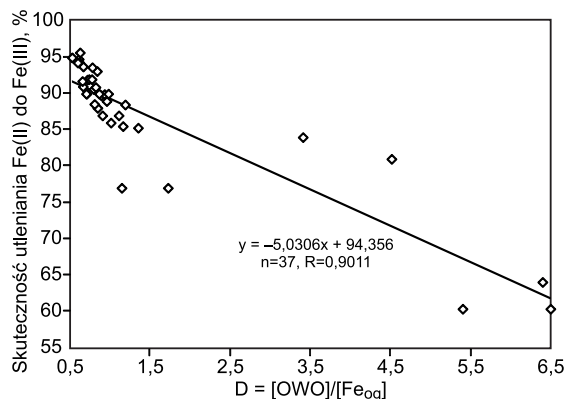
zawartość Fe(II) w ilości równej 100% stechiometrycznego zapotrzebowania. Koagulację objętościową prowadzono w próbkach wody o objętości 1 dm³, stosując 1 min szybkiego mieszania z intensywnością 250 obr./min i 25 min wolnego mieszania z intensywnością 30 obr./min. Jako koagulanty stosowano siarczan(VI) glinu (SAL) oraz chlorek poliglinu (Floklor 1,2A) w zakresie dawek 1–6 gAl/m³. Jako kryterium skutecznego oczyszczania wody przyjęto wartości dopuszczalne wskaźników jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [20]. W interpretacji wyników badań skuteczność oczyszczania wody uzyskaną łącznie podczas koagulacji i sedymentacji traktowano jako skuteczność procesu koagulacji. Do oceny stopnia zanieczyszczenia organicznego próbek wody oraz jego wpływu na przebieg i skuteczność badanych procesów zastosowano współczynnik współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego, obliczany jako $D = [\text{OWO}]/[\text{Fe}_{\text{og}}]$ (gC/gFe), przy czym w celu uproszczenia zapisu w artykule nie podawano jednostki współczynnika D.

Dyskusja wyników badań

Utlenianie Fe(II) do Fe(III)

Napowietrzanie wody sprężonym powietrzem w czasie 15 min spowodowało ok. 99,9% nasycenie wody tlenem, wzrost pH z ok. 7 do ok. 8 oraz dużą skuteczność utlenienia Fe(II) do Fe(III), która zmieniała się w zakresie 60–95%, o czym – poza ilością tlenu rozpuszczonego – współdecydowały także pH wody oraz jej zanieczyszczenie organiczne. Analiza wyników badań nie wykazała jednak istotnych korelacji między skutecznością utleniania Fe(II) do Fe(III) podczas napowietrzania a pH i stopniem nasycenia próbek wody tlenem rozpuszczonym. Stosując manganian(VII) potasu stwierdzono bardzo nieznaczne zmniejszenie pH (o ok. 0,04) oraz skuteczność utlenienia jonów Fe(II) większą od 86%. Bez względu na sposób utleniania jonów Fe(II) nie stwierdzono zmian zawartości związków organicznych w wodzie. Istotna była jednak różnica w szybkości utleniania jonów Fe(II) podczas napowietrzania i utleniania manganianem(VII) potasu. We wszystkich próbkach wody po napowietrzaniu stwierdzono dalsze zwiększenie intensywności barwy w czasie flokulacji i sedymentacji, w stosunku do barwy wody po 15 min napowietrzania, co świadczyło o dalszym utlenianiu Fe(II) do Fe(III), bądź powstawaniu drobno zdyspergowanych barwnych aglomeratów Fe(OH)₃–substancje organiczne. Zjawiska takiego nie stwierdzono stosując jako utleniacz manganian(VII) potasu. Powodował on zmniejszenie barwy wody, a także mniejszy wzrost mętności wody w stosunku do próbek wody po napowietrzaniu. Przy wartościach współczynnika D z zakresu 1,17–1,34 średnie zwiększenie intensywności barwy oraz mętności spowodowane utlenieniem tlenem rozpuszczonym w wodzie 1 g jonów Fe(II) do Fe(III) wynosiło odpowiednio 5,86 gPt/gFe i 6,52 NTU/gFe. Średnie wartości zmian tych wskaźników w próbkach wody po utlenianiu manganianem(VII) potasu były natomiast równe odpowiednio 2,66 gPt/gFe i 1,28 NTU/gFe. Podobną prawidłowość stwierdzono w pracy [13] stosując do utleniania jonów Fe(II) różne utleniacze chemiczne. O skuteczności utleniania Fe(II) w czasie napowietrzania współdecydowała wartość współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w ujmowanej wodzie (D). Wraz ze wzrostem jego wartości zmniejszała się skuteczność utleniania Fe(II) tlenem rozpuszczonym w wodzie, co

