

INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raporty Serii PRE 53/83

ZASTOSOWANIE KRAJOWYCH DOLOMITÓW  
DO KOAGULACJI SKŁADNIKÓW WÓD

Rozprawa doktorska

Andrzej Maria DZIUBEK

Promotor

Prof. dr hab. inż. Apolinary Leszek KOWAL

słowa kluczowe: dolomit, koagulacja,  
adsorpcja.

WROCŁAW, maj 1983

Panu Profesorowi  
Apolinaremu L. Kowalowi,  
mojemu Wychowawcy i Promotorowi,  
składam serdeczne podziękowania  
za pomoc, opiekę i cenne rady  
podczas realizacji niniejszej pracy.



## ABSTRACT

The ever increasing pollution loads discharged into streams and rivers have contributed to the fact that water intakes also receive polluted surface water. The treatment of such a water requires both complex methods and complex devices to be employed. The objective of this study was to investigate the application of domestic dolomite (after suitable processing) as a coagulant to the treatment of surface waters by coagulation-adsorption, and its efficiency in the removals of turbidity, coloured matter and organics. The optimum parameters for the preparation of the dolomite coagulant were determined on the basis of its thermal dissociation followed by the hydration of components. The parameters for the dissociation of the dolomite components determined in this way yield a product containing active forms of calcium and magnesium oxides which enable a quick and complete hydration of hydroxides.

The coagulation-adsorption process was investigated under static conditions by the jar test method and under dynamic conditions in sludge-blanket clarifiers. The coagulation process was carried out both on model waters with various coloured matter and turbidities, and on samples of natural surface waters. While the effect of colour and turbidity removals was interpreted as coagulation, the effect of removing organic matter (in terms of TOC and COD) was treated as adsorption.

It was found that if coloured matter and turbidity occurred at moderate levels, the optimum dolomite dose depended on initial alkalinity alone. Determined were also empirical relationships among optimum dolomite dose, alkalinity and pH. The optimum pH for dolomite coagulation ranges from 10.2 to 10.7 and is lower than that for lime coagulation with the precipitation of magnesium.

The dolomite coagulation process conducted at the optimum pH range not only yields good decarbonation effects and good flocculation of calcium carbonate particles, but also prevents precipitation of magnesium from water and escape of magnesium hydroxide from the coagulant to water.

The efficiency of organics removal during coagulation-adsorption was measured in terms of TOC and COD reductions at the assumption that the main mechanism governing their removals is adsorption on calcium carbonate and magnesium hydroxide particles. As shown by the experiments, the removal of organics proceeds until a certain value (referred to as non-removable concentration) has been achieved. The values of non-removable concentration for TOC and COD in surface waters amounted to 30 and 20 percent of the initial level, respectively. Considering the plots of TOC and COD removed per unit of coagulant mass as a function of residual concentration, it is obvious that the removal of organic substances complies with the theory of multi-layer adsorption and can, therefore, be described by the equations of adsorption isotherms. Based on the analysis of adsorption equilibrium and taking into account the occurrence of a non-adsorbable fraction of organics in the solution, derived is an equation of the adsorption isotherm such that gives an adequate description of the removal of organics by coagulation in an alkaline medium.

The investigations show that water coagulation with dolomite is an advantageous combination of decarbonation, coagulation and adsorption processes. Single-stage recarbonation of surface water treated in dolomite coagulation-adsorption ensures the water quality required for municipal uses.

## STRESZCZENIE

Z uwagi na konieczność ujmowania coraz bardziej zanieczyszczonych wód powierzchniowych, przeprowadzono badania nad otrzymywaniem koagulantu dolomitowego i jego zastosowaniem do oczyszczania tych wód. W tym celu określono warunki przetwarzania krajowego surowca - dolomitu w aspekcie jego zastosowania do usuwania mętności, barwy i związków organicznych z wody w procesie koagulacji-adsorpcji. Optymalne parametry otrzymywania koagulantu dolomitowego określono w oparciu o wyniki badań termicznej dysocjacji dolomitu oraz hydratacji jego składników po dysocjacji. Ustalono parametry termicznego rozkładu składników dolomitu, pozwalające na otrzymanie produktu zawierającego aktywne formy tlenku wapniowego i magnezowego, zdolne do szybkiej i całkowitej hydratacji do wodorotlenków.

Badania procesu koagulacji-adsorpcji składników wód przeprowadzono w układzie statycznym, metodą testu naczyniowego oraz w układzie dynamicznym w osadniku z warstwą osadu zawieszonego. Do koagulacji stosowano roztwory modelowe o zmiennej barwie i mętności oraz naturalne wody powierzchniowe. Efekt usuwania barwy i mętności wody interpretowano jak koagulację, natomiast usuwanie związków organicznych (ogólny węgiel organiczny, utlenialność) interpretowano jak adsorpcję.

Stwierdzono, że w przypadku gdy barwa i mętność wody są umiarkowane, optymalna dawka koagulantu dolomitowego zależy wyłącznie od zasadowości wody. Podano empiryczne zależności pomiędzy dawką optymalną dolomitu a zasadowością wody oraz pomiędzy pH wody a dawką dolomitu. Wykazano, że zakres optymalnego odczynu koagulacji dolomitem wynosi 10,2-10,7 i jest niższy od odczynu koagulacji wapnem z wytrącaniem magnezu. Koagulacja prowadzona w tym zakresie pH zapewniała skuteczną dekarbonizację wody i dobrą flokulację cząstek węglanu

wapniowego, a także zabezpieczała przed wytrącaniem magnezu z wody oraz przed rozpuszczaniem wodorotlenku magnezowego z koagulantu w oczyszczanej wodzie.

Efektywność usuwania związków organicznych z wody podczas koagulacji-adsorpcji określono w oparciu o zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego i utlenialności zakładając, że decydującym mechanizmem ich usuwania jest adsorpcja na cząstkach węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego. Wykazano, że usuwanie związków organicznych zmierza do pewnych wartości, które określono jako stężenia nieusuwalne. Wartości tych stężeń dla ogólnego węgla organicznego i utlenialności w przypadku wody powierzchniowej stanowiły około 30 i 20 % ich wartości początkowych, odpowiednio. Analizując przebieg zależności usuniętego ogólnego węgla organicznego i utlenialności na jednostkę masy koagulantu dolomitowego w funkcji stężenia pozostałego w roztworze stwierdzono, że usuwanie związków organicznych z wody zachodzi zgodnie z teorią adsorpcji wielowarstwowej i może być opisane równaniami izoterm adsorpcji. W oparciu o analizę równowagi adsorpcyjnej oraz o występowanie w roztworze niesorbowalnej frakcji związków organicznych, wyprowadzono równanie izotermy adsorpcji, które bardzo dobrze opisuje przebieg usuwania związków organicznych z wody podczas koagulacji w środowisku alkalicznym.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że oczyszczanie wody koagulantem dolomitowym w środowisku alkalicznym polega na korzystnym połączeniu procesów dekarbonizacji, koagulacji i adsorpcji jej składników, a rekarbonizacja jednostopniowa dwutlenkiem węgla do pH stanu równowagi gwarantuje stabilność wody i niekorozyjny charakter.

SPIS TRESCI

|                                                                                             | str. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ABSTRACT . . . . .                                                                          | iii  |
| STRESZCZENIE . . . . .                                                                      | v    |
| SPIS RYSUNKÓW . . . . .                                                                     | x    |
| SPIS TABEL . . . . .                                                                        | xiv  |
| 1. WPROWADZENIE . . . . .                                                                   | 1    |
| 2. KOAGULACJA W SYSTEMACH OCZYSZCZANIA<br>I ODNOWY WODY . . . . .                           | 3    |
| 2.1. Charakterystyka procesu koagulacji . . . . .                                           | 3    |
| 2.2. Koagulacja w środowisku alkalicznym . . . . .                                          | 4    |
| 3. ZWIĄZKI WAPNIA I MAGNEZU W SYSTEMACH<br>OCZYSZCZANIA I ODNOWY WODY . . . . .             | 11   |
| 3.1. Oczyszczanie wody . . . . .                                                            | 11   |
| 3.2. Odnowa wody i oczyszczanie ścieków . . . . .                                           | 13   |
| 3.3. Odkwaszanie i dekarbonizacja wody . . . . .                                            | 18   |
| 3.4. Procesy towarzyszące oczyszczaniu wody<br>i ścieków w środowisku alkalicznym . . . . . | 20   |
| 3.4.1. Usuwanie metali . . . . .                                                            | 20   |
| 3.4.2. Dezaktywacja wirusów i bakterii . . . . .                                            | 22   |
| 3.4.3. Obniżanie pH wody . . . . .                                                          | 22   |
| 3.5. Zagospodarowanie osadów pokoagulacyjnych . . . . .                                     | 26   |
| 3.6. Aspekt zdrowotny stosowania związków<br>wapnia i magnezu w oczyszczaniu wody . . . . . | 30   |
| 4. CHARAKTERYSTYKA KRAJOWYCH DOLOMITÓW . . . . .                                            | 32   |
| 4.1. Budowa i występowanie dolomitu . . . . .                                               | 32   |
| 4.2. Podstawy procesów przetwarzania dolomitu . . . . .                                     | 37   |
| 5. CEL I ZAKRES PRACY . . . . .                                                             | 45   |
| 6. METODYKA BADAN . . . . .                                                                 | 46   |

|        |                                                                                     |    |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.1.   | Dekarbonizacja dolomitu . . . . .                                                   | 46 |
| 6.2.   | Hydratacja dolomitu zdekarbonizowanego . . .                                        | 46 |
| 6.3.   | Koagulacja w roztworach modelowych i rzeczywistych w układzie nieprzepływowym . . . | 47 |
| 6.4.   | Koagulacja w wodzie naturalnej w układzie przepływowym . . . . .                    | 48 |
| 7.     | PRZYGOTOWANIE KOAGULANTU DOLOMITOWEGO . . . . .                                     | 50 |
| 7.1.   | Dekarbonizacja dolomitu . . . . .                                                   | 50 |
| 7.1.1. | Dekarbonizacja dolomitu ze złoża Rędziny . . . . .                                  | 50 |
| 7.1.2. | Dekarbonizacja dolomitu ze złoża Stronie Śląskie . . . . .                          | 55 |
| 7.1.3. | Dekarbonizacja dolomitu ze złoża Żelatowa . . . . .                                 | 59 |
| 7.2.   | Podsumowanie wyników badań termicznej dekarbonizacji dolomitu . . . . .             | 62 |
| 7.3.   | Hydratacja dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego . . . . .                         | 63 |
| 7.3.1. | Hydratacja dolomitu ze złoża Rędziny . . . . .                                      | 64 |
| 7.3.2. | Hydratacja dolomitu ze złoża Stronie Śląskie . . . . .                              | 69 |
| 7.3.3. | Hydratacja dolomitu ze złoża Żelatowa . . . . .                                     | 72 |
| 7.4.   | Podsumowanie wyników badań hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego . . . . .         | 75 |
| 7.5.   | Wpływ czasu i soli magnezowych na właściwości koagulantu dolomitowego . . . . .     | 77 |
| 7.5.1. | Wpływ czasu przechowywania koagulantu dolomitowego na usuwanie barwy wody .         | 77 |

|        |                                                                                                                |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.5.2. | Wpływ soli magnezowych na własności koagulantu dolomitowego w usuwaniu barwy wody . . . . .                    | 79  |
| 7.6.   | Podsumowanie wyników badań nad wpływem czasu i soli magnezowych na własności koagulantu dolomitowego . . . . . | 82  |
| 8.     | KOAGULACJA SKŁADNIKÓW WODY . . . . .                                                                           | 84  |
| 8.1.   | Koagulacja w roztworach modelowych . . . . .                                                                   | 84  |
| 8.1.1. | Koagulacja w roztworze modelowym I . . . . .                                                                   | 84  |
| 8.1.2. | Koagulacja w roztworze modelowym II . . . . .                                                                  | 87  |
| 8.1.3. | Koagulacja w roztworze modelowym III. . . . .                                                                  | 89  |
| 8.2.   | Podsumowanie wyników badań koagulacji w roztworach modelowych . . . . .                                        | 92  |
| 8.3.   | Koagulacja w roztworach naturalnych . . . . .                                                                  | 97  |
| 8.3.1. | Koagulacja w układzie nieprzepływowym . . . . .                                                                | 98  |
| 8.3.2. | Koagulacja w układzie przepływowym . . . . .                                                                   | 119 |
| 8.4.   | Podsumowanie wyników badań koagulacji w wodach naturalnych . . . . .                                           | 125 |
| 9.     | ANALIZA KOSZTÓW PROCESU KOAGULACJI SKŁADNIKÓW WODY KOAGULANTEM DOLOMITOWYM . . . . .                           | 131 |
| 10.    | WNIOSKI . . . . .                                                                                              | 133 |
| 11.    | LITERATURA . . . . .                                                                                           | 199 |
|        | WYKAZ ODBIORCÓW . . . . .                                                                                      | 207 |

SPIS RYSUNKÓW

str.

|          |                                                                                                                                                              |    |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Rys. 1.  | Wpływ temperatury na rozpuszczalność magnezu w wodzie o zasadowości $50 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ . . . . .                                           | 7  |
| Rys. 2.  | Wpływ temperatury na stężenie magnezu w wodzie o zawartości ciał rozpuszczonych $200 \text{ g m}^{-3}$ . . . . .                                             | 7  |
| Rys. 3.  | Ilość wapna potrzebna do podniesienia pH do 11,0 jako funkcja zasadowości ścieków . . . . .                                                                  | 15 |
| Rys. 4.  | Wpływ składu ścieków na stopień klarowania w zależności od pH . . . . .                                                                                      | 17 |
| Rys. 5.  | Wpływ pH na przeżywalność wirusa Polio w ściekach biologicznie oczyszczonych koagulowanych wapnem w ilości $500 \text{ g Ca(OH)}_2 \text{ m}^{-3}$ . . . . . | 23 |
| Rys. 6.  | Wpływ pH wody na dezaktywację bakteriofaga T 2. . . . .                                                                                                      | 23 |
| Rys. 7.  | Ogólna postać krzywej charakteryzującej reakcję termicznego rozkładu ciał stałych . . . . .                                                                  | 38 |
| Rys. 8.  | Termiczny rozkład dolomitu . . . . .                                                                                                                         | 40 |
| Rys. 9.  | Charakterystyka CaO w zależności od temperatury dekarbonizacji . . . . .                                                                                     | 41 |
| Rys. 10. | Termogram dolomitu surowego ze złoża Rędziny. . . . .                                                                                                        | 51 |
| Rys. 11. | Kinetyka termicznej dekarbonizacji dolomitu ze złoża Rędziny . . . . .                                                                                       | 53 |
| Rys. 12. | Termogram całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Rędziny . . . . .                                                                                  | 54 |
| Rys. 13. | Termogram dolomitu surowego ze złoża Stronie Śląskie . . . . .                                                                                               | 56 |
| Rys. 14. | Kinetyka termicznej dekarbonizacji dolomitu ze złoża Stronie Śląskie . . . . .                                                                               | 57 |
| Rys. 15. | Termogram całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Stronie Śląskie . . . . .                                                                          | 58 |
| Rys. 16. | Termogram dolomitu surowego ze złoża Żelatowa . . . . .                                                                                                      | 60 |



|          |                                                                                                                                               |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Rys. 17. | Kinetyka termicznej dekarbonizacji dolomitu ze złoża Żelatowa . . . . .                                                                       | 61 |
| Rys. 18. | Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Rędziny na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 1:1 . . . . .         | 65 |
| Rys. 19. | Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Rędziny na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 2:1 . . . . .         | 66 |
| Rys. 20. | Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Rędziny na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 3:1 . . . . .         | 67 |
| Rys. 21. | Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji . . . . .                   | 68 |
| Rys. 22. | Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Stronie Śląskie na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 2:1 . . . . . | 70 |
| Rys. 23. | Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji . . . . .           | 71 |
| Rys. 24. | Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Żelatowa na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 2:1 . . . . .        | 73 |
| Rys. 25. | Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji . . . . .                  | 74 |
| Rys. 26. | Usuwanie barwy wody w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym świeżo przygotowanym i sezonowanym . . . . .                                | 78 |
| Rys. 27. | Przebieg usuwania barwy wody w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 2 % . . . . .           | 80 |
| Rys. 28. | Przebieg usuwania barwy wody w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 5 % . . . . .           | 81 |