było szczególnie wyraźne w przypadku próbek wody istotnie różniących się wartością współczynnika D (rys. 1). Intensywność barwy i mętność wody napowietrzanej zmniejszały się również wraz z rosnącą wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego, co świadczyło o hamowaniu utleniania tlenem rozpuszczonym jonów Fe(II) do Fe(III) przez związki organiczne obecne w wodzie.



Rys. 1. Wpływ wartości współczynnika D na skuteczność utleniania Fe(II) do Fe(III) (napowietrzanie)

Fig. 1. Effect of coexistence ratio (D) on efficacy of oxidation of Fe(II) to Fe(III) (aeration)

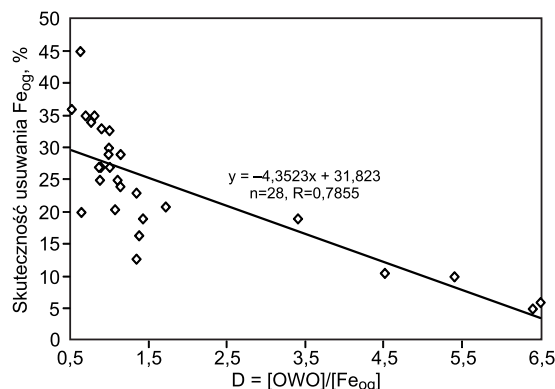
W próbkach wody, w których do utleniania Fe(II) stosowano manganian(VII) potasu nie stwierdzono jednoznacznego wpływu wartości współczynnika D (zmieniającego się w zakresie 0,85÷1,34) na skuteczność utleniania Fe(II) do Fe(III). Analiza wyników badań wykazała jednak, że wraz ze zwiększającą się zawartością OWO (3,90÷5,11 gC/m³) zmniejszała się ilość Fe(II) utlenionego do Fe(III) – z 2,09 gFe/m³ do 1,74 gFe/m³. Porównanie skuteczności utleniania Fe(II) w próbkach wody charakteryzujących się taką samą wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego (D=1,34) wykazało nieznacznie większą skuteczność utleniania manganianem(VII) potasu (91% przy pH ok.7) niż 15-min. napowietrzania (88% przy pH ok. 8).

Skuteczność utleniania i sedymentacji

Mimo dużej skuteczności utleniania jonów Fe(II) do Fe(III) tlenem rozpuszczonym ($\geq 60\%$) i manganianem(VII) potasu ($>86\%$), 60-min. sedymentacja nie zapewniła wystarczającego usunięcia związków żelaza z wody. Produkty

utleniania były drobno zdyspergowane, a w wodzie po sedymentacji pozostały przede wszystkim połączenia żelaza(III) (tab. 2).

Wszystkie próbki wody po napowietrzaniu i sedymentacji charakteryzowały się większą intensywnością barwy i mętnością niż ujmowana woda. W większości próbek wody po napowietrzaniu i sedymentacji nie stwierdzono zmiany zawartości zanieczyszczeń organicznych (w pozostałych zmiany te były minimalne), co wskazuje, że sedymentowały tylko nieorganiczne związki żelaza(III). W wodzie pozostały natomiast niepodatne na sedymentację barwne drobno zdyspergowane związki Fe(III) stabilizowane przez substancje organiczne. W próbkach wody po utlenianiu KMnO₄ i sedymentacji, w przeciwieństwie do próbek wody po napowietrzaniu, stwierdzono zmniejszenie intensywności barwy oraz mętności. Ponadto w próbkach wody po utlenianiu KMnO₄ skuteczność usuwania związków żelaza i manganu oraz substancji organicznych była większa niż po napowietrzaniu. Większa skuteczność oczyszczania wody po zastosowaniu KMnO₄ była prawdopodobnie spowodowana właściwościami adsorpcyjnymi wytrącającego się MnO₂ w stosunku do manganu, żelaza i związków organicznych, a także poprawiającego właściwości sedymentacyjne powstałych produktów utleniania. Zastosowanie KMnO₄ korzystne było również ze względu na brak wzrostu pH oczyszczanej wody, powodującego zwiększenie stopnia dysocjacji substancji organicznych. Analiza wyników badań wykazała również, że wpływ wartości współczynnika D na skuteczność usuwania żelaza ogólnego był jednoznaczny tylko w przypadku