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Rys. 29. Koagulacja w roztworze modelowym I . . . . .                                                                                                      | 85  |
| Rys. 30. Odbarwianie roztworu modelowego I<br>w zależności od pH . . . . .                                                                                 | 86  |
| Rys. 31. Koagulacja w roztworze modelowym II . . . . .                                                                                                     | 88  |
| Rys. 32. Koagulacja w roztworze modelowym III . . . . .                                                                                                    | 90  |
| Rys. 33. Klarowanie roztworu modelowego III<br>w zależności od pH . . . . .                                                                                | 91  |
| Rys. 34. Zmiana mętności wody w zależności od pH podczas<br>koagulacji koagulantem dolomitowym (A) . . . . .                                               | 94  |
| Rys. 35. Zmiana mętności wody w zależności od pH podczas<br>koagulacji koagulantem dolomitowym (B) . . . . .                                               | 95  |
| Rys. 36. Porównanie średniego stopnia obniżania stężenia<br>ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji<br>składników wody odrzańskiej . . . . .        | 101 |
| Rys. 37. Porównanie średniego stopnia obniżania<br>utlenialności podczas koagulacji składników<br>wody odrzańskiej . . . . .                               | 102 |
| Rys. 38. Zależność dawki optymalnej koagulantu dolomito-<br>wego od zasadowości wody . . . . .                                                             | 104 |
| Rys. 39. Zależność pH wody od dawki koagulantu dolomitowego                                                                                                | 106 |
| Rys. 40. Obniżanie stężenia ogólnego węgla organicznego<br>podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem<br>dolomitowym (A). . . . .                     | 108 |
| Rys. 41. Obniżanie stężenia ogólnego węgla organicznego<br>podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem<br>dolomitowym (B) . . . . .                    | 109 |
| Rys. 42. Obniżanie utlenialności podczas koagulacji wody<br>odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A) . . . . .                                              | 110 |
| Rys. 43. Obniżanie utlenialności podczas koagulacji wody<br>odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B) . . . . .                                              | 111 |
| Rys. 44. Izoterma adsorpcji dla ogólnego węgla organicz-<br>nego podczas koagulacji składników wody odrzań-<br>skiej koagulantem dolomitowym (A) . . . . . | 120 |

- Rys. 45. Izoterma adsorpcji dla ogólnego węgla  
organicznego podczas koagulacji skład-  
ników wody odrzańskiej koagulantem  
dolomitowym (B) . . . . . 121
- Rys. 46. Izoterma adsorpcji dla utlenialności  
podczas koagulacji składników wody  
odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A) . . . . . 122
- Rys. 47. Izoterma adsorpcji dla utlenialności  
podczas koagulacji składników wody  
odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B) . . . . . 123

SPIS TABEL

|                                                                                                                                    | str. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabela 1. Rozpuszczalność $Mg(OH)_2$ w wodzie<br>w temperaturze 298 K . . . . .                                                    | 5    |
| Tabela 2. Wpływ $MgCl_2$ na ruchliwość elektroforetyczną<br>cząstek $CaCO_3$ przy pH 9,8 . . . . .                                 | 9    |
| Tabela 3. Efektywność usuwania metali w procesie<br>koagulacji . . . . .                                                           | 21   |
| Tabela 4. Wartości pH wody w stanie równowagi ze<br>stałym $CaCO_3$ w zależności od zasadowości wody<br>(wg Stroheckera) . . . . . | 25   |
| Tabela 5. Wartości oporu właściwego wybranych osadów .                                                                             | 28   |
| Tabela 6. Odwadnianie wybranych osadów z procesów<br>oczyszczania wody . . . . .                                                   | 29   |
| Tabela 7. Szereg wapniów - dolomit . . . . .                                                                                       | 33   |
| Tabela 8. Średni skład chemiczny krajowych dolomitów .                                                                             | 35   |
| Tabela 9. Charakterystyka fizyczno-chemiczna dolomitów<br>z trzech poziomów złoża w Żelatowej . . . . .                            | 36   |
| Tabela 10. Średni skład chemiczny dolomitów<br>z poszczególnych złóż . . . . .                                                     | 136  |
| Tabela 11. Średni skład chemiczny zdekarbonizowanych<br>dolomitów z poszczególnych złóż . . . . .                                  | 137  |
| Tabela 12. Dekarbonizacja termiczna dolomitu ze<br>złoża Rędziny . . . . .                                                         | 138  |
| Tabela 13. Dekarbonizacja termiczna dolomitu ze<br>złoża Stronie Śląskie . . . . .                                                 | 140  |
| Tabela 14. Dekarbonizacja termiczna dolomitu ze<br>złoża Żelatowa . . . . .                                                        | 142  |
| Tabela 15. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależ-<br>ności od warunków dekarbonizacji i hydratacji                         | 144  |
| Tabela 16. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależ-<br>ności od warunków dekarbonizacji i hydratacji                         | 145  |
| Tabela 17. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależ-<br>ności od warunków dekarbonizacji i hydratacji                         | 146  |

|            |                                                                                                              |     |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 18. | Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . .               | 147 |
| Tabela 19. | Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . .               | 148 |
| Tabela 20. | Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . .               | 149 |
| Tabela 21. | Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . . . . | 150 |
| Tabela 22. | Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . . . . | 151 |
| Tabela 23. | Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . . . . | 152 |
| Tabela 24. | Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . . . . | 153 |
| Tabela 25. | Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . . . . | 154 |
| Tabela 26. | Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . . . .        | 155 |
| Tabela 27. | Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . .            | 156 |
| Tabela 28. | Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . .            | 157 |
| Tabela 29. | Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . .            | 158 |
| Tabela 30. | Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji . . .            | 159 |
| Tabela 31. | Koagulacja koagulantem dolomitowym świeżo przygotowanym . . . . .                                            | 160 |

|            |                                                                                                  |     |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 32. | Koagulacja koagulantem dolomitowym<br>sezonowanym 10 dób . . . . .                               | 161 |
| Tabela 33. | Koagulacja koagulantem dolomitowym<br>sezonowanym 20 dób . . . . .                               | 162 |
| Tabela 34. | Koagulacja koagulantem dolomitowym<br>sezonowanym 30 dób . . . . .                               | 163 |
| Tabela 35. | Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym<br>chlorkiem magnezowym w ilości 2 % . . . . .   | 164 |
| Tabela 36. | Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym<br>chlorkiem magnezowym w ilości 5 % . . . . .   | 165 |
| Tabela 37. | Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym<br>chlorkiem magnezowym w ilości 10 % . . . . .  | 166 |
| Tabela 38. | Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym<br>siarczanem magnezowym w ilości 2 % . . . . .  | 167 |
| Tabela 39. | Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym<br>siarczanem magnezowym w ilości 5 % . . . . .  | 168 |
| Tabela 40. | Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym<br>siarczanem magnezowym w ilości 10 % . . . . . | 169 |
| Tabela 41. | Koagulacja koagulantem (A) w roztworze modelo-<br>wym I . . . . .                                | 170 |
| Tabela 42. | Koagulacja koagulantem (B) w roztworze<br>modelowym I . . . . .                                  | 171 |
| Tabela 43. | Koagulacja koagulantem (A) w roztworze<br>modelowym II . . . . .                                 | 172 |
| Tabela 44. | Koagulacja koagulantem (B) w roztworze<br>modelowym II . . . . .                                 | 173 |
| Tabela 45. | Koagulacja koagulantem (A) w roztworze<br>modelowym III . . . . .                                | 174 |
| Tabela 46. | Koagulacja koagulantem (B) w roztworze<br>modelowym III . . . . .                                | 175 |
| Tabela 47. | Skład fizyczno-chemiczny wody z rzeki Odry . .                                                   | 176 |
| Tabela 48. | Skład fizyczno-chemiczny wody z rzeki<br>Nysy Kłodzkiej . . . . .                                | 177 |

|            |                                                                                          |     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 49. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>siarczanem glinowym . . . . .                   | 178 |
| Tabela 50. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>siarczanem glinowym . . . . .                   | 179 |
| Tabela 51. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>siarczanem glinowym . . . . .                   | 180 |
| Tabela 52. | Koagulacja składników wody rzeki Odry wapnem .                                           | 181 |
| Tabela 53. | Koagulacja składników wody rzeki Odry wapnem .                                           | 182 |
| Tabela 54. | Koagulacja składników wody rzeki Odry wapnem .                                           | 183 |
| Tabela 55. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>koagulantem dolomitowym (A) . . . . .           | 184 |
| Tabela 56. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>koagulantem dolomitowym (A) . . . . .           | 185 |
| Tabela 57. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>koagulantem dolomitowym (A) . . . . .           | 186 |
| Tabela 58. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>koagulantem dolomitowym (B) . . . . .           | 187 |
| Tabela 59. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>koagulantem dolomitowym (B) . . . . .           | 188 |
| Tabela 60. | Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>koagulantem dolomitowym (B) . . . . .           | 189 |
| Tabela 61. | Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej siarczanem glinowym . . . . .         | 190 |
| Tabela 62. | Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej siarczanem glinowym . . . . .         | 191 |
| Tabela 63. | Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej koagulantem dolomitowym (A) . . . . . | 192 |
| Tabela 64. | Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej koagulantem dolomitowym (A) . . . . . | 193 |
| Tabela 65. | Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej koagulantem dolomitowym (A) . . . . . | 194 |

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 66. Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej wapnem . . . . .                                       | 195 |
| Tabela 67. Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej wapnem . . . . .                                       | 196 |
| Tabela 68. Koagulacja składników wody rzeki Nysy<br>Kłodzkiej wapnem . . . . .                                       | 197 |
| Tabela 69. Koagulacja składników wody rzeki Odry<br>koagulantem dolomitowym (B) w układzie<br>przepływowym . . . . . | 198 |



## 1. WPROWADZENIE

Zasoby wód powierzchniowych są w Polsce podstawowym źródłem wody dla zaopatrzenia przemysłu i gospodarki komunalnej. Sumaryczne zapotrzebowanie wody pokrywane jest obecnie prawie w 80 % z ujęć wód powierzchniowych i wartość ta wykazuje tendencję wzrostową. Największym konsumentem wody jest przemysł, który zużywa ponad 10 mld m<sup>3</sup> wody w ciągu roku. Gospodarka komunalna i rolnictwo zużywają po około 3 mld m<sup>3</sup> wody rocznie. Przewiduje się, że pobór wód powierzchniowych w roku 1990 będzie równy całkowitemu odpływowi rzek w roku suchym [1].

Stale rosnące zapotrzebowanie na wodę, zwłaszcza na cele przemysłowe, prowadzi równocześnie do coraz większej degradacji naturalnego środowiska wodnego. Odprowadzanie ścieków nie oczyszczonych, bądź oczyszczanych w stopniu niewystarczającym, powoduje ciągły wzrost zanieczyszczenia wód powierzchniowych w kraju. Już przed 10 laty tylko 17 % wód polskich kwalifikowało się do I klasy czystości, natomiast 30 % nie odpowiadało żadnym normom [2]. Obecnie problem zanieczyszczania wód powierzchniowych ściekami jest szczególnie aktualny w rejonach silnie uprzemysłowionych, które są jednocześnie największym odbiorcą wody czystej.

Malejące zasoby wód powierzchniowych I klasy czystości powodują konieczność ujmowania wód zanieczyszczonych i stosowania w ich oczyszczaniu coraz bardziej skomplikowanych technologii i urządzeń oraz jednocześnie wymuszają potrzebę wysokoefektywnego oczyszczania ścieków i odnowy wody.

Do podstawowych metod oczyszczania stosowanych zarówno w technologii wody i ścieków jak i w odnowie wody należy oczysz-

czanie chemiczne. Najbardziej rozpowszechnionymi reagentami w chemicznym oczyszczaniu wody i ścieków są hydrolizujące sole glinu i żelaza oraz wapno.

Podstawowym koagulantem, stosowanym do odbarwiania i klarowania wody jest w naszym kraju siarczan glinowy. Wobec konieczności ograniczenia importu półproduktów do jego wytwarzania, istnieje potrzeba poszukiwania innych, równie skutecznych reagentów. Pewne możliwości urzeczywistnienia tych zamiarów może dać wykorzystanie krajowych dolomitów jako koagulantów, służących do oczyszczania wód i ścieków w środowisku alkalicznym.

## 2. KOAGULACJA W SYSTEMACH OCZYSZCZANIA I ODNOWY WODY

### 2.1. Charakterystyka procesu koagulacji.

Koagulacja należy do najskuteczniejszych procesów technologicznych stosowanych w oczyszczaniu i odnowie wody. W procesie koagulacji oprócz sklarowania i odbarwienia wody uzyskuje się również częściowe usunięcie związków organicznych, natomiast w odnowie wody - także związków biogenych. Podstawowym celem koagulacji jest usunięcie domieszek wywołujących mętność i barwę wody.

Mętność wód powierzchniowych wywołana jest głównie obecnością cząstek mineralnych (gliny, iły), które mają charakter hydrofobowy. Cząstki te mogą mieć zdolność do bardzo wolnej sedymentacji w wodzie lub też pozostają z wodą w układzie koloidalnym, o stabilności zależnej od ładunku elektrycznego na granicy faz. Koloidy glinokrzemianowe nadające wodzie mętność mają ładunek ujemny pochodzący od anionów kwasu glinokrzemowego. Obserwowano wzrost ujemnego ładunku tych cząstek wraz ze wzrostem pH wody, na skutek wzrostu stopnia dysocjacji kwasu glinokrzemowego [3].

Barwa wód spowodowana jest substancjami o charakterze hydrofilowych cząstek koloidalnych, podobnych w swej budowie do związków humusowych obecnych w glebie [4,5]. W wodach powierzchniowych główną frakcję związków humusowych stanowią kwasy fulwowe a ponadto kwasy huminowe i hymatomelanowe. Substancje te są przedstawicielami koloidów cząsteczkowych obdarzonych ujemnym ładunkiem elektrycznym pochodzącym od zdysocjowanych grup funkcyjnych, zależnych od pH wody [6,7].

Koagulacja, rozumiana jako zmniejszenie stopnia dyspersji

układu koloidalnego, polega na łączeniu się cząstek koloidalnych w większe agregaty, zdolne do sedymentacji pod wpływem sił ciężkości. Proces destabilizacji układu koloidalnego, a następnie flokulacji, może być interpretowany według dwóch teorii [8]:

- teorii fizycznej, zgodnie z którą agregacja cząstek następuje na skutek obniżania energii odpychania warstw podwójnych cząstek koloidalnych,
- teorii chemicznej, zgodnie z którą agregacja cząstek polega na tworzeniu struktur, w których cząstki połączone są wiązaniami chemicznymi.

Koagulację wywołaną siłami mechanicznymi określa się jako ortokinetyczną, w odróżnieniu od wywołanej ruchami Browna koagulacji perikinetycznej [9]. W systemach oczyszczania wody podstawową rolę odgrywa koagulacja ortokinetyczna, której przebieg i efektywność zależą od energii włożonej w proces mieszania (flokulacji). Istotnym parametrem charakteryzującym koagulację i flokulację jest gradient prędkości będący miarą energii rozproszanej w objętości cieczy. Wartość gradientu prędkości ruchu cieczy powinna zapewnić odpowiednią ilość kolizji pomiędzy cząstkami, a jednocześnie zabezpieczyć przed niszczeniem struktury już uformowanych kłaczków. Według Kowala [10] najlepsze warunki flokulacji uzyskuje się przy zachowaniu gradientu prędkości ruchu cieczy w granicach  $25-65 \text{ s}^{-1}$ .

## 2.2. Koagulacja w środowisku alkalicznym.

Idea procesu koagulacji w środowisku alkalicznym polega na wykorzystaniu koagulacyjnych i sorpcyjnych właściwości wodorotlenku magnezowego wytrącanego w wodzie w postaci galaretowatego osadu. Wodorotlenek magnezowy może być wytrącany z soli

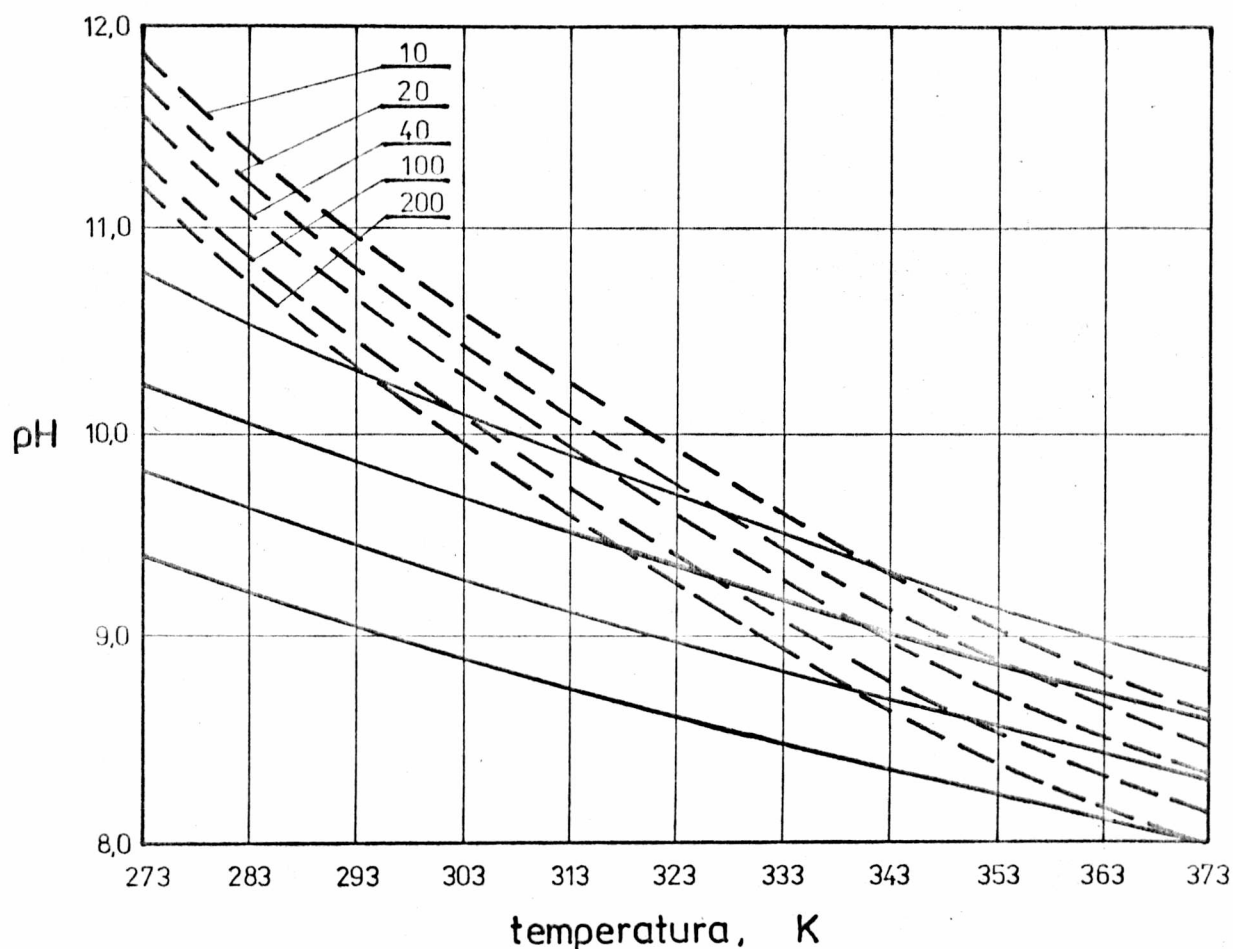
Tabela 1. Rozpuszczalność  $\text{Mg(OH)}_2$  w wodzie w temperaturze 298 K [13].