Rys. 2. Wpływ wartości współczynnika D na skuteczność usuwania żelaza ogólnego (napowietrzanie + sedymentacja)

Fig. 2. Effect of coexistence ratio (D) on efficacy of total iron removal from water (aeration + sedimentation)

Tabela 2. Charakterystyka jakości wody przed i po utlenianiu Fe(II) i sedymentacji
Table 2. Water quality characteristics before Fe(II) oxidation as well as after Fe(II) oxidation and sedimentation

Wskaźnik, jednostka	Przed utlenieniem Fe(II)		Po utlenieniu Fe(II)	
	O ₂	KMnO ₄	O ₂	KMnO ₄
pH	7,10÷7,13	7,04÷7,15	7,94÷8,16	7,05÷7,17
Barwa, gPt/m ³	7÷31	10÷20	20÷87	4÷12
Mętność, NTU	1,5÷29,0	2,0÷25,9	17,8÷46,0	1,4÷23,0
Żelazo ogólne, gFe/m ³	1,29÷8,96	2,83÷4,67	1,19÷8,01	0,50÷3,42
Żelazo(II), gFe/m ³	1,20÷4,36	1,41÷4,33	0,01÷0,30	0,09÷0,25
Żelazo(III), gFe/m ³	1,08÷2,91	1,14÷2,52	2,25÷5,64	0,41÷3,23
Mangan, gMn/m ³	0,24÷0,38	0,24÷0,37	0,23÷0,34	0,16÷0,20
OWO, gC/m ³	1,38÷9,37	3,90÷5,11	1,30÷9,00	3,23÷4,20
RWO, gC/m ³	1,17÷9,17	3,66÷4,75	1,10÷8,80	3,20÷4,12
D = [OWO]/[Fe _{og}]	0,51÷6,50	0,85÷1,34	0,60÷6,40	1,11÷7,43

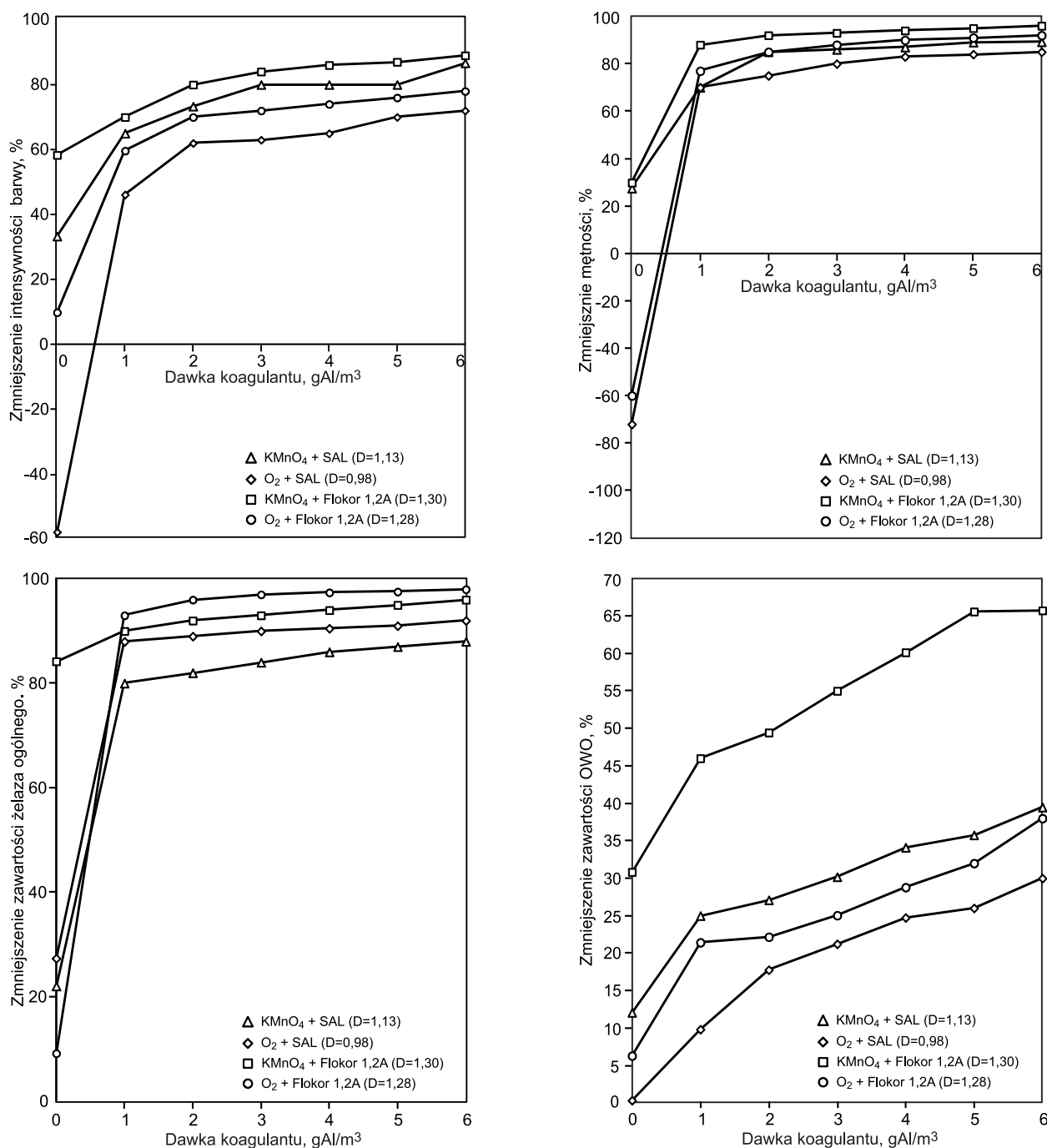
zastosowania napowietrzania. Wraz ze wzrostem wartości ilorazu $[OWO]/[Fe_{og}]$ zmniejszała się skuteczność usuwania związków żelaza z wody po napowietrzaniu i sedymentacji (rys. 2).

W próbkach wody po utlenianiu manganianem(VII) potasu i sedymentacji stopień usuwania żelaza ogólnego był większy niż uzyskany w wyniku utleniania tlenem rozpuszczonym (tab. 2), ale nie korelował z wartościami współczynnika współwystępowania związków organicznych i żelaza ogólnego w oczyszczanej wodzie (D). Porównanie skuteczności usuwania żelaza ogólnego z próbek wody charakteryzujących się taką samą wartością tego współczynnika ($D=1,34$) potwierdziło większą skuteczność usuwania żelaza ogólnego z wody, do której dawковано $KMnO_4$, jednak nie zapewniło wystarczającej eliminacji związków

żelaza, których zawartość po sedymentacji wynosiła odpowiednio $0,60 \text{ gFe}/\text{m}^3$ (po utlenianiu $KMnO_4$) i $2,74 \text{ gFe}/\text{m}^3$ (po napowietrzaniu).

Usuwanie zanieczyszczeń z wody po utlenianiu Fe(II)

Niewystarczająca skuteczność oczyszczania wody, szczególnie usuwania związków żelaza, podczas utleniania Fe(II) i sedymentacji wykazały potrzebę zastosowania procesu koagulacji. Bez względu na skład fizyczno-chemiczny oczyszczanej wody, rodzaj stosowanego utleniacza przed procesem koagulacji (tlen rozpuszczony lub $KMnO_4$) oraz rodzaj testowanego koagulantu glinowego (SAL lub Flokor 1,2A), stopień usuwania związków żelaza, zanieczyszczeń organicznych oraz zmniejszenia intensywności