| pH    | R o z p u s z c z a l n o ść |                     |                                  |                      |
|-------|------------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
|       | $\text{kmol m}^{-3}$         | $\text{kg m}^{-3}$  | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Mg m}^{-3}$ |
| 10,56 | $1,8 \cdot 10^{-4}$          | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 18,4                             | 4,4                  |
| 10,70 | $1,0 \cdot 10^{-4}$          | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | 10,0                             | 2,4                  |
| 10,80 | $6,3 \cdot 10^{-5}$          | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | 6,3                              | 1,5                  |
| 10,90 | $4,0 \cdot 10^{-5}$          | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 4,0                              | 1,0                  |
| 11,00 | $2,5 \cdot 10^{-5}$          | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 2,5                              | 0,6                  |
| 11,10 | $1,6 \cdot 10^{-5}$          | $9,1 \cdot 10^{-4}$ | 1,6                              | 0,4                  |
| 11,20 | $2,8 \cdot 10^{-6}$          | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,3                              | 0,07                 |

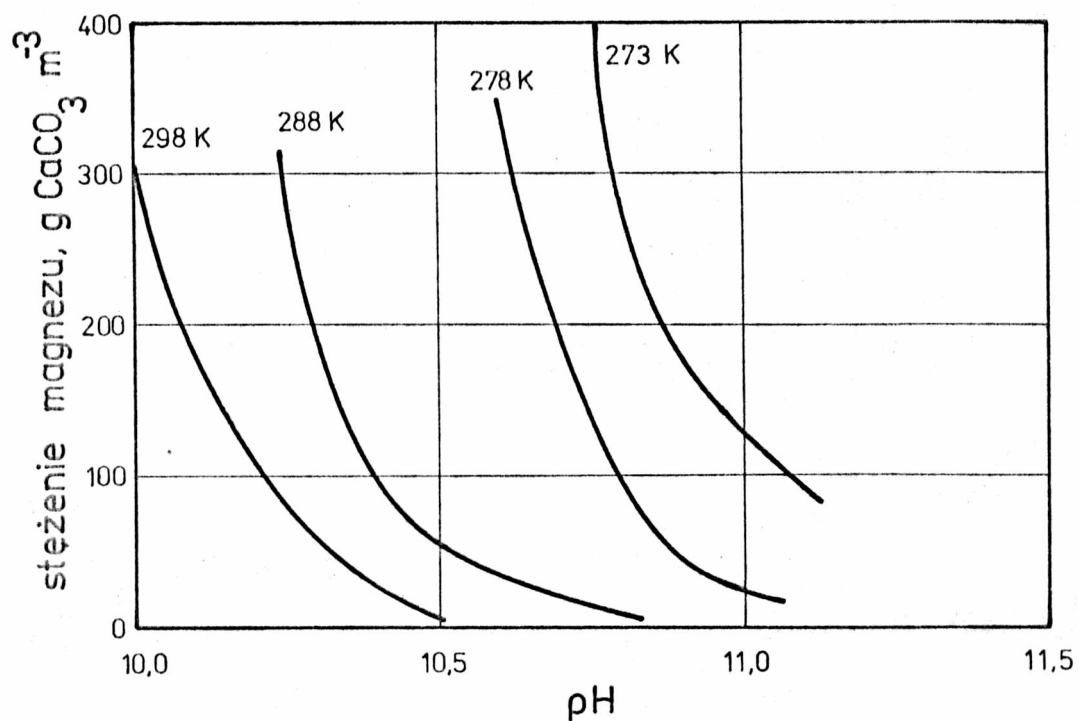
magnezowych naturalnie obecnych w wodzie lub też specjalnie do wody dodanych. Do alkalizacji wody służy zazwyczaj wapno stosowane najczęściej w postaci mleka wapiennego. Wapno oprócz własności alkalizujących może spełniać także rolę koagulantu w stosunku do koloidów o charakterze mineralnym [11].

Wodorotlenek magnezowy wytrąca się na skutek alkalizacji wody zawierającej jony  $Mg^{2+}$  w postaci trudno rozpuszczalnych kłaczków o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej. Optymalne pH wody dla wytrącenia  $Mg(OH)_2$  zależy od stężenia jonów  $Mg^{2+}$  w roztworze w stanie równowagi, temperatury wody oraz jej ogólnego zasolenia. Dla uzyskania szybkiego wytrącania  $Mg(OH)_2$  konieczna jest obecność nadmiaru jonów  $OH^-$  powodujących wzrost optymalnego pH o około 0,6-0,8 [12]. Znaczące wytrącanie  $Mg(OH)_2$  następuje powyżej pH 10,5 i wraz ze wzrostem pH maleje jego rozpuszczalność (tabela 1). Rozpuszczalność magnezu maleje także wraz ze wzrostem temperatury wody, co obrazują odpowiednie krzywe na rysunkach 1 i 2.

Alkalizacja wody wapnem składa się zasadniczo z dwóch etapów. W pierwszym etapie do pH około 10,4 ma miejsce przede wszystkim wiązanie dwutlenku węgla wolnego i związanego w postaci wodorowęglanów, czyli tzw. dekarbonizacja wody. Wielkość dawki wapna zależy od kwasowości ogólnej i zasolenia wody a głównym produktem tego etapu jest drobnokrystaliczny osad węglanu wapniowego. Dalsze dodawanie wapna, w drugim etapie alkalizacji wody, prowadzi na skutek wzrostu stężenia jonów  $OH^-$  w wodzie do podniesienia pH powyżej wartości 10,5. W etapie tym zachodzi szybkie wytrącanie  $Mg(OH)_2$  w postaci galaretowatego osadu, w ilości zależnej od stężenia jonów  $Mg^{2+}$  w wodzie oraz jej temperatury. Całkowite wytrącanie jonów  $Mg^{2+}$  w postaci osadu



Rys. 1. Wpływ temperatury na rozpuszczalność magnezu w wodzie o zasadowości  $50 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ . Linie przerywane odpowiadają rozpuszczalności magnezu (w  $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ ), natomiast linie ciągłe - zmianom pH [14].



Rys. 2. Wpływ temperatury na stężenie magnezu w wodzie o zawartości ciał rozpuszczonych  $200 \text{ g m}^{-3}$  [14].

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  następuje praktycznie w przedziale pH 11,2-11,5 [15].

Warunkiem prawidłowego przebiegu procesu koagulacji jest, aby znak ładunku cząstek koloidalnych wytworzonych przez dodanie do wody koagulantu, był przeciwny do znaku ładunku cząstek koloidalnych obecnych w wodzie. Ponieważ koloidy nadające wodzie mętność i barwę charakteryzują się ujemnym ładunkiem elektrycznym, dlatego też w procesie koagulacji dąży się do wytworzenia w wodzie koloidów o ładunku dodatnim.

W procesie koagulacji w środowisku alkalicznym zachodzi głównie wytrącanie cząstek węglanu wapniowego oraz wodorotlenku magnezowego. Cząstki węglanu wapniowego, wytrącanego w wodzie o wysokiej zasadowości za pomocą wapna, mają ujemny ładunek w przedziale pH 9,0-11,0. Zjawisko to ma inny charakter, gdy obok  $\text{CaCO}_3$  obecne są w wodzie jony  $\text{Mg}^{2+}$ , wytrącane w postaci  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Black wykazał, że silnie hydrofilowe cząstki  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wytrącane w przedziale pH 10,2-11,0 charakteryzują się dodatnim ładunkiem elektrycznym [16]. Podczas pomiarów ruchliwości elektroforetycznej stwierdził on obecność cząstek  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o obydwu znakach, przy czym ilość cząstek o ładunku ujemnym malała wraz ze wzrostem pH wody. Black wykazał także, że znak ładunku elektrycznego cząstek  $\text{CaCO}_3$  zależy od stężenia jonów  $\text{Mg}^{2+}$  w wodzie. Ujemnie naładowane cząstki  $\text{CaCO}_3$  obecne są przy pH około 9,0. Teoretycznie pierwsze dodatnio naładowane cząstki  $\text{CaCO}_3$  mogą się pojawić przy pH 10,4. W przypadkach dużego stężenia jonów magnezowych w wodzie stwierdzono doświadczalnie obecność tych cząstek już przy pH 9,7-9,9. Dodatni ładunek cząstek  $\text{CaCO}_3$  wskazuje na adsorpcję jonów magnezowych na powierzchni tych cząstek przy pH niższym niż potrzebne do wytrącenia  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Wraz ze wzrostem pH do wartości większych niż 10,5, w których następuje wytrącanie wodorotlenku magnezowego, praktycznie wszystkie cząstki  $\text{CaCO}_3$  mają ładunek



dodatni na skutek adsorpcji na powierzchni  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [16]. Wzrasta też dodatni ładunek  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wytrącającego się w obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$ , co jest spowodowane prawdopodobnie adsorpcją tych jonów na kłaczkach wodorotlenku magnezowego. Maksymalny dodatni ładunek  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  występował przy pH około 10,9, natomiast powyżej pH 11,0 obserwowano obniżanie się dodatniego ładunku cząstek  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , spowodowane prawdopodobnie zawieszaniem się nadmiaru jonów wapniowych na warstwie podwójnej oraz adsorpcji jonów  $\text{OH}^-$ . Do podobnych wniosków doszli inni autorzy wykazując, że potencjał elektrokinetyczny cząstek  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  przy pH 10,9 wynosi +11,3 mV. Nie stwierdzili oni obecności cząstek  $\text{CaCO}_3$  o dodatnim ładunku, co mogło być spowodowane nieznacznym stężeniem jonów  $\text{Mg}^{2+}$  w wodzie [1].

W celu określenia wpływu jonów magnezowych na zmianę ruchliwości elektroforetycznej wytrąconych cząstek węglanu wapniowego, Black przeprowadził badania, których wyniki zawarte są w tabeli 2. Z badań tych wynika, że przy dawce  $80 \text{ g MgCl}_2 \text{ m}^{-3}$  potencjał elektrokinetyczny cząstek  $\text{CaCO}_3$  był równy zeru.

Tabela 2. Wpływ  $\text{MgCl}_2$  na ruchliwość elektroforetyczną cząstek  $\text{CaCO}_3$  przy pH 9,8 [16].

| Dawka $\text{MgCl}_2$<br>$\text{g m}^{-3}$ | Ruchliwość elektroforetyczna $\text{CaCO}_3$<br>$\mu \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 0                                          | -0,90                                                                                  |
| 50                                         | -0,73                                                                                  |
| 100                                        | +0,97                                                                                  |
| 200                                        | +1,10                                                                                  |
| 250                                        | +1,20                                                                                  |

Powyżej ilości jonów magnezowych odpowiadających tej dawce, cząstki  $\text{CaCO}_3$  zaczynały wykazywać dodatni znak ładunku elektrycznego. Stężenie jonów  $\text{Mg}^{2+}$  potrzebne do zmiany znaku ładunku z ujemnego na dodatni zależało od wielkości cząstek  $\text{CaCO}_3$ . Badania te potwierdziły fakt, że obniżenie wartości ujemnego potencjału elektrokinetycznego cząstek  $\text{CaCO}_3$ , a także zmiana jego znaku na przeciwny, może być wywołana adsorpcją jonów magnezowych na węglanie wapniowym. Wynika stąd, że nie tylko wytrącane w procesie koagulacji w środowisku alkalicznym cząstki koloidalne wodorotlenku magnezowego, ale także krystaliczne cząstki węglanu wapniowego (w zakresie pH 10,2-11,0) mogą mieć dodatni, czyli przeciwny, ładunek elektryczny do znaku ładunku koloidów wywołujących barwę i mętność wody. Wzajemna kompensacja ładunków tych cząstek umożliwia koagulacja koloidów oraz ich aglomerację w duże, łatwo sedymentujące kłaczkę. Ponadto w procesie tym zachodzi adsorpcja związków organicznych, głównie na osadzie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , co poprawia końcowy efekt oczyszczania.

Właściwości adsorpcyjne  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zależą od stopnia rozwinięcia jego powierzchni właściwej a co za tym idzie, od sposobu jego otrzymywania. Bogate energetycznie formy  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o dużej powierzchni adsorpcyjnej otrzymać można przez wytrącenie zasadami z roztworu soli magnezowych lub przez uwodnienie aktywnego tlenku magnezowego [18]. Wodorotlenek magnezowy otrzymany metodami strąceniowymi ulega starzeniu, przechodząc w formy ubogie energetycznie. Zjawisko to ma miejsce głównie w roztworach o dużym stężeniu jonów  $\text{Mg}^{2+}$ .

### 3. ZWIĄZKI WAPNIA I MAGNEZU W WYSTĘPACH OCZYSZCZANIA I ODNOWY WODY

#### 3.1. Oczyszczanie wody.

Pierwsze doniesienia literaturowe o zastosowaniu związków wapnia i magnezu do oczyszczania wody pochodzą z końca lat dwudziestych naszego stulecia [19]. W badaniach tych zaobserwowano wpływ wielkości dawki wapna na skuteczność klarowania wody rzecznej. Zjawisko to przypisywano właściwościom wodorotlenku magnezowego wytrącanego z obecnych w wodzie soli magnezowych. Dla wzbogacania wody w jony magnezowe stosowano jako koagulant chlorek magnezowy.

Kompleksowe badania oczyszczania wody z użyciem węglanu magnezowego i wapna przeprowadzili Black i Thompson w latach 1970-1975. Black określił koagulację składników roztworów wodnych z użyciem  $Mg(OH)_2$  jako rewolucyjną technologię, którą można zastosować do oczyszczania wszystkich typów wód: powierzchniowych i podziemnych, twardych i miękkich [20].

Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że węglan magnezowy strącony wapnem do  $Mg(OH)_2$  jest tak samo efektywnym koagulantem jak siarczan glinowy, jeśli chodzi o usuwanie mętności i barwy wód powierzchniowych. Kłaczki osadu pokoagulacyjnego były w tym procesie większe i cięższe oraz łatwiej sedymentujące niż kłaczki powstałe z hydrolizy siarczanu glinowego. Ze 100 g koagulantu otrzymać można 42 g  $Mg(OH)_2$  w przypadku  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , w porównaniu do 26 g  $Al(OH)_3$  w przypadku  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  [20].

Optymalną dawkę węglanu magnezowego w g  $MgCO_3 \cdot 3H_2O \cdot m^{-3}$  (określoną dla 17 różnych wód naturalnych) opisano następującą

zależnością, uwzględniającą skład fizyczno-chemiczny badanych wód [19]:

$$D_{\text{opt}} = 8,33 + 0,3 \text{ (mętności)} + 0,46 \text{ (barwy)} - 0,03 \text{ (zasad.og.)} \\ + 0,14 \text{ (tw. og.)},$$

w której mętność i barwa wyrażone są w  $\text{g m}^{-3}$ , natomiast zasadowość ogólna i twardość ogólna w  $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Nieznaczne zmiany charakteru zawiesin obecnych w wodzie, jak również poziomu mętności i barwy nie miały istotnego wpływu na optymalną dawkę koagulantu.

Ważną zaletą koagulacji wapnem z użyciem soli magnezowych jest możliwość odzysku koagulantu z osadów pokoagulacyjnych. Black i Thompson wykazali, że osad taki może być saturowany dwutlenkiem węgla dla selektywnego rozpuszczenia  $\text{Mg(OH)}_2$  i następnie odwodniony na filtrach próżniowych. Filtrat zawierający wodorowęglan magnezowy może być recyrkulowany do punktu dawkowania chemikaliów, natomiast odwodniony osad zawierający głównie  $\text{CaCO}_3$  może być stosowany do wypełniania terenu. W dużych zakładach osad po rozpuszczeniu  $\text{Mg(OH)}_2$  można poddać flotacji celem oddzielenia cząstek tworzących mętność, a następnie filtrować i rekalcynować, otrzymując w ten sposób wapno o wysokiej jakości [21,22].

Badania nad sedymentacją i filtracją osadów zawierających głównie  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Mg(OH)}_2$  wykazały, że opór właściwy tych osadów mieści się w zakresie  $4,38 \cdot 10^{10} - 41,9 \cdot 10^{10} \text{ m kg}^{-1}$  [23]. Właściwości tych osadów, a głównie krystalicznego węglanu wapniowego, wskazują na ich dużą podatność na mechaniczne odwadnianie [24,25].

Pozytywne wyniki oczyszczania wody w środowisku alkalicznym z użyciem soli magnezowych uzyskano także w badaniach krajowych.

Zastosowanie chlorku magnezowego do koagulacji domieszek wody wiślanej przy  $\text{pH} \geq 10,6$  zapewniło wymagany stopień obniżenia mętności i barwy wody [26].

Badania autora wykazały istotny wpływ wytrącanego w procesie koagulacji wapnem wodorotlenku magnezowego na efektywność klarowania wody odrzańskiej [27]. Dobre klarowanie wody przy  $\text{pH} > 10,5$  korespondowało z wytrącaniem jonów  $\text{Mg}^{2+}$  obecnych w wodzie. Zjawisko to potwierdza tezę, że cząstki  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mogą adsorbować na swej powierzchni cząstki  $\text{CaCO}_3$  poprawiając znacznie sedymentację węglanu wapniowego. Pozytywne rezultaty uzyskano również w badaniach nadzastosowaniem związków wapnia i magnezu obecnych w dolomicie, do koagulacji niektórych składników wód powierzchniowych [28,29].

Wapno było także bardzo efektywnym koagulantem w oczyszczaniu wód dołowych z kopalń odkrywkowych węgla brunatnego. Główne zanieczyszczenie tych wód stanowią koloidy powodujące bardzo wysoką mętność wody, dochodzącą do  $300-500 \text{ g m}^{-3}$ . Zastosowanie wapna w ilości  $200-250 \text{ g CaO m}^{-3}$  zapewniło całkowite sklarowanie wody [30].

Właściwości wodorotlenku magnezowego mogą być również wykorzystane do defluoryzacji, a także odkrzemiania wody, najlepiej w układzie filtracji przez warstwę zawieszonego osadu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [12].

### 3.2. Odnowa wody i oczyszczanie ścieków.

Do podstawowych celów procesu koagulacji w odnowie wody należy usunięcie związków fosforu oraz obniżenie stężenia związków organicznych obecnych w ściekach. Do najczęściej stosowanych koagulantów w tym procesie należy wapno, które ponadto umożliwia

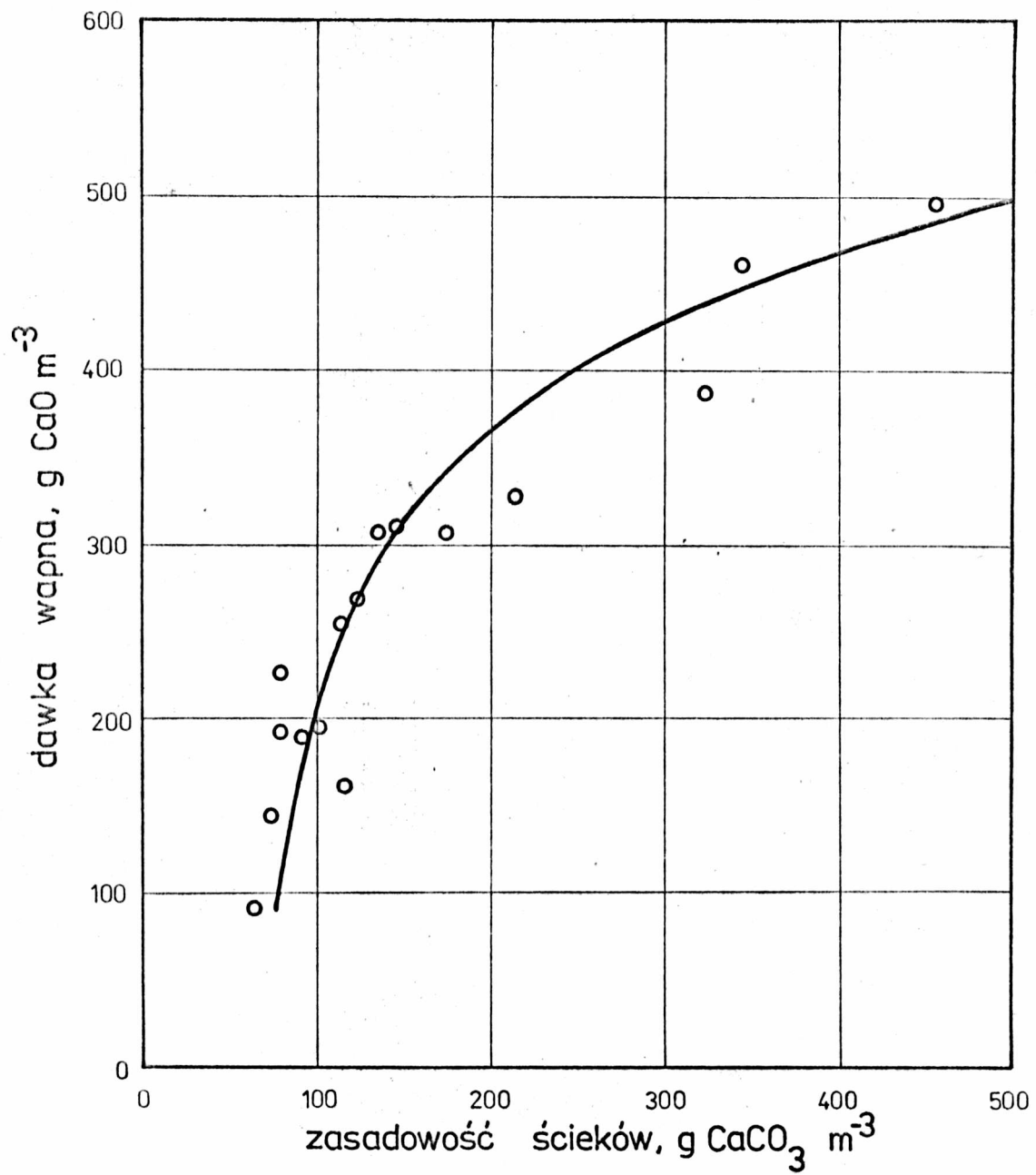
usunięcie amoniaku ze ścieków.

Badaniem mechanizmu i efektywności usuwania fosforanów ze ścieków w procesie koagulacji wapnem zajmowało się wielu autorów [31-39].

Uważa się, że ortofosforany obecne w ściekach, na skutek reakcji z wodorotlenkiem wapniowym wytrącają się w postaci amorficznego fosforanu trójwapniowego. Polifosforany, które stanowią około 10-30 % fosforu ogólnego usuwane są w tym procesie częściowo przez strącanie, ale także przez adsorpcję na wytrąconym fosforanie trójwapniowym [31]. Wytrącanie znacznej większości fosforanów następuje przy pH 9,5-10,0 [38], lecz najwyższy stopień usunięcia fosforanów osiągany jest dopiero przy pH 11,0-11,5 [33]. Dawka wapna potrzebna do uzyskania odpowiedniego pH zależy od zasadowości ścieków [24], co pokazano na rysunku 3.

Wzrost stopnia usuwania fosforanów przy  $\text{pH} > 11,0$  wynika z koagulacyjnych i sorpcyjnych właściwości wytrącanego  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  w stosunku do związków fosforu obecnych w ściekach [33].

Do podobnych wniosków doprowadziły badania autora nad wpływem wodorotlenku magnezowego na usuwanie niektórych składników ścieków biologicznie oczyszczonych. Wykazano, że dodatek  $80 \text{ g m}^{-3}$  osadu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  do ścieków alkalizowanych wapnem do pH 10,0 umożliwia wzrost stopnia usuwania fosforanów o 42 % oraz ogólnego węgla organicznego o 24 %, przy czym stężenie jonów magnezowych w ściekach nie uległo zmianie [35]. Koagulacja wapnem ścieków biologicznie oczyszczonych w ilości  $200 \text{ g CaO m}^{-3}$  powodowała oprócz usunięcia fosforanów także obniżenie stężenia związków organicznych wyrażonych jako ekstrakt chloroformowy z węgla (CCE) o około 60 % oraz jako ekstrakt alkoholowy z węgla (CAE) o około 35 % [40].



Rys. 3. Ilość wapna potrzebna do podniesienia pH do 11,0 jako funkcja zasadowości ścieków [24].



Właściwości wodorotlenku magnezowego wykorzystano także do flokulacji glonów w stawach stabilizacyjnych. Wykazano, że całkowita flokulacja i sedimentacja glonów następuje po wytrąceniu magnezu (dodanego jako  $MgCl_2$ ) wapnem przy pH 10,8. Dawka magnezu nie zależała od stężenia glonów w zawieszynie, natomiast była zależna od ich gatunków. I tak dla glonów *Scenedesmus* dawka magnezu wynosiła  $6 \text{ g m}^{-3}$ , dla glonów *Chlorella*  $8 \text{ g m}^{-3}$ , natomiast dla mieszaniny tych dwóch gatunków  $14-17 \text{ g m}^{-3}$  [17]. Można wnosić, że głównym czynnikiem w procesie flokulacji glonów są dodatnio naładowane cząstki wodorotlenku magnezowego, które powodują neutralizację ujemnych ładunków komórek glonów.

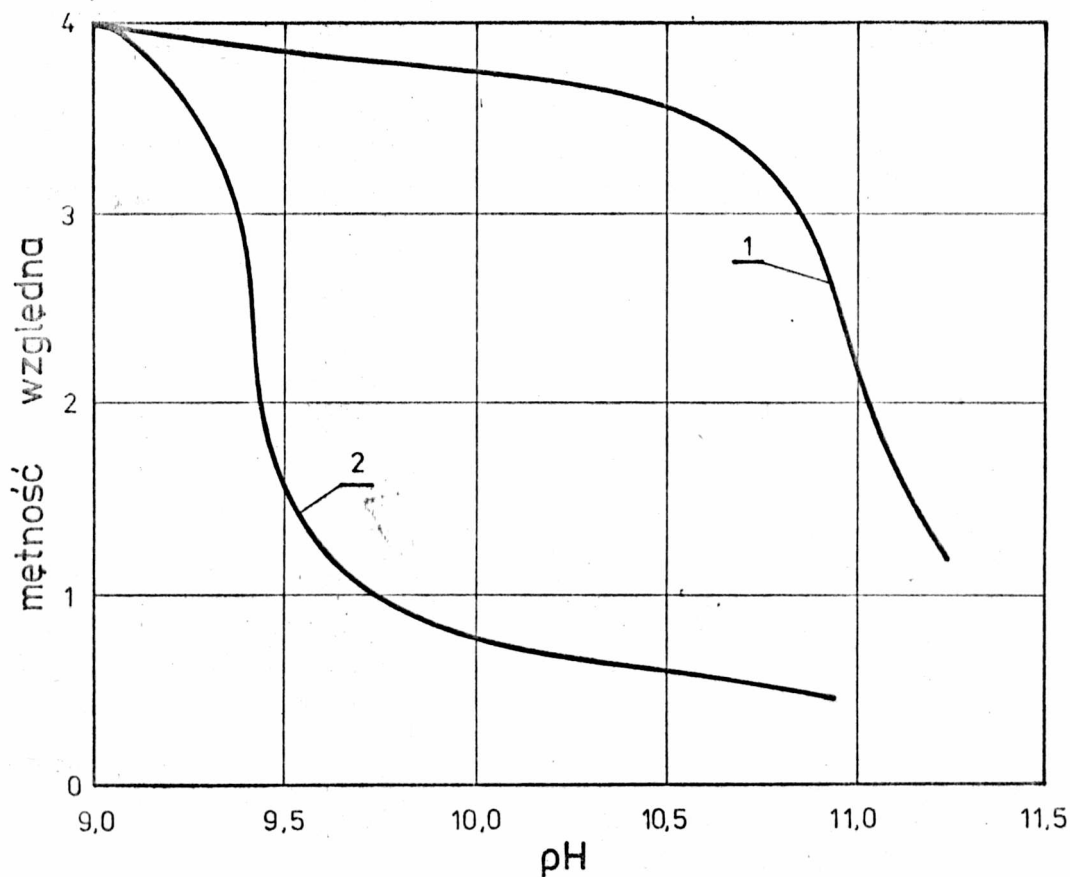
Właściwości wodorotlenku magnezowego wytrącanego w środowisku alkalicznym są często wykorzystywane również w technologii oczyszczania surowych ścieków miejskich i przemysłowych.

Rebhun przeprowadził badania chemicznego oczyszczania surowych ścieków miejskich z zastosowaniem wapna jako koagulantu [41]. W swoich najnowszych pracach wskazał na rolę wodorotlenku magnezowego wytrącanego w procesie koagulacji wapnem na stopień klarowania ścieków surowych oraz na efektywność usuwania związków organicznych obecnych w ściekach. W przypadku ścieków surowych zawierających  $87 \text{ g Mg m}^{-3}$  koagulowanych wapnem Rebhun uzyskał obniżenie stężenia ogólnego węgla organicznego z około 150 do około  $60 \text{ g m}^{-3}$  [42].

Również badania innych autorów wykazały zależność pomiędzy stopniem klarowania ścieków a ilością  $CaCO_3$  i  $Mg(OH)_2$  wytrącanych w procesie koagulacji wapnem. Dobre klarowanie ścieków o wysokiej twardości i zasadowości otrzymano już przy pH 9,5, co można tłumaczyć wystarczająco dużą gęstością cząstek  $CaCO_3$ . Klarowanie ścieków o niskiej twardości i zasadowości przebiegało dopiero przy  $pH > 11,0$ , co tłumaczy się flokulującym wpływem  $Mg(OH)_2$  [43]. Zaobserwowano także wpływ ortofosforanów na popra-



wę stopnia klarowania ścieków, co zilustrowano na rysunku 4.



Rys. 4. Wpływ składu ścieków na stopień klarowania w zależności od pH. 1 - ścieki o niskiej zasadowości i twardości oraz średniej zawartości ortofosforanów; 2 - ścieki o wysokiej zasadowości i twardości oraz średniej zawartości ortofosforanów lub umiarkowanej zasadowości i twardości lecz o wysokiej zawartości ortofosforanów [43].

W oczyszczaniu ścieków przemysłowych wapno znalazło szerokie zastosowanie, zwłaszcza do neutralizacji ścieków kwaśnych z różnych gałęzi przemysłu [44]. Obok wapna do zobojętniania ścieków kwaśnych można stosować także złoża magnezytowe, które w przeciwieństwie do niego dają mniej osadów. Zużycie tlenu

magnezowego zależy głównie od stężenia kwasów w ściekach [45].

Dodatkowym efektem koagulacji ścieków wapnem oraz neutralizacji ścieków kwaśnych za pomocą wapna lub magnezytu jest całkowite lub częściowe usunięcie z nich metali ciężkich. Koagulacja surowych ścieków miejskich wapnem w ilości około  $400 \text{ g CaO m}^{-3}$  powodowała usunięcie chromu i miedzi w 100 %, żelaza w 97 % i cynku w 94 % [31]. Neutralizacja ścieków kwaśnych wapnem do pH 8,5 zapewniała jednocześnie znaczny stopień usuwania jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , przy czym stężenia jonów  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  były jeszcze nadal wysokie, w granicach  $5\text{--}10 \text{ g m}^{-3}$  [45].

Siarczan magnezowy strącany do  $\text{Mg(OH)}_2$  za pomocą wapna znalazł zastosowanie do oczyszczania silnie stężonych ścieków barwnych z przemysłu celulozowo-papierniczego. Do koagulacji ścieków o barwie  $16 \text{ kg Pt m}^{-3}$  wymagana dawka wapna, zapewniająca 90 % obniżenie barwy wynosiła  $20 \text{ kg CaO m}^{-3}$ . Dodatek jonów magnezowych w ilości  $300 \text{ g Mg m}^{-3}$  w postaci  $\text{MgSO}_4$  powodował dziesięciokrotne obniżenie dawki wapna [46]. Siarczan magnezowy znalazł także zastosowanie do oczyszczania ścieków z zawartością emulsji. Niewielkie dawki  $\text{MgSO}_4$  pozwalały na destabilizację emulsji i wydzielenie frakcji olejowej [47].

Właściwości chlorku magnezowego w środowisku silnie alkalicznym wykorzystywane są na szeroką skalę do oczyszczania ścieków o wysokiej barwie z przemysłu włókienniczego [48] oraz do oczyszczania ścieków powstających w procesie polimeryzacji styrolu [49].

### 3.3. Odkwaszanie i dekarbonizacja wody.

Zastosowanie wapna w odkwaszaniu wody sprowadza się do wiązania nadmiaru agresywnego dwutlenku węgla obecnego w wo-

dach podziemnych a także w wodach powierzchniowych, koagulowanych hydrolizującymi solami glinu lub żelaza [10,50]. Podczas procesu odkwaszania, wapno dodane do wody wiąże dwutlenek węgla do wodorowęglanu wapniowego. Metoda odkwaszania wody wapnem znalazła zastosowanie głównie w dużych zakładach wodociągowych. W małych zakładach można stosować do odkwaszania wód podziemnych złoża filtracyjne z masy dofiltr (dolomit częściowo zdekarbonizowany) lub grysiku marmurowego [51]. Autor przeprowadził badania nad zastosowaniem dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego do korekty pH wody powierzchniowej po koagulacji siarczaniem glinowym. Wykazano, że dolomit rozłożony na tlenki wapnia i magnezu a następnie uwodniony, był efektywnym środkiem do wiązania agresywnego dwutlenku węgla w wodzie a jednocześnie wpływał na wzrost stopnia usuwania barwy i związków organicznych z wody, co można przypisać właściwościom  $Mg(OH)_2$  [52].