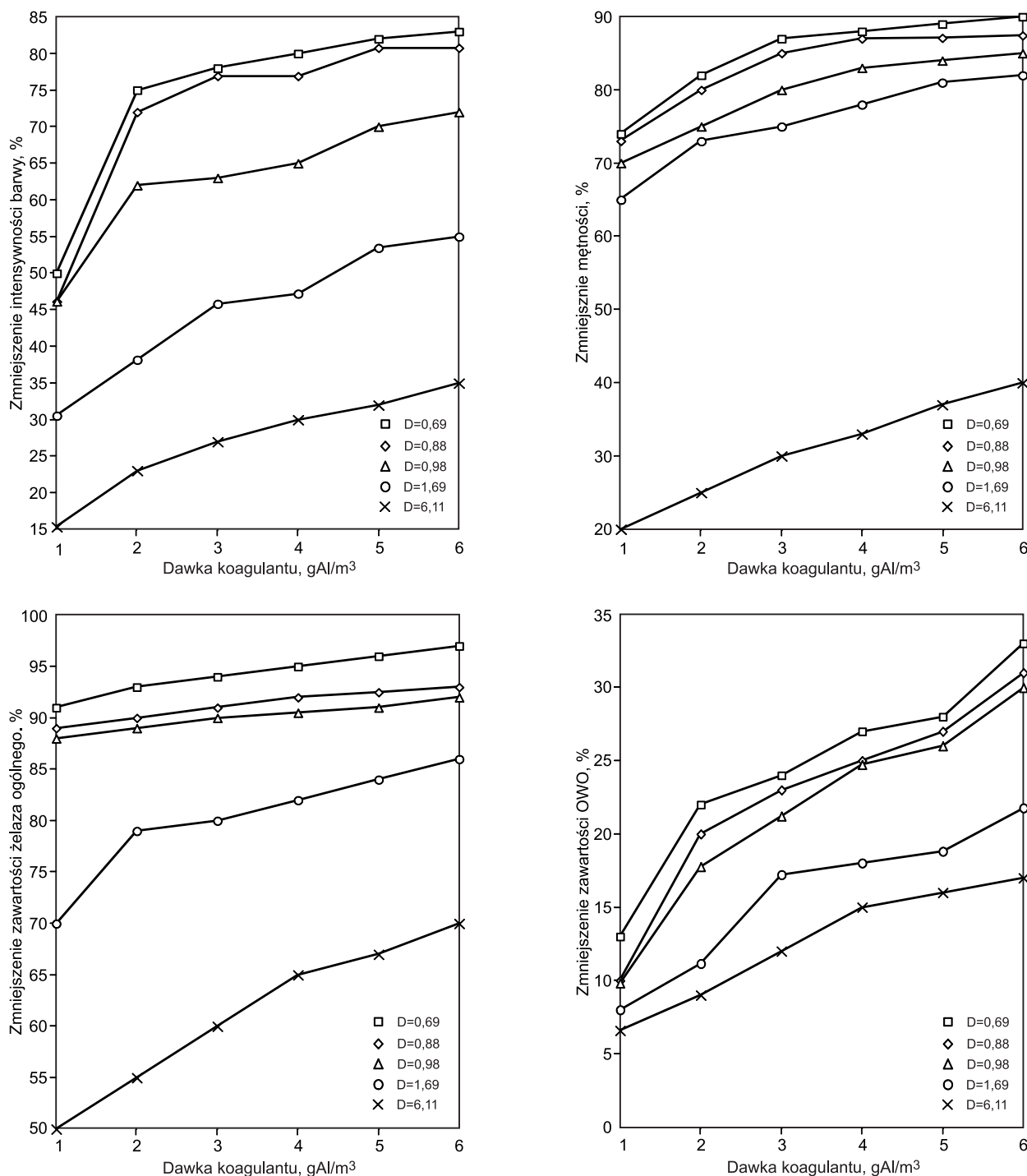
Rys. 3. Skuteczność oczyszczania wody w procesach utleniania (O_2 , $KMnO_4$) i koagulacji (siarczan glinu, Flokor 1,2A)
Fig. 3. Efficacy of water treatment by oxidation (O_2 , $KMnO_4$) and coagulation (alum, Flokor 1.2A) processes

barwy i mętności zwiększał się wraz ze wzrostem dawek koagulantów (rys. 3). Porównanie skuteczności koagulacji podczas oczyszczania wody napowietrzanej lub po utlenianiu manganianem(VII) potasu wykazało, że zastosowanie manganianu(VII) potasu, niezależnie od rodzaju koagulantu, zapewniło większą skuteczność zmniejszania intensywności barwy, usuwania substancji organicznych manganu oraz porównywalną – mętności.

Największy stopień usuwania związków żelaza uzyskano w przypadku wody ($D=1,28$) po napowietrzaniu i koagulacji koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Flokor 1,2A. Przyczyną mniejszej skuteczności usuwania żelaza z wody po utlenianiu $KMnO_4$, niezależnie od rodzaju

testowanego koagulantu, było prawdopodobnie zmniejszenie skuteczności utlenienia $Fe(II)$ spowodowane mniejszą wartością pH wody po utlenianiu $KMnO_4$ (pH ok. 7) niż w procesie napowietrzania (pH ok. 8).

Brak zwiększenia pH oraz wytrącający się tlenek manganu(IV) były szczególnie korzystne z uwagi na usuwanie substancji organicznych. Największy stopień usuwania tych substancji uzyskano w przypadku wody charakteryzującej się największą wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego ($D=1,30$), do której dawkowano $KMnO_4$ oraz Flokor 1,2A. Porównanie skuteczności testowanych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń z wody po napowietrzaniu lub utlenianiu



Rys. 4. Wpływ wartości współczynnika D na skuteczność oczyszczania wody w procesach utleniania (O_2) i koagulacji siarczanem glinu
Fig. 4. Effect of coexistence ratio (D) on efficacy of water treatment by oxidation (O_2) and alum coagulation

Tabela 3. Wpływ parametrów procesu oczyszczania wody oraz wartości współczynnika D na ilość zanieczyszczeń organicznych (mg OWO) usuniętych wraz z 1 mg żelaza ogólnego
Table 3. Effect of water treatment parameters and coexistence ratio (D) on amount of organic contaminants (mg TOC) removed along with 1 mg of total iron

Koagulant	Utleniacz	D	Dawka koagulantu, gAl/m ³					
			1	2	3	4	5	6
SAL	O ₂	0,98	0,09	0,16	0,20	0,23	0,24	0,27
	KMnO ₄	1,13	0,23	0,35	0,38	0,43	0,45	0,49
Floklor 1,2A	O ₂	1,28	0,17	0,23	0,26	0,28	0,32	0,36
	KMnO ₄	1,30	0,25	0,36	0,39	0,45	0,46	0,50

Tabela 4. Wpływ rodzaju koagulantu (1+6gAl/m³) oraz wartości współczynnika D na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z napowietrzanej wody podziemnej
Table 4. Effect of coagulant type (1+6gAl/m³) and coexistence ratio (D) on efficacy of contaminant removal from aerated groundwater

Koagulant	D	Skuteczność usuwania, %				
		żelazo	barwa	mętność	OWO	mangan
SAL	0,98	88÷92	46÷72	10÷30	70÷85	15÷38
	6,11	50÷70	15÷35	7÷17	20÷40	14÷38
Floklor 1,2A	1,28	93÷98	60÷78	21÷38	77÷92	42÷58
	6,25	75÷84	35÷60	19÷30	50÷70	44÷59

Tabela 5. Wpływ wartości współczynnika D na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody po utlenianiu KMnO₄ i koagulacji siarczanem glinu (3 gAl/m³)
Table 5. Effect of coexistence ratio (D) on efficacy of contaminant removal from water after oxidation with KMnO₄ and coagulation with alum (3 gAl/m³)

Koagulant	Utleniacz	D	Skuteczność usuwania, %				
			żelazo	barwa	mętność	OWO	mangan
SAL	KMnO ₄	0,86	93	52	87	56	70
		1,11	89	70	88	28	50
		1,13	84	80	86	30	51
		1,30	90	75	89	37	88

KMnO₄ wykazało znacznie większą skuteczność chlorku poliglinu niż siarczanu(VI) glinu, mimo że próbki wody oczyszczane siarczanem(VI) glinu charakteryzowały się mniejszymi wartościami współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego (D=0,98 i D=1,13) niż oczyszczane chlorkiem poliglinu (D=1,28 i D=1,30).

Zawartość manganu w wodzie po utlenianiu stałą dawką KMnO₄ była zdecydowanie mniejsza (0,13 gMn/m³ – SAL oraz 0,11 gMn/m³ – Floklor 1,2A) niż w wodzie po procesie napowietrzania (0,29÷0,34 gMn/m³ – SAL oraz 0,14÷0,18 gMn/m³ – Floklor 1,2A). Po utlenianiu manganianem(VII) potasu skuteczność usuwania manganu nie zależała od dawki koagulantu, ponieważ o eliminacji manganu decydowała ilość wytrąconego MnO₂.

W badaniach określono również zawartość glinu pozostałego. Stwierdzono, że i w tym aspekcie bardziej przydatny był chlorek poliglinu niż siarczan(VI) glinu. Najmniejsze ilości glinu pozostałego (0,035÷0,018 gAl/m³) stwierdzono w wodzie po utlenianiu manganianem(VII) potasu i oczyszczaniu koagulantem Floklor 1,2A dawką 1÷6 gAl/m³.