Wapno obok odkwaszania odgrywa istotną rolę w procesach dekarbonizacji wody. Dekarbonizacja za pomocą wapna polega na obniżeniu twardości węglanowej wody przez wytrącenie twardości wapniowej w postaci osadu węglanu wapniowego. Efektywność przebiegu tego procesu zależy w znacznym stopniu od temperatury wody. Wodorotlenek wapniowy dodany do wody reaguje najpierw z dwutlenkiem węgla, a następnie w wodorowęglanem wapniowym tworząc osad węglanu wapniowego. Nadmiar wapna powoduje wytrącanie wodorotlenku magnezowego na skutek reakcji  $Ca(OH)_2$  z twardością magnezową wody.

Maksymalny stopień wytrącania węglanu wapniowego uzyskuje się, gdy w roztworze są obecne tylko jony węglanowe w ilości zależnej od rozpuszczalności  $CaCO_3$  w danych warunkach [53].

Osady po dekarbonizacji wody, zawierające głównie  $CaCO_3$  mogą być po mechanicznym odwodnieniu i rekalcytacji recyrkulo-

wane jako wapno wysokiej jakości [54].

Metoda dekarbonizacji wapnem, w przypadku zanieczyszczonych wód powierzchniowych, pozwala oprócz obniżenia twardości także na wysoki stopień usuwania mętności i związków organicznych z wody [55].

### 3.4. Procesy towarzyszące oczyszczaniu wody i ścieków w środowisku alkalicznym.

#### 3.4.1. Usuwanie metali

Oczyszczanie wody w środowisku alkalicznym oprócz jej sklarowania i odbarwienia pozwala na usunięcie części związków organicznych, a także umożliwia usunięcie związków żelaza i manganu. Związki żelaza występują w wodach naturalnych w postaci rozpuszczonej, jako sole dwuwartościowe lub też w postaci barwnych kompleksów, najczęściej humusanów [56]. Hydroliza i utlenienie związków żelaza tlenem atmosferycznych możliwe jest już powyżej pH 6,8, natomiast mangan utlenia się dopiero w środowisku alkalicznym [57].

Dane te dają podstawę do stwierdzenia, że w procesie koagulacji w środowisku alkalicznym zostaną usunięte związki żelaza i manganu obecne w wodzie zarówno w postaci soli rozpuszczonych jak i w postaci kompleksów.

Oprócz żelaza i manganu również pozostałe metale obecne w wodach i ściekach usuwane są skutecznie w procesie koagulacji wapnem. Badania nad wpływem pH na stopień usuwania metali wykazały, że przy pH powyżej 11,0 następuje praktycznie całkowite wytrącenie większości z nich [58,59]. W tabeli 3 podano efektywność usuwania niektórych metali w procesie koagulacji.

Tabela 3. Efektywność usuwania metali w procesie koagulacji [58].

| Metal            | Stopień usuwania metalu, %        |                                   |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                  | Koagulacja wapnem<br>przy pH 10,0 | Koagulacja wapnem<br>przy pH 11,5 |
| Mn               | 95,3                              | 99,3                              |
| Ni               | 99,2                              | 99,8                              |
| Zn               | 88,8                              | 88,3                              |
| Cu               | 96,6                              | 93,0                              |
| Cd               | 99,1                              | 99,7                              |
| Ba               | 99,5                              | 81,5                              |
| Pb               | 99,4                              | 99,6                              |
| Cr <sup>3+</sup> | 99,7                              | 99,6                              |
| Cr <sup>6+</sup> | 98,3                              | 98,5                              |
| As               | 81,7                              | 84,6                              |
| Hg               | -                                 | 89,2                              |

### 3.4.2. Dezaktywacja wirusów i bakterii

Koagulacja wraz z flokulacją jest efektywną metodą dezaktywacji i usuwania bakterii oraz wirusów z wody i ścieków. Najwyższy stopień dezynfekcji wody i ścieków, a także osadów występuje, gdy koagulacja i flokulacja zachodzą w środowisku alkalicznym [60-68].

Podwyższenie pH wody wapnem do 11,0-11,5 powodowało praktycznie 100 % dezaktywację bakterii z grupy *E.coli*, *S.typhosa* i *S.montivideo* po 4 godzinnym czasie kontaktu w temperaturze 288 K [61]. Stopień usuwania wirusów z wody w podobnych warunkach wynosił 98,0-99,9 % [62].

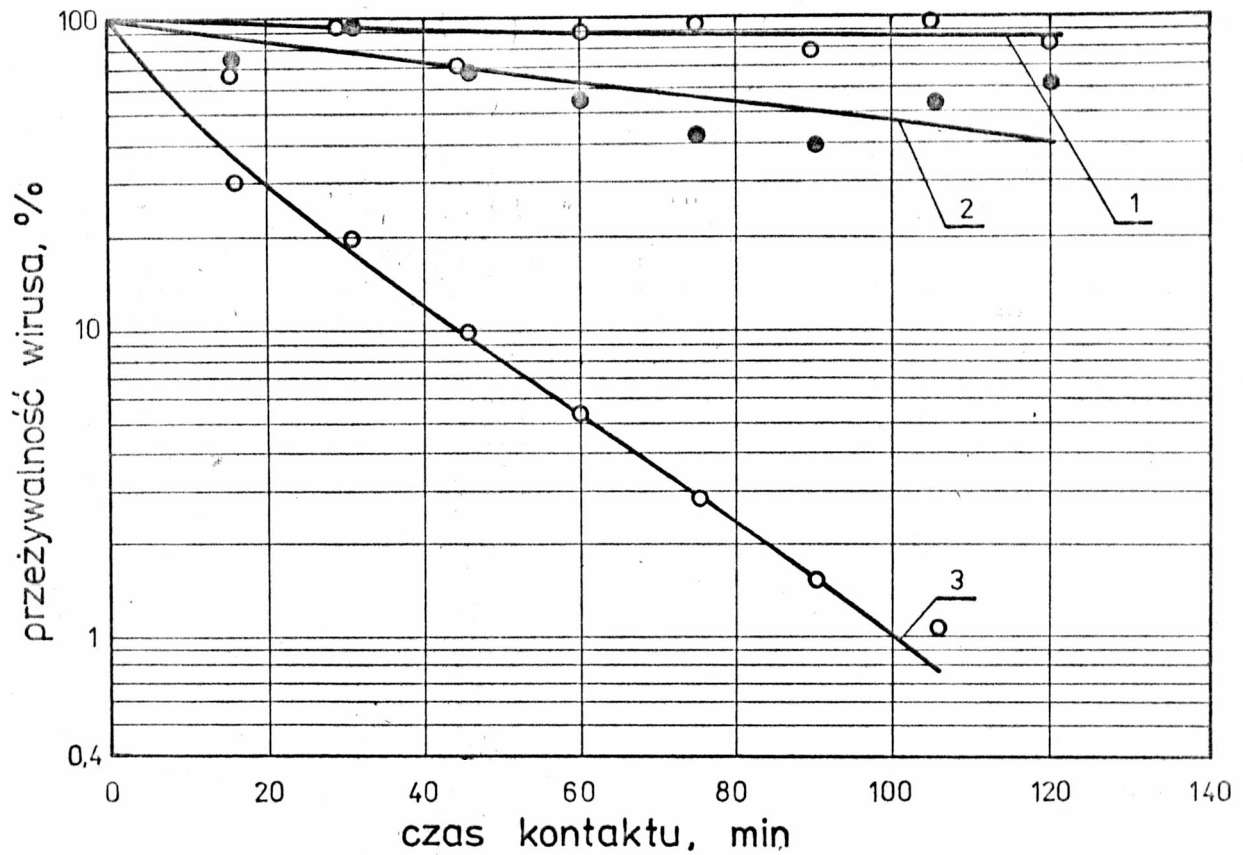
Stwierdzono wyraźną zdolność wodorotlenku magnezowego do dezaktywacji wirusów. Wytrącenie  $Mg(OH)_2$  w wodzie o twardości magnezowej  $300 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$  żużlem sodowym umożliwiło dezaktywację wirusa Polio w 99,88 % [63].

Dezaktywacja osadów wstępnych wapnem przy pH 11,5 praktycznie eliminowała obecność bakterii *E.coli* typu fekalnego oraz bakterii *Streptococcus faecalis* [64].

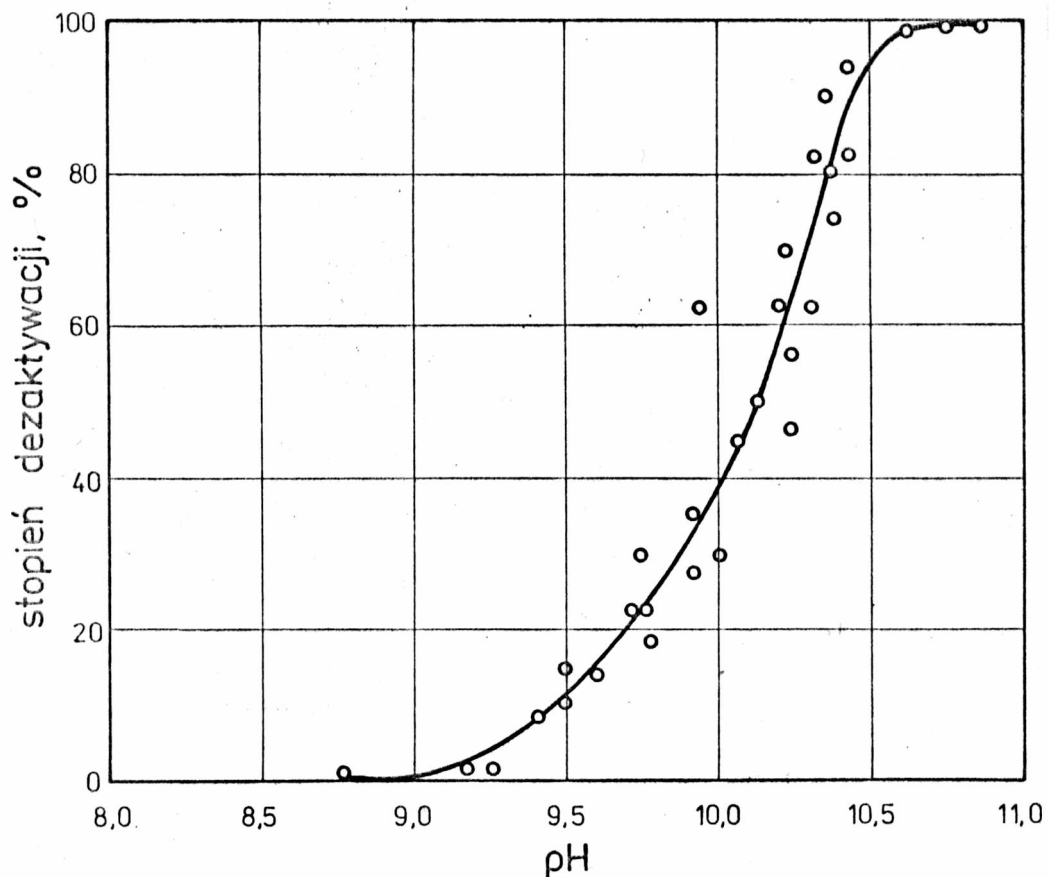
Wpływ wodorotlenku magnezowego na dezaktywację bakterii i wirusów może być spowodowany wzajemną neutralizacją ładunków, co ułatwia ich aglomerację na cząstkach  $Mg(OH)_2$ . Ponadto dezaktywacja wirusów w wodzie o pH alkalicznym może się łączyć z denaturacją białka, co spowoduje nie tylko aglomeracyjne usuwanie wirusów, ale także całkowite zniszczenie ich struktury.

### 3.4.3. Obniżanie pH wody

Woda i ścieki oczyszczone w środowisku alkalicznym wymagają obniżenia pH do ściśle określonych wartości. Obowiązujące



Rys. 5. Wpływ pH na przeżywalność wirusa Polio w ściekach biologicznie oczyszczonych koagulowanych wapnem w ilości  $500 \text{ g Ca(OH)}_2 \text{ m}^{-3}$  w temperaturze 298 K. 1 - pH 10,1; 2 - pH 10,8; 3 - pH 11,1 [60].



Rys. 6. Wpływ pH wody na dezaktywację bakteriofaga T 2 [67].

przepisy sanitarne określają pH wody do picia i na potrzeby gospodarcze w granicach 6,5-8,5 [69]. W związku z tym pH wody po koagulacji w środowisku alkalicznym musi być obniżone do wartości zapewniającej stan równowagi węglanowej wody. Wartości pH wody będącej w stanie równowagi ze stałym węglanem wapniowym przedstawiono w tabeli 4.

Do obniżenia pH wody lub ścieków najczęściej stosuje się rekarbonizację dwutlenkiem węgla. Zużycie dwutlenku węgla w tym procesie zależy od pH wody, któremu odpowiada określone stężenie jonów wodorotlenowych i węglanowych w wodzie. W procesie rekarbonizacji wraz z obniżaniem pH zachodzą reakcje przeprowadzania jonów wodorotlenowych i węglanowych do jonów wodorowęglanowych.

Rekarbonizacja może przebiegać jako jedno- lub dwustopniowa, zależnie od pH wody. W pierwszym przypadku całkowita ilość jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  przechodzi w jony  $\text{HCO}_3^-$  i twardość węglanowa wody nie ulega zmianie. W przypadku drugim, zwłaszcza dla wód o  $\text{pH} > 11,0$  stosuje się sedymentację wytrącanego  $\text{CaCO}_3$  pomiędzy pierwszym i drugim stopniem rekarbonizacji, obniżając jednocześnie twardość węglanową wody [39]. Pierwszy stopień rekarbonizacji dwustopniowej polega na obniżeniu pH wody do wartości 9,3, która odpowiada minimalnej rozpuszczalności węglanu wapniowego [70]. Po oddzieleniu osadu  $\text{CaCO}_3$ , w drugim stopniu rekarbonizacji obniża się pH wody do wartości odpowiadającej stanowi równowagi węglanowej.

W przypadku ścieków miejskich koagulowanych wapnem, rekarbonizacja do pH 9,3 pozwala na wytrącenie dobrze sedymentującego osadu zawierającego głównie  $\text{CaCO}_3$ , który dodatkowo adsorbuje fosforany ze ścieków [39].



Tabela 4. Wartości pH wody w stanie równowagi ze stałym  $\text{CaCO}_3$  w zależności od zasadowości wody (wg Stroheckera) .

| Zasadowość ogólna wody<br>$\text{g CaCO}_2 \text{ m}^{-3}$ | pH wody w stanie<br>równowagi |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 30                                                         | 9,15                          |
| 40                                                         | 8,90                          |
| 50                                                         | 8,70                          |
| 60                                                         | 8,55                          |
| 70                                                         | 8,41                          |
| 80                                                         | 8,30                          |
| 90                                                         | 8,19                          |
| 100                                                        | 8,10                          |
| 120                                                        | 7,94                          |
| 140                                                        | 7,81                          |
| 160                                                        | 7,69                          |
| 180                                                        | 7,59                          |
| 200                                                        | 7,50                          |
| 220                                                        | 7,42                          |
| 240                                                        | 7,34                          |
| 260                                                        | 7,27                          |
| 280                                                        | 7,21                          |
| 300                                                        | 7,15                          |

W badaniach autora nad dwustopniową rekarbonizacją ścieków przemysłowych w zakresie od pH 11,6 do pH 9,5 uzyskano obniżenie zasadowości ścieków z wartości początkowej 350 do poniżej  $50 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$  [71].

Rekarbonizacja jednostopniowa jest zalecana dla wody lub ścieków o pH 10,5 ze względu na nieznaczną ilość wytrącanego  $\text{CaCO}_3$ , natomiast już w przypadku pH 11,5 konieczna jest rekarbonizacja dwustopniowa [39,70].

Do obniżania pH wody można także stosować powietrze atmosferyczne. Badania autora wykazały, że rekarbonizacja ścieków alkalicznych powietrzem umożliwia obniżenie pH z wartości początkowej 11,3-12,1 do około 7,8 w czasie zależnym od zasadowości początkowej ścieków. Osad węglanu wapniowego wytrącany w tym procesie nie ulegał rozpuszczaniu i sedymentował lepiej niż  $\text{CaCO}_3$  wytrącany czystym dwutlenkiem węgla [72-74].

Rekarbonizacja wody po koagulacji w środowisku alkalicznym powinna być prowadzona w sposób umożliwiający całkowitą stabilność wody, tj. po obniżeniu pH woda nie powinna rozpuszczać ani też wytrącać węglanu wapniowego.

### 3.5. Zagospodarowanie osadów pokoagulacyjnych.

Osady powstające w procesach oczyszczania wody i ścieków zajmują znaczną objętość oraz zawierają duży ładunek zanieczyszczeń mineralnych i organicznych. Procesy przeróbki i zagospodarowania tych osadów prowadzone są głównie w celu zmniejszenia ich objętości, stabilizacji składu oraz ewentualnego wykorzystania [75].