Porównanie wartości przedstawionych w tabeli 3 wykazało, że ilość zanieczyszczeń organicznych usuwanych wraz z 1 mg Fe_{og} była większa w przypadku próbek

wody, w których do utleniania Fe(II) stosowano manganian(VII) potasu niż tlen oraz koagulant Floklor 1,2A niż siarczan(VI) glinu. Większą ilość zanieczyszczeń organicznych usuwanych wraz z 1 mg Fe_{og} podczas koagulacji koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Floklor 1,2A (D=1,30 i D=1,28) niż siarczanem(VI) glinu (D=0,98 i D=1,13) była prawdopodobnie spowodowana obecnością większej ilości polikationów glinu o dużym dodatnim ładunku niż wśród produktów hydrolizy siarczanu(VI) glinu.

Przeprowadzone badania wykazały również, że podczas oczyszczania próbek wody po napowietrzaniu różniących się wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego, wraz ze zwiększającą się wartością współczynnika D zmniejszała się skuteczność oczyszczania wody podziemnej (z wyjątkiem usuwania związków manganu) zarówno siarczanem(VI) glinu, jak i koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Floklor 1,2A (rys. 4, tab. 4).

Stwierdzona prawidłowość potwierdza doniesienia literaturowe [1–3], że wraz ze wzrostem ilości ligandów organicznych w ujmowanej wodzie zwiększa się trwałość połączeń żelazoorganicznych oraz udział rozpuszczonych barwnych kompleksów żelazoorganicznych, trudnych do usunięcia w procesie koagulacji.

Wpływ współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie surowej (D) na różnicę w skuteczności testowanych koagulantów podczas oczyszczania wody napowietrzanej był większy w przypadku stosowania siarczanu(VI) glinu niż chlorku poliglinu Flokor 1,2 A (tab. 4). Przeprowadzone badania wykazały również, że jeżeli do utleniania Fe(II) przed procesem koagulacji siarczanem(VI) glinu stosowano KMnO_4 , to wpływ współczynnika D na skuteczność usuwania zanieczyszczeń nie był jednoznaczny (tab. 5).

Wnioski

♦ Wraz ze zwiększającą się wartością współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w ujmowanej wodzie podziemnej zmniejszała się skuteczność utleniania Fe(II) do Fe(III) tlenem rozpuszczonym oraz wydłużał się czas utleniania. Prawidłowości takiej nie stwierdzono stosując do utleniania Fe(II) manganian(VII) potasu, który w przeciwieństwie do tlenu rozpuszczonego zmniejszał intensywność barwy wody oraz powodował mniejszy wzrost mętności.

♦ W próbkach wody po napowietrzaniu skuteczność usuwania żelaza ogólnego w procesie sedymentacji zmniejszała się wraz ze wzrostem wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w ujmowanej wodzie.

♦ Koagulacja istotnie zwiększyła stopień usuwania zarówno zanieczyszczeń organicznych, jak i nieorganicznych. Zastosowanie napowietrzania przed procesem koagulacji było bardziej skuteczne z uwagi na usuwanie związków żelaza, natomiast utlenianie manganianem(VII) potasu zapewniło większą skuteczność zmniejszania intensywności barwy, usuwania manganu i substancji organicznych oraz porównywalny – mętności.

♦ Skuteczność badanych koagulantów zwiększała się wraz ze wzrostem ich dawki, a lepsze efekty oczyszczania wody podziemnej zapewnił koagulant wstępnie zhydrolizowany Flokor 1,2A niż siarczan(VI) glinu, mimo że próbki wody oczyszczane chlorkiem poliglinu charakteryzowały się większymi wartościami współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego niż oczyszczane siarczanem(VI) glinu.

♦ W przypadku oczyszczania wody podziemnej po napowietrzaniu wraz ze wzrostem wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego malała skuteczność usuwania zanieczyszczeń (z wyjątkiem związków manganu) z wody podczas koagulacji. Wpływ tego współczynnika na różnicę w skuteczności koagulantów w oczyszczaniu wody po napowietrzaniu był większy w przypadku stosowania siarczanu(VI) glinu niż chlorku poliglinu.

LITERATURA

1. I. KRUPIŃSKA: Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej ze szczególnym uwzględnieniem usuwania związków żelaza. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2006 (praca niepublikowana).

2. M. PERCHUĆ: Współdziałanie żelaza i kwasów humusowych w kształtowaniu sposobu uzdatniania barwnych wód podziemnych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
3. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, I. KRUPIŃSKA: Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków żelaza z wód podziemnych (Efficiency of coagulation in iron compound removal from groundwater). *Ochrona Środowiska* 2002, vol. 24, nr 3, ss. 9–13.
4. F.H. FRIMMEL: Untersuchungen zur Komplexbildung des Eisens mit Huminstoffen eines Gewässers. *Vom Wasser* 1979, Vol. 53, S. 243.
5. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
6. C.G. ARNOLD, A. CIANI, S.R. MULLER, A. AMIRBAHMAN, R.P. SCHWARZENBACH: Association of triorganotin compounds with dissolved humic acid. *Environmental Science & Technology* 1998, Vol. 32, pp. 2976–2983.
7. J. HRUBEC: The Handbook of Environmental Chemistry 5.B. Quality and Treatment of Drinking Water. Springer Verlag, Berlin 1995.
8. T.O. GONCZAROW, I.W. KOŁOSOW, W. KAPLIN: O formach nachorzdjenija metalow w poijerchnowstnyh wodach. *Gidrometeorizdat* 1982, Vol. 77, pp. 73–89.
9. A.K. PANDEY, S.D. PANDEY, V. MSTR: Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2000, Vol. 47, pp. 195–200.
10. J. NAWROCKI [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe UAM – Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
11. A. MACIOSZCZYK, D. DOBRZYŃSKI: Hydrogeochemia strefy aktywnej wód podziemnych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
12. R.W. KNOCKE, L. CONLEY, J.E. van BENSCHOTEN: Impact of dissolved organic carbon on the removal of iron during water treatment. *Water Research* 1992, Vol. 26, No. 11, pp. 1515–1522.
13. D.A. LYTLE, M. MAGNUSON, V.L. SNOEYINK: Effect of oxidants on the properties of Fe(III) particles and suspensions formed from the oxidation of Fe(II). *Journal American Water Works Association* 2004, Vol. 96, No. 8, pp. 112–124.
14. L. STĘPNIAK, U. KĘPA, E. STAŃCZYK-MAZANEK: The research on the possibility of ultrasound field application in iron removal of water. *Desalination* 2008, Vol. 223, pp. 180–186.
15. B.A. DEMPSEY, R.M. GANHO, C.R. O'MELIA: The coagulation of humic substances by means of aluminum salts. *Journal American Water Works Association* 1984, Vol. 76, pp. 141–150.
16. C. HUANG, H. SHIU: Interactions between alum and organics in coagulation. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1996, Vol. 113, No. 1–2, pp. 155–163.
17. M.R. JEKEL: Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water Research* 1986, Vol. 20, No. 12, pp. 1535–1542.
18. B. LIBECKI, J. DZIEJOWSKI: Optimization of humic acids coagulation with aluminum and iron(III) salts. *Polish Journal of Environmental Studies* 2008, Vol. 17, No. 3, pp. 397–403.
19. B. LIBECKI, J. DZIEJOWSKI: Changes in iron(II) and iron(III) content in solution of humic acids during coagulation by means of monomeric iron(III) salts. *Polish Journal of Environmental Studies* 2010, Vol. 19, No. 5, pp. 1089–1093.
20. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 72, poz. 466.

Krupinska, I., Kowalczyk, W., Szczepaniak, G. Effect of Coexistence Ratio of Organic Substances and Total Iron in Groundwater on its Treatment Efficacy. *Ochrona Srodowiska* 2013, Vol. 35, No. 3, pp. 27–34.

Abstract: Laboratory research was carried out on groundwater containing iron-organic complexes. For this reason oxidation (O_2 and $KMnO_4$) and coagulation (alum and polyaluminium chloride Flokor 1.2A) processes were applied for water treatment. It was concluded that with increase in the coexistence ratio of organic substances and total iron in water ($D=[TOC]/[Fe]$), efficacy of Fe(II) to Fe(III) oxidation with dissolved oxygen decreased, while

the oxidation time was increasing. This rule was not demonstrated for $KMnO_4$ when used as an oxidizing agent. Laboratory tests revealed that the coagulation process markedly increased efficacy of groundwater contaminant removal; the efficacy depended on oxidizing agent and coagulant type and increased with their dose. Additionally, it was shown that for water samples after aeration, varying by the value of the coexistence ratio, an increase in the ratio was accompanied by decrease in the efficacy of contaminant removal in the coagulation process.

Keywords: Water treatment, aeration, oxidation, potassium manganate(VII), iron-organic complex, coagulation.