Osady powstające w procesie oczyszczania wody w środowisku alkalicznym składają się głównie z węglanu wapniowego i wodorot-

lenku magnezowego oraz naturalnych składników usuniętych z wody [20,24,25,39,76,77].

Na zdolność do odwadniania osadów pokoagulacyjnych wpływa głównie obecność węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego. Cząstki osadu  $\text{CaCO}_3$  mają budowę krystaliczną w przeciwieństwie do bezpostaciowego osadu  $\text{Mg(OH)}_2$ . Osady, w których przeważa węglan wapniowy mają niższe uwodnienie w porównaniu do tak zwanych osadów glinowych i są bardziej podatne na mechaniczne odwadnianie.

Pomimo, że hydrofilowy charakter wodorotlenku magnezowego wpływa na wzrost uwodnienia osadów, nie stwierdzono istotnego wpływu  $\text{Mg(OH)}_2$  na ich właściwości filtracyjne [24,25].

O podatności osadów na odwadnianie mechaniczne na filtrach próżniowych decyduje współczynnik oporu właściwego. Przyjmuje się, że osady o oporze właściwym mniejszym od  $10 \cdot 10^7 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1}$  filtrują się dobrze, natomiast osady trudno filtrowalne mają opór właściwy wyższy od  $50 \cdot 10^7 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1}$  [25]. W tabeli 5 podano wartości oporu właściwego wybranych osadów powstających w procesach oczyszczania wody, natomiast w tabeli 6 skuteczność ich odwadniania.

W celu zwiększenia zdolności do odwadniania osadów zawierających  $\text{Mg(OH)}_2$  można stosować rekarbonizację dwutlenkiem węgla, w wyniku której osad wodorotlenku magnezowego rozpuszcza się do wodorowęglanu magnezowego. Reakcja ta jest selektywna i umożliwia szybkie rozpuszczanie ponad 96 %  $\text{Mg(OH)}_2$  w osadzie [77]. Black stosował rekarbonizację osadów powstających w procesie koagulacji węglanem magnezowym do odzysku  $\text{Mg(HCO}_3)_2$  i recyrkulacji jako koagulantu [19-22]. Osad po rozpuszczeniu  $\text{Mg(OH)}_2$  i oddzieleniu usuniętych z wody zanieczyszczeń może być poddawany filtracji próżniowej oraz rekalcynacji i stanowić

Tabela 5. Wartości oporu właściwego wybranych osadów [25] .

| Rodzaj osadu                                   | Pochodzenie osadu | opór właściwy osadu<br>$s^2 g^{-1}$ |
|------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| po koagulacji wapnem<br>i solami żelaza        | Jefferson City    | $2,15 \cdot 10^7$                   |
| po zmiękczeniu wody<br>o wysokiej tward. magn. | Kansas City       | $5,45 \cdot 10^7$                   |
| po koagulacji wapnem                           | Boonville         | $5,98 \cdot 10^7$                   |
| po zmiękczeniu wody                            | Kansas City       | $11,57 \cdot 10^7$                  |
| po koagulacji polielek-<br>trolitem kationowym | St. Joseph        | $80,10 \cdot 10^7$                  |
| po koagulacji solami<br>żelaza                 | St. Louis Co.     | $145,50 \cdot 10^7$                 |
| po koagulacji siarczanem<br>glinowym           | Moberly           | $164,30 \cdot 10^7$                 |

Tabela 6. Odwadnianie wybranych osadów z procesów oczyszczania wody [78] .

| Rodzaj osadu                                   | U w o d n i e n i e , %      |                             |                             |                                           |
|------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|
|                                                | Zagęszczanie<br>grawitacyjne | Odwadnianie<br>na poletkach | Odwadnianie<br>na wirówkach | Odwadnianie<br>na filtrach<br>próżniowych |
| pokoagulacyjny zawierający $Al(OH)_3$          | 93,2                         | 85,9                        | 89,5                        | 70,5                                      |
| pokoagulacyjny zawierający $Fe(OH)_3 + CaCO_3$ | 85,6                         | 78,5                        | 74,4                        | 60,0                                      |
| po zmiękczeniu wody zawierający $CaCO_3$       | 63,2                         | 52,5                        | 55,7                        | 41,1                                      |

źródło wapna o wysokiej jakości.

Przeróbka osadów pokoagulacyjnych łącznie z odzyskiem zawartych w nich substancji będzie prawdopodobnie opłacalna wyłącznie w dużych zakładach wodociągowych. W związku z tym bardziej celowe wydaje się rolnicze wykorzystanie tych osadów jako nawozów wapniowo-magnezowych do nawożenia gleb kwaśnych lub ubogich w magnez [79].

### 3.6. Aspekt zdrowotny stosowania związków wapnia i magnezu w oczyszczaniu wody.

Stężenia związków wapnia i magnezu w wodzie do picia nie są normowane w Polsce, a ograniczenie ich zawartości wynika z dopuszczalnej twardości wody równej  $500 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$  [69]. Według zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia zawartość magnezu w wodzie do picia nie powinna być niższa niż 30 i nie przekraczać  $155 \text{ g Mg m}^{-3}$  [10].

Ponieważ magnez jest jednym z najważniejszych biopierwiaszków i służy do aktywacji ponad 100 enzymów, dlatego też jego obecność w wodzie do picia jest niezbędna dla prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego. Dienne zapotrzebowanie jonu magnezowego wynosi około 10 mg na jeden kilogram masy ciała [80]. Badania Aleksandrowicza udowodniły niezbicie, że niedobór magnezu w organizmie jest przyczyną wielu groźnych chorób cywilizacyjnych. Brak magnezu wywołuje skłonności do zawałów, nowotworów, chorób metabolicznych i psychicznych. Gwałtowne obniżanie poziomu magnezu w organizmie człowieka powoduje alkohol [81]. Ponadto z uwagi na niewłaściwe nawożenie gleb stwierdzono niedobór w ich strukturze mineralnej magnezu co powoduje choroby roślin (chloroza) oraz białaczki zwierząt hodowlanych [80].

W związku z powyższym Aleksandrowicz proponuje uzupełnianie niedoboru magnezu w ustroju człowieka za pomocą dolomitu, minerału powszechnie występującego w kraju [81].

W świetle powyższych danych można stwierdzić, że stosowanie wapna i soli magnezowych w procesie oczyszczania wody nie budzi zastrzeżeń sanitarno-higienicznych, a wykorzystanie osadów pokoagulacyjnych jako nawozów wapniowo-magnezowych wydaje się być najbardziej celowe.

#### 4. CHARAKTERYSTYKA KRAJOWYCH DOLOMITÓW

##### 4.1. Budowa i występowanie dolomitu.

Nazwa „dolomit” określa zarówno podwójny węglan wapniowo-magnezowy  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  powstały w warunkach naturalnych, jak również skałę, której podstawowym składnikiem jest ten związek.

Minerał ten krystalizuje w układzie trygonalnym i charakteryzuje się strukturą identyczną z magnezytem z tym, że jony wapniowe są zastępowane statystycznie przez jony magnezowe. Dolomit występuje zazwyczaj w postaci drobnych romboedrów automorficznych z kalcytem, wykazując doskonałą łupliwość wzdłuż ścian romboedru. Twardość dolomitu wg skali Mohsa wynosi 3,5-4,0. Kryształy minerału są bezbarwne, jednak w zależności od rodzaju domieszek przyjmują zabarwienie białe, żółte lub brązowe [82].

W przyrodzie występują surowce o różnym stopniu dolomityzacji, zawierające ponadto kalcyt, kwarc, oliwin i inne minerały. W tabeli 7 podano skład chemiczny szeregu wapieni - dolomit w zależności od składu mineralogicznego.

Dolomity są skałami pospolitymi powstającymi jako produkty sedymentacji z wód jeziornych i morskich lub na drodze oddziaływania wód o dużym stężeniu magnezu na osady i skały wapienne. W zależności od warunków powstawania rozróżnia się trzy główne grupy dolomitów [82]:

- a/ dolomity syngenetyczne tzw. pierwotne , które strąciły się bezpośrednio z roztworu wodnego w basenie sedymentacyjnym,
- b/ dolomity diagenetyczne, które powstały syngenetycznie przez dolomityzację wytrącanego z wód mułu wapiennego,



Tabela 7. Szereg wapień - dolomit [83] .

| Skład mineralogiczny, % |         | Określenie                        | Skład chemiczny, % |                   |
|-------------------------|---------|-----------------------------------|--------------------|-------------------|
| Kalcyt                  | Dolomit |                                   | CaCO <sub>3</sub>  | MgCO <sub>3</sub> |
| 100-95                  | 0-5     | wapień                            | 100,0-97,7         | 0,0-2,3           |
| 95-90                   | 5-10    | wapień z domieszką<br>magnezytową | 97,7-95,4          | 2,3-4,6           |
| 90-60                   | 10-40   | wapień zdolomityzo-<br>wany       | 95,4-81,7          | 4,6-18,3          |
| 60-10                   | 40-90   | dolomit wapienny                  | 81,7-58,9          | 18,3-41,1         |
| 10-0                    | 90-100  | dolomit                           | 58,9-54,3          | 41,1-45,7         |

c/ dolomity epigenetyczne, powstałe na skutek dolomityzacji wapieni pod wpływem krążących wśród nich roztworów zasobnych w magnez i dwutlenek węgla.

Teoretyczny skład dolomitu wynosi 54,2 %  $\text{CaCO}_3$  i 45,8 %  $\text{MgCO}_3$ , co w przeliczeniu na tlenki daje 30,4 %  $\text{CaO}$ , 21,9 %  $\text{MgO}$  i 47,7 %  $\text{CO}_2$ . Wartości te odnoszą się do minerału, w którym oba podstawowe składniki występują w ilościach równocząsteczkowych [84]. Dość rzadko występują w przyrodzie skały o składzie chemicznym zbliżonym do czystego dolomitu.

Skały dolomitowe są szeroko rozpowszechnione na całym świecie tworząc duże utwory geologiczne, np. całe partie Alp. W Polsce dolomity o dużej czystości występują głównie na Górnym Śląsku w okolicach Chrzanowa oraz na Dolnym Śląsku w okolicach Kamiennej Góry, Jeleniej Góry i Złotego Stoku [82]. Utwory dolomitowe na terenie Polski powstały w różnych okresach geologicznych. Najstarsze z nich, dolomity kambryjskie, występują na Dolnym Śląsku w rejonie Rędzin. Dolomity z okresu środkowego i górnego dewonu znajdują się głównie na obszarach Gór Świętokrzyskich. Na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej występują dolomity dewońskie i triasowe, natomiast dolomity jurajskie odkryto w okolicach Łodzi. Udokumentowane zasoby dolomitów w Polsce są bardzo duże i szacuje się je na ponad 46 mld ton [85].

Skały dolomitowe w zależności od okresu powstawania mają bardzo zróżnicowane własności fizyczne i chemiczne. W tabeli 8 podano średni skład chemiczny dolomitów z ważniejszych złóż krajowych, natomiast w tabeli 9 charakterystykę fizyczno-chemiczną dolomitów ze złoża w Żelatowej. Zawartość węglanu wapniowego w złożach krajowych wynosi średnio 30 % w przeliczeniu na  $\text{CaO}$ , natomiast węglanu magnezowego średnio 18-20 % w przeliczeniu na  $\text{MgO}$ . Współczynnik dolomityzacji (stosunek  $\text{MgO}$  do

Tabela 8. Średni skład chemiczny krajowych dolomitów [86] .

| Nazwa złoża   | Strata<br>prażenia | CaO   | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO   | PbO   | MnO  |
|---------------|--------------------|-------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|------|
| -             | %                  | %     | %     | %                              | %                | %                              | %     | %     | %    |
| Rędziny       | 46,55              | 30,15 | 21,67 | 0,63                           | 0,61             | 0,29                           | 0,012 | 0,005 | 0,10 |
| Ołdrzychowice | 48,87              | 31,39 | 20,32 | 0,63                           | 0,60             | 0,12                           | 0,012 | 0,004 | 0,07 |
| Żelatowa      | 46,91              | 32,80 | 19,03 | 0,40                           | 0,33             | 0,35                           | 0,020 | 0,008 | 0,18 |
| Brudzewice    | 47,02              | 30,70 | 21,47 | 0,46                           | 0,17             | 0,12                           | nw    | 0,002 | 0,06 |
| Winna         | 44,96              | 30,05 | 19,64 | 1,14                           | 3,50             | 0,59                           | 0,009 | nw    | 0,07 |

Tabela 9. Charakterystyka fizyczno-chemiczna dolomitów z trzech poziomów złoża w Żelatowej [87].

| Składniki<br>%                                | Poziom<br>dolny      | Poziom<br>środkowy   | Poziom<br>górny      |
|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| CaO                                           | 31,90-33,68          | 31,60-34,00          | 30,87-31,27          |
| MgO                                           | 18,11-20,27          | 18,00-19,00          | 20,02-20,54          |
| CO <sub>2</sub>                               | 46,20-46,50          | 46,20-47,00          | 46,10-46,80          |
| SiO <sub>2</sub>                              | 0,32- 0,38           | 0,36-0,97            | 0,18-0,30            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 0,20-0,25            | 0,20-0,30            | 0,12-0,39            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 0,35-0,85            | 0,50-1,40            | 0,41-2,03            |
| MnO                                           | 0,10-0,15            | ś1-0,20              | ś1-0,09              |
| H <sub>2</sub> O                              | 0,10-0,15            | 0,15-0,22            | 0,15-0,20            |
| Pb                                            | 0,001                | 0,001                | 0,002-0,005          |
| Zn                                            | 0,06-0,30            | 0,19-0,50            | 0,012-0,110          |
| S                                             | 0,081-0,140          | 0,13-0,20            | 0,087-0,098          |
| Zawartość<br>dolomitu, %                      | 83,1-94,1            | 83,0-87,5            | 97,0-94,9            |
| Zawartość<br>kalcytu, %                       | 5,7-11,4             | 8,9-15,7             | 3,3-5,2              |
| Gęstość, kg m <sup>-3</sup>                   | 2,68                 | 2,69                 | 2,72                 |
| Gęstość po-<br>zorna, kg m <sup>-3</sup>      | 2,35                 | 2,48                 | 2,54                 |
| Porowatość, %                                 | 6,6                  | 7,8                  | 12,5                 |
| Nasiąkliwość, %                               | 0,6                  | 1,5                  | 3,1                  |
| Napężenia niszc-<br>zające, N m <sup>-2</sup> | 8850·10 <sup>5</sup> | 7800·10 <sup>5</sup> | 5500·10 <sup>5</sup> |

MgO+CaO) waha się w granicach 0,35-0,45 [84] .

Skały dolomitowe wykorzystywane są głównie do produkcji kamienia budowlanego i kruszyw. Ponadto pewne ilości dolomitów zużywa przemysł ceramiczny i szklarski, hutnictwo a także przemysł materiałów ogniotrwałych oraz materiałów wiążących [82] .

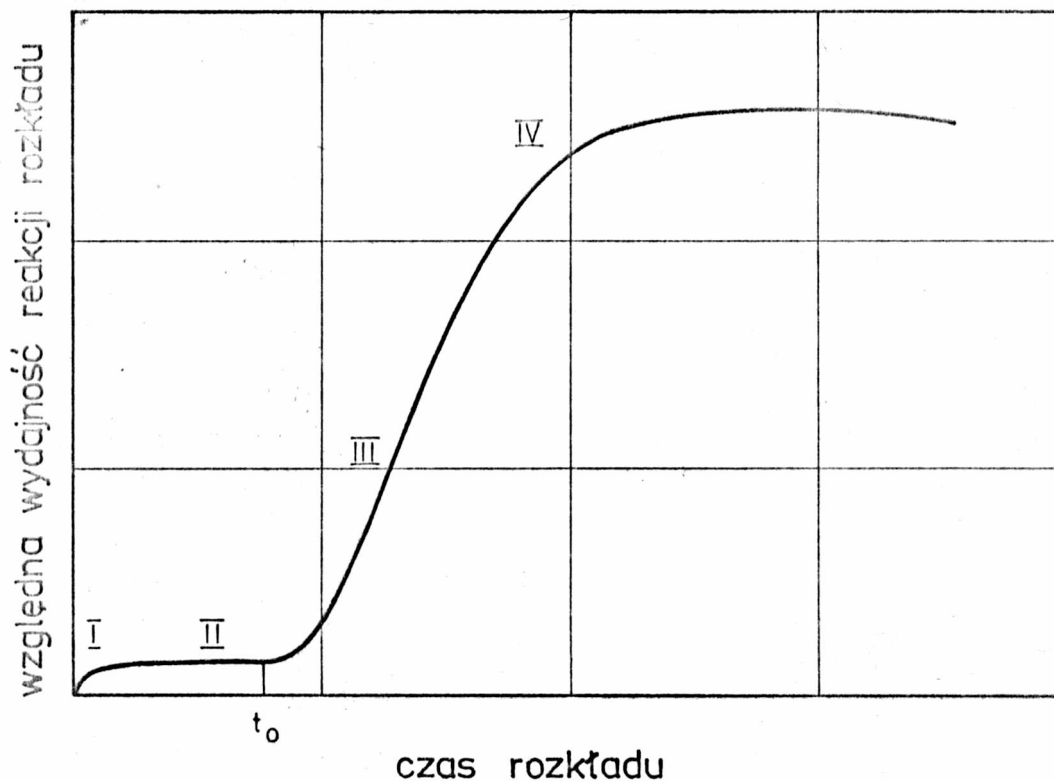
#### 4.2. Podstawy procesów przetwarzania dolomitów.

Podstawowym procesem przetwarzania skał dolomitowych jest dekarbonizacja zawartych w nich węglanów wapniowego i magnezowego. Dekarbonizacja głównych składników dolomitu jest typowym przykładem reakcji termicznego rozkładu ciał stałych.

Węglan wapnia (magnezu) poddany działaniu odpowiednio wysokiej temperatury ulega rozkładowi na stały tlenek wapnia (magnezu) i gazowy dwutlenek węgla. Reakcja ta jest endotermiczna, z czym wiąże się konieczność dostarczania ciepła do każdego miejsca reagującego układu. Przepływ ciepła musi przy tym zachodzić przez laminarną warstwę graniczną w fazie gazowej oraz przez warstwę stałego produktu reakcji. Powstający równocześnie gazowy  $\text{CO}_2$  musi być odprowadzany w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu ciepła. Tak więc reakcja rozkładu węglanów wapnia i magnezu związana jest ze sprzężonym transportem ciepła i masy. Gdy w układzie został osiągnięty stan równowagi termodynamicznej, to zależność pomiędzy ciśnieniem cząstkowym  $\text{CO}_2$  i temperaturą mierzoną w miejscu przebiegu reakcji może być wyznaczona z danych termodynamicznych. Jeśli stan równowagi termodynamicznej nie został osiągnięty to do wyznaczenia tej zależności potrzebne są dodatkowe dane kinetyczne. Z technologicznego punktu widzenia pożądane jest, aby szybkość reakcji termicznego rozkładu była możliwie największa, w związku z czym zasadniczą rolę odgrywa znajomość sprzężonych ze sobą procesów

transportu ciepła i masy.

Typowy przebieg termicznego rozkładu ciał stałych można przedstawić jako zależność względnej wydajności reakcji rozkładu w funkcji czasu (rys. 7). Na krzywej tej można wyróżnić cztery



Rys. 7. Ogólna postać krzywej charakteryzującej reakcję termicznego rozkładu ciał stałych [88].

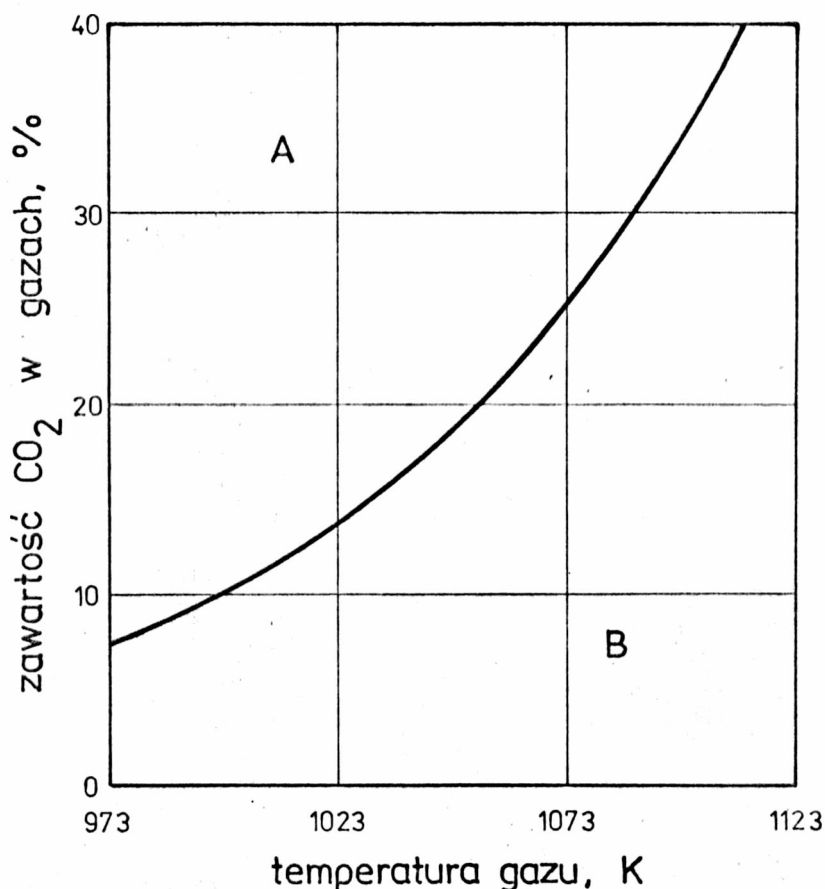
zakresy. Zakres I obejmuje powolne wywiązywanie się gazu, przy czym względna wydajność reakcji jest rzędu 1 %. Na tym etapie następuje desorpcja gazów lub też rozkład na najbardziej zniekształconych obszarach kryształu położonych w pobliżu powierzchni. Zakres II obejmuje tzw. okres inkubacji. Od czasu  $t_0$  następuje gwałtowny wzrost szybkości rozkładu w zakresie III aż do punktu przegięcia krzywej. W zakresie IV szybkość reakcji stopniowo ulega zmniejszeniu i po pewnym czasie jest równa zero,

przy czym czas ten nie zawsze odpowiada całkowitemu rozkładowi ciała stałego [88].

Kinetyka procesu termicznej dekarbonizacji dolomitu zależy głównie od temperatury i atmosfery dekarbonizacji. W atmosferze dwutlenku węgla i zakresie temperatur 873-1123 K następuje częściowa dekarbonizacja minerału, prowadząca do uzyskania tzw. dolomitu kaustycznego, złożonego głównie z  $\text{MgO}$  i  $\text{CaCO}_3$ . Selektywny rozkład dolomitu zachodzi wtedy, gdy ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$  jest większe od ciśnienia rozpadu  $\text{CaCO}_3$  a mniejsze od ciśnienia rozpadu  $\text{MgCO}_3$ . W obecności powietrza i w zakresie temperatur 1173-1273 K ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$  jest mniejsze od ciśnienia rozpadu  $\text{CaCO}_3$  w związku z czym, jako produkty dekarbonizacji powstają  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ . Dalszy wzrost temperatury powyżej 1473 K prowadzi do spiekania się produktów dekarbonizacji i utworzenia tzw. klinkieru dolomitowego [84]. Ponieważ rozkład dolomitu zależy od ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$ , można proces rozpadu regulować temperaturą i zawartością  $\text{CO}_2$  w spalinach (rys. 8).

Termiczna dekarbonizacja dolomitu w różnych temperaturach prowadzi do powstania produktów różniących się od siebie wielkością kryształów i powierzchnią właściwą, a także gęstością pozorną i porowatością. Na rys. 9 przedstawiono przebieg tych parametrów dla tlenku wapniowego otrzymanego w różnych temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury dekarbonizacji następuje wzrost kryształów  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  i zmniejszenie stopnia zdefektowania ich struktury, co powoduje obniżenie energii swobodnej kryształów. Mniejsza energia swobodna kryształów  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  pociąga za sobą mniejszą aktywność chemiczną, co uwidacznia się zwłaszcza w przebiegu procesu hydratacji. Rozkład dolomitu w zakresie temperatur 973-1123 K prowadzi do uzyskania tlenku magnezowego o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, zbudowanego z krysz-

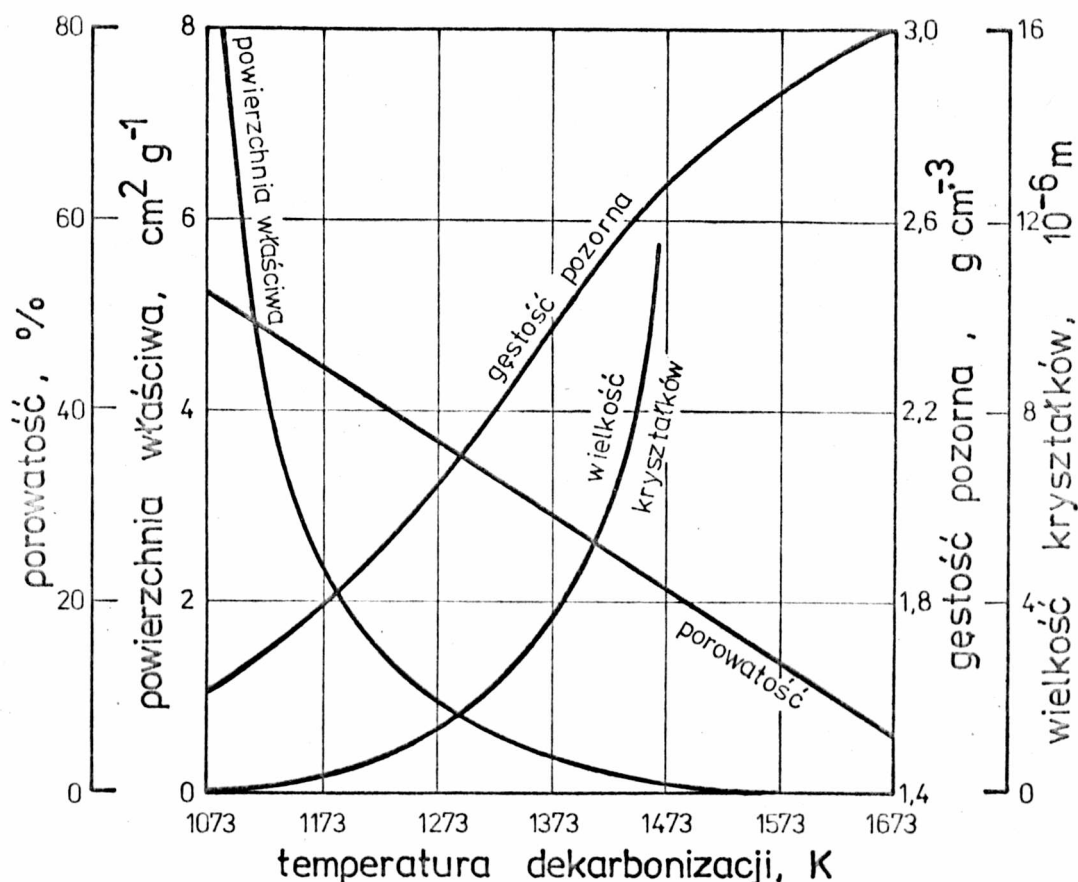
tałów o wymiarach od  $0,05 \cdot 10^{-6}$  do  $0,10 \cdot 10^{-6}$  m oraz tlenku wapniowego o wielkości kryształów około  $0,3 \cdot 10^{-6}$  m. Podwyższenie temperatury dekarbonizacji do 1473 K prowadzi do szybkiego wzrostu wymiarów kryształów do kilkunastu mikrometrów, co w konsekwencji powoduje ich spiekanie [83,84].



Rys. 8. Termiczny rozkład dolomitu. A - obszar selektywnego rozkładu dolomitu na MgO i CaCO<sub>3</sub>; B - obszar całkowitego rozkładu dolomitu na MgO i CaO [83].

Badania dekarbonizacji krajowych dolomitów wykazały, że temperatura intensywnego rozkładu MgCO<sub>3</sub> wynosi 873-973 K, natomiast CaCO<sub>3</sub> 943-1093 K. Powyżej temperatury 1473 K uzyskano praktycznie całkowite wysycenie domieszek wapnem [86].





Rys. 9. Charakterystyka CaO w zależności od temperatury dekarbonizacji [83].

Przebieg procesu termicznej dekarbonizacji dolomitu, a zwłaszcza jego temperatura, mają istotny wpływ na zdolność otrzymanych tlenków wapnia i magnezu do hydratacji. Hydratacja tlenku wapniowego i magnezowego jest reakcją egzotermiczną, której produktami są wodorotlenek wapniowy i magnezowy. Tlenek wapniowy odznacza się dużą zdolnością do szybkiej hydratacji, nawet gdy był otrzymany w temperaturze wyższej niż optymalna. Odmienne przedstawia się zdolność do hydratacji tlenku magnezowego, która ściśle zależy od temperatury jego otrzymywania.

Na podstawie licznych badań stwierdzono, że tlenek magne-

zowy otrzymywany w warunkach zapewniających jego wysoką aktywność łatwo reaguje z wodą ulegając całkowitej hydratacji. W miarę obniżania się aktywności tlenku magnezowego gwałtownie maleją jego własności hydratacyjne [84]. Szybki spadek aktywności  $MgO$  wraz ze wzrostem temperatury jego otrzymywania wynika z obniżania wartości powierzchni właściwej oraz zmniejszenia stopnia zdefektowania jego sieci krystalicznej. Wielu autorów zajmujących się procesami przeróbki wapna uważa, że tlenek magnezowy obecny w wapnie palonym nie ulega hydratacji [84,89-91]. Pogląd ten jest słuszny jedynie w odniesieniu do  $MgO$  otrzymywanego w temperaturze przekraczającej 1173 K. W miarę wzrostu temperatury dekarbonizacji powyżej 1173 K zdolność do uwadniania  $MgO$  gwałtownie maleje, gdyż jego struktura staje się coraz bardziej uporządkowana, dążąc do osiągnięcia struktury idealnego peryklazu. Peryklaz naturalny w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia praktycznie nie ulega uwodnieniu [84].

Przebieg hydratacji tlenku wapniowego mniej zależy od temperatury jego otrzymywania, natomiast ściśle zależy od ilości i temperatury wody użytej do uwadniania. Jeżeli ilość wody w procesie hydratacji  $CaO$  jest w przybliżeniu równa ilości stechiometrycznej to otrzymuje się tzw. wapno hydratyzowane w postaci proszku. Gdy ilość wody przekracza wartość stechiometryczną to otrzymuje się tzw. ciasto lub mleko wapienne. Ciasto wapienne można przyrównać do układu koloidalnego, w którym fazą rozpraszającą jest nasycony roztwór  $Ca(OH)_2$ , natomiast fazą stałą jest zawiesina tego wodorotlenku o wielkości cząstek rzędu  $10^{-7}$  m. Całkowita powierzchnia cząstek ciasta wapiennego otrzymanego przez uwodnienie  $CaO$  nadmiarem wody wynosi od 22,5 do  $33,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Przy uwodnieniu mniejszą ilością wody powierzchnia

ta spada do  $15,2-22,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Przy prawie stechiometrycznej ilości wody całkowita powierzchnia cząstek wynosi około  $8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [84].

Badania nad wpływem ilości i temperatury wody użytej w procesie hydratacji CaO wykazały, że uwadnianie CaO do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przebiega najefektywniej, gdy temperatura wody wynosi 293 K a jej ilość określona stosunkiem wagowym do CaO waha się od 4:1 do 2,5:1. Wodorotlenek wapniowy otrzymany w tych warunkach charakteryzował się powierzchnią właściwą około  $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  i wielkością cząstek  $5 \cdot 10^{-7}$  do  $6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  [90]. Stwierdzono także, że im wyższa temperatura otrzymywania CaO tym wyższa powinna być temperatura wody użytej do hydratacji [91].

Badania hydratacji krajowych dolomitów wykazały, że stopień uwodnienia CaO i MgO w całkowicie zdekarbonizowanym dolomicie zależy od wielkości ich kryształów oraz od sposobu rozmieszczenia zanieczyszczeń w dolomicie. Wysoka skłonność do hydratacji niektórych dolomitów związana była ze znaczną dyspersyjnością CaO i MgO, nie ulegającą większej zmianie nawet w bardzo wysokich temperaturach dekarbonizacji [92].

Dotychczasowe wyniki badań pozwalają przypuszczać, że hydratacja składników dolomitu zdekarbonizowanego przebiega dwustopniowo. Najpierw uwadnia się tlenek wapniowy, a w następnej kolejności dopiero tlenek magnezowy. Można także wnosić, że uwadnianiu MgO będzie sprzyjała temperatura hydratacji CaO. Jednakże samo kryterium uwadniania tlenu magnezowego nie zapewni równocześnie otrzymania aktywnej postaci  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , przy czym aktywna postać charakteryzuje się silnie zdefektowaną strukturą i dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą. Własności te zapewniają dobre właściwości sorpcyjne wodorotlenku magnezowego w stosunku do zanieczyszczeń obecnych w wodzie. W badaniach nad

otrzymywaniem aktywnych form  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , w których za miarę aktywności przyjęto wielkość entalpii stwierdzono, że najbardziej aktywny  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  otrzymuje się jedynie przez uwadnianie aktywnej formy  $\text{MgO}$  [18]. Wynika stąd, że najbardziej aktywne formy wodorotlenku magnezowego otrzymać można poprzez uwodnienie tlenku magnezowego powstałego w możliwie najniższej temperaturze zapewniającej całkowitą dekarbonizację dolomitu. Ponadto na wielkość cząstek  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a także na stopień rozwinięcia jego powierzchni mają wpływ niektóre sole magnezowe i żelazowe stosowane do przyspieszenia procesu hydratacji tlenku magnezowego.

## 5. CEL I ZAKRES PRACY

Koagulacja prowadzona jest głównie w celu usunięcia tych składników, które nadają wodzie barwę i mętność. W zakładach uzdatniania wody powierzchniowej powszechnie stosuje się odbarwienie i klarowanie wody metodą koagulacji solami glinu lub żelaza. Zarówno potrzeba wzrostu efektywności procesów uzdatniania coraz bardziej zanieczyszczonych wód powierzchniowych, jak i konieczność ograniczenia importu półproduktów do wytwarzania siarczanu glinowego, doprowadziły do poszukiwań nowych, skutecznych środków do koagulacji składników wód.

W pracy podjęto zadanie określenia efektywności usuwania wybranych składników z wód powierzchniowych w procesie koagulacji objętościowej, w którym zastosowano koagulant wytworzony na bazie powszechnie występującego w kraju surowca - dolomitu.

Przeprowadzone badania miały na celu:

- określenie sposobu wytwarzania z dolomitu efektywnego koagulantu,
- ustalenie skuteczności usuwania składników wód powierzchniowych w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym,
- analizę zjawisk zachodzących podczas koagulacji składników wody w środowisku alkalicznym.

W oparciu o dane z piśmiennictwa do badań nad przetwarzaniem dolomitu w efektywny koagulant wytypowano minerały z trzech złóż w kraju: Rędziny i Stronie Śląskie na Dolnym Śląsku oraz Żelatowa na Górnym Śląsku. Badania procesu koagulacji przeprowadzono w skali laboratoryjnej stosując roztwory modelowe o zmiennej barwie i mętności oraz naturalną wodę powierzchniową z rzeki Odry i Nysy Kłodzkiej.

## 6. METODYKA BADAŃ

Badania nad zastosowaniem dolomitu do koagulacji wybranych składników wód powierzchniowych przeprowadzono w czterech etapach.

### 6.1. Dekarbonizacja dolomitu.

W pierwszym etapie badano proces termicznej dekarbonizacji surowego minerału w zakresie temperatur od 773 do 1173 w czasie od 4 do 8 godzin w atmosferze powietrza. Surowe próby dolomitu mielono w porcelanowym młynie kulowym, po czym suszono do stałej wagi w temperaturze 378 K. Przygotowane w tyglach porcelanowych naważki poszczególnych prób umieszczano następnie w piecu laboratoryjnym o ustalonej temperaturze. Po upływie założonego czasu trwania dekarbonizacji oznaczono, po uprzednim ochłodzeniu w eksykatorze, ubytek masy poszczególnych prób. Równolegle wykonywano analizę składu chemicznego, a także termiczną analizę różnicową wybranych prób.

### 6.2. Hydratacja dolomitu zdekarbonizowanego.

W drugim etapie badano proces hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego. W tym celu próbki dolomitu otrzymane w procesie termicznej dekarbonizacji traktowano wodą destylowaną. Badania procesu hydratacji prowadzono w izolowanym naczyniu, do którego wprowadzano wodę destylowaną o temperaturze 293 K i suchy dolomit zdekarbonizowany w zmiennym stosunku wagowym od 1:1 do 3:1. W czasie trwania procesu mierzono temperaturę hydratacji w odstępach 5 sekundowych na początku oraz 30 i 60 sekundowych

pod koniec procesu. Dla określenia stopnia hydratacji wybrane próby suszono do stałej wagi i wyznaczano przyrost masy wynikający z uwodnienia składników dolomitu.

W etapie tym przeprowadzono także badania peptyzacji składników uwodnionego dolomitu, polegające na stosowaniu w testach hydratacji roztworów soli magnezowych jako peptyzatorów. Stosowano chlorek i siarczan magnezowy w ilościach od 2 do 10 % wagowych w stosunku do suchej masy dolomitu w następujący sposób: do próbki dolomitu zdekarbonizowanego po hydratacji i ochłodzeniu dodawano roztwór soli magnezowej o stężeniu zapewniającym założony stosunek wagowy peptyzatora do dolomitu. Tak przygotowany preparat sezonowano w czasie od 1 do 10 dób, po czym rozcieńczano wodą destylowaną do 2 % suspensji. Otrzymany w ten sposób koagulant dolomitowy stosowano następnie w testach koagulacji objętościowej.

### 6.3. Koagulacja w roztworach modelowych i rzeczywistych w układzie nieprzepływowym.

W trzecim etapie przeprowadzono badania nad efektywnością usuwania wybranych domieszek z roztworów modelowych i wód naturalnych w procesie koagulacji objętościowej koagulantem dolomitowym.

W testach naczyniowych koagulacji stosowano szybkie mieszanie z prędkością  $80 \text{ obr min}^{-1}$  ( $G = 198 \text{ s}^{-1}$ ) w czasie 2 minut, wolne mieszanie z prędkością  $20 \text{ obr min}^{-1}$  ( $G = 20 \text{ s}^{-1}$ ) w czasie 20 minut oraz 30 minutową sedymentację. W próbach po sedymentacji wykonywano podstawowe oznaczenia fizyczno-chemiczne zgodnie z Polskimi Normami, natomiast ogólny węgiel organiczny oznaczano przy pomocy analizatora Beckman Analyzer TOC 915 A.

Roztwory modelowe do badań procesu koagulacji przygotowano na bazie wody destylowanej zawierającej następujące składniki symulujące zasadowość i zasolenie: wodorowęglan wapniowy w ilości  $150 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ ; chlorek wapniowy w ilości  $140 \text{ g Cl}^- \text{ m}^{-3}$  i siarczan potasowy w ilości  $130 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}$ . Do symulowania naturalnej barwy i mętności wody stosowano wyciągi z torfu i gliny. Do badań przygotowano roztwory modelowe wody silnie barwnej lecz klarownej, silnie mętnej lecz bezbarwnej oraz o średniej barwie i mętności.

Jako roztwory rzeczywiste stosowano w badaniach wodę odrzańską pobraną z przekroju Wrocławia oraz wodę z rzeki Nysy Kłodzkiej w przekroju Kamieńca Ząbkowickiego.

W badaniach procesu koagulacji w roztworach rzeczywistych obok koagulantu dolomitowego stosowano dla porównania wapno i siarczan glinowy.

#### 6.4. Koagulacja w wodzie naturalnej w układzie przepływowym.

W czwartym etapie przeprowadzono badania koagulacji domieszek wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym w modelowym układzie przepływowym złożonym z komory szybkiego mieszania, osadnika pionowego z komorą reakcji oraz filtru piaskowego. Do komory szybkiego mieszania o czasie przetrzymania 3 minuty doprowadzano w sposób ciągły wodę surową i koagulant dolomitowy w postaci suspensji. Z komory szybkiego mieszania woda z koagulantem przepływała do rury centralnej osadnika pionowego, w którym następowała flokulacja. Warstwę osadu zawieszonego utrzymywano na wysokości 0,6 m. W strefie klarowania osadnika prędkość pionowa przepływu wody wynosiła  $2,5 \text{ mm s}^{-1}$ . Sklarowaną wodę rekarbonizowano gazowym dwutlenkiem węgla do pH 8,2 i następnie filtrowano



z szybkością  $5 \text{ m h}^{-1}$  przez piaskowe złożo filtracyjne w następujących parametrach:  $d_{10} = 0,5 \text{ mm}$ ;  $WR = 1,6$ ;  $H_{zł} = 1,0 \text{ m}$ . W próbach po koagulacji, rekarbonizacji i filtracji wykonywano oznaczenia fizyczno-chemiczne tak jak w p. 6.3. a ponadto oznaczano objętość jednostkową i uwodnienie osadu pokoagulacyjnego pobranego z osadnika.

## 7. PRZYGOTOWANIE KOAGULANTU DOLOMITOWEGO

Badania obejmowały określenie warunków przetwarzania surowego dolomitu w koagulant efektywny w koagulacji domieszek wody.

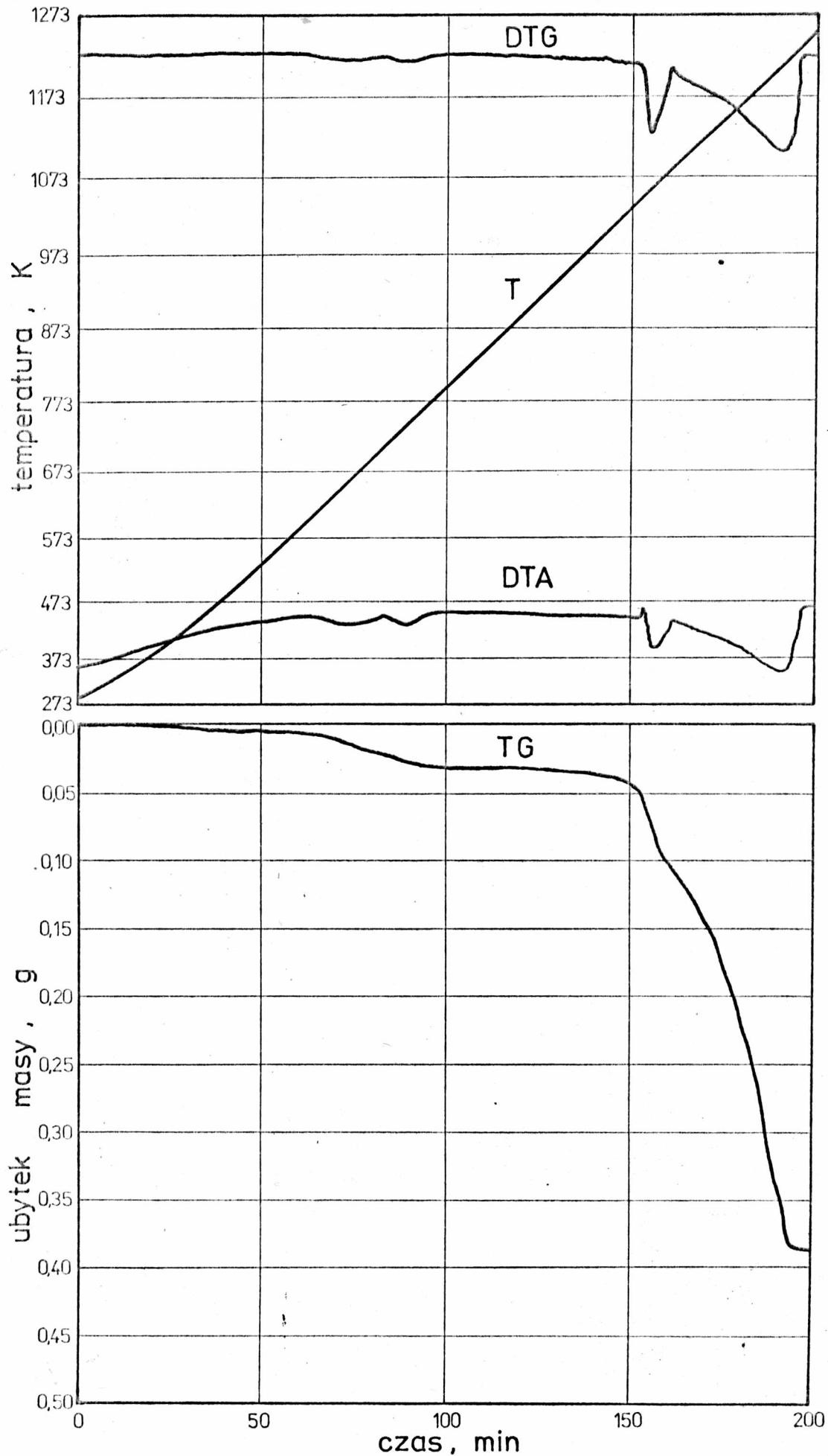
### 7.1. Dekarbonizacja dolomitu.

Badania procesu dekarbonizacji dolomitu miały na celu ustalenie optymalnej temperatury i czasu termicznej dysocjacji surowego minerału, pozwalających na otrzymanie produktu zawierającego aktywne formy tlenku wapniowego i magnezowego. Badaniom poddano trzy partie minerału pochodzące ze złóż Rędziny, Stronie Śląskie i Żelatowa. Skład chemiczny dolomitów z poszczególnych złóż przedstawiono w tabeli 10. Dysocjację termiczną poszczególnych prób prowadzono w zakresie temperatur do 773 do 1173 K zmieniając czas procesu od 1 do 8 godzin. Czynnikiem określającym stopień rozkładu węglanów do tlenków był ubytek masy dolomitu spowodowany głównie dwutlenkiem węgla, który jest lotnym produktem rozkładu węglanów. Wyniki badań zestawiono w tabelach 12-14.

#### 7.1.1. Dekarbonizacja dolomitu ze złoża Rędziny

Dolomit ze złoża Rędziny zawierał wapń przeliczony na  $\text{CaCO}_3$  w ilości średnio 54,5 % oraz magnez przeliczany na  $\text{MgCO}_3$  w ilości średnio 30,6 %.

Wyniki termicznej analizy różnicowej dolomitu surowego przedstawiono na rysunku 10. Krzywa termograwimetryczna (TG) uzyskana dla prędkości wzrostu temperatury  $5 \text{ deg min}^{-1}$  wykazuje, że po przekroczeniu temperatury 1223 K nie następował już dalszy rozkład badanej próby wyrażony ubytkiem jej masy. Całkowity



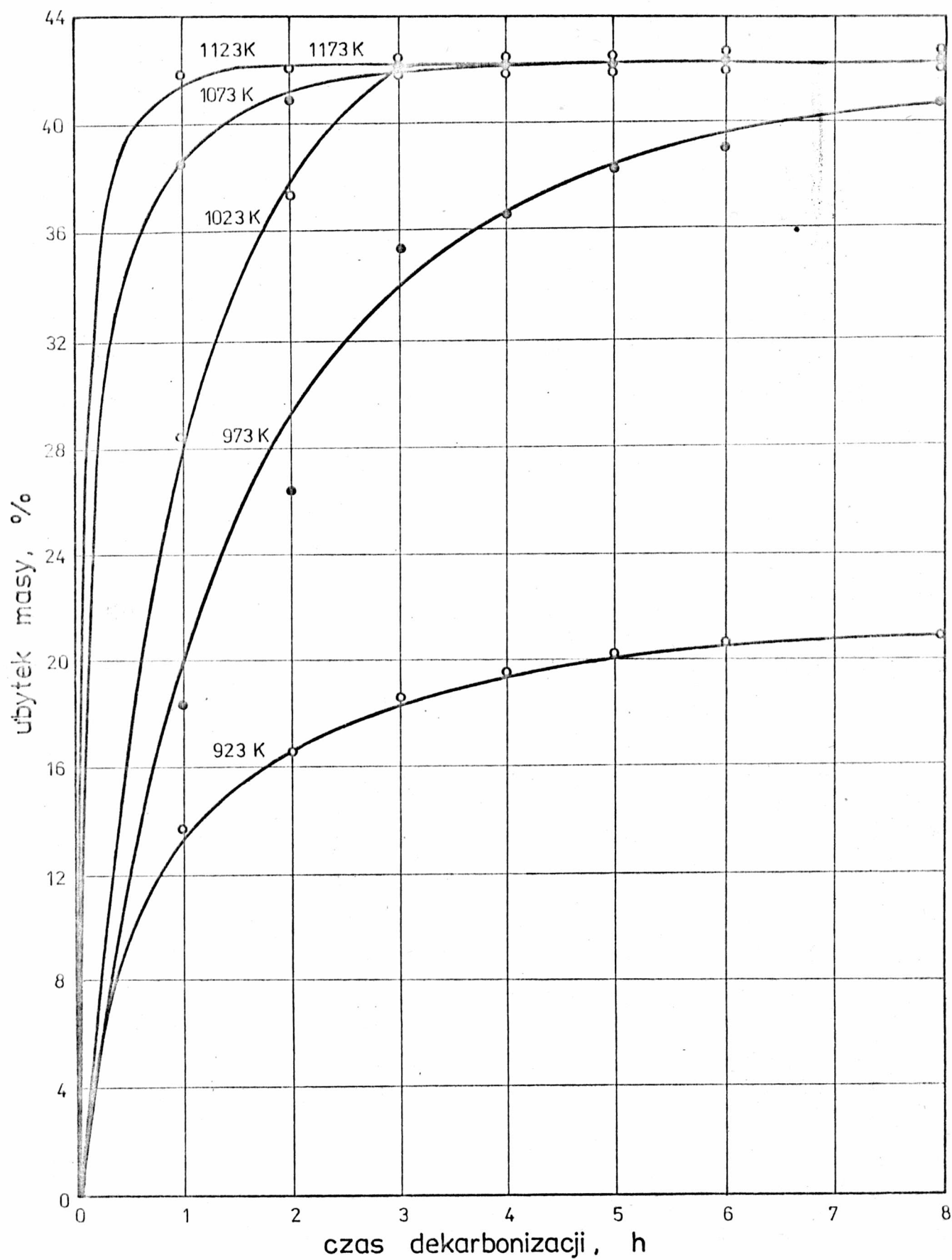
Rys. 10. Termogram dolomitu surowego ze złoża Rędziny.  
Masa próby 0,963 g.

ubytek masy w badaniach termograwimetrycznych wynosił 40,5 %. Na krzywej termograwimetrycznej różniczkowej (DTG) występują dwa minima wskazujące na temperaturę, w której szybkość termicznego rozkładu jest maksymalna. Na krzywej DTA występują dwa wyraźne efekty endotermiczne, którym towarzyszy ubytek masy na krzywej TG. Pierwszy efekt w temperaturze 1053 K odpowiada rozkładowi węglanu magnezowego natomiast drugi, w temperaturze 1203 K odpowiada rozkładowi węglanu wapniowego. Niezbyt wyraźne efekty endotermiczne w temperaturach 673 i 753 K odpowiadają prawdopodobnie rozkładowi ilastych domieszek dolomitu.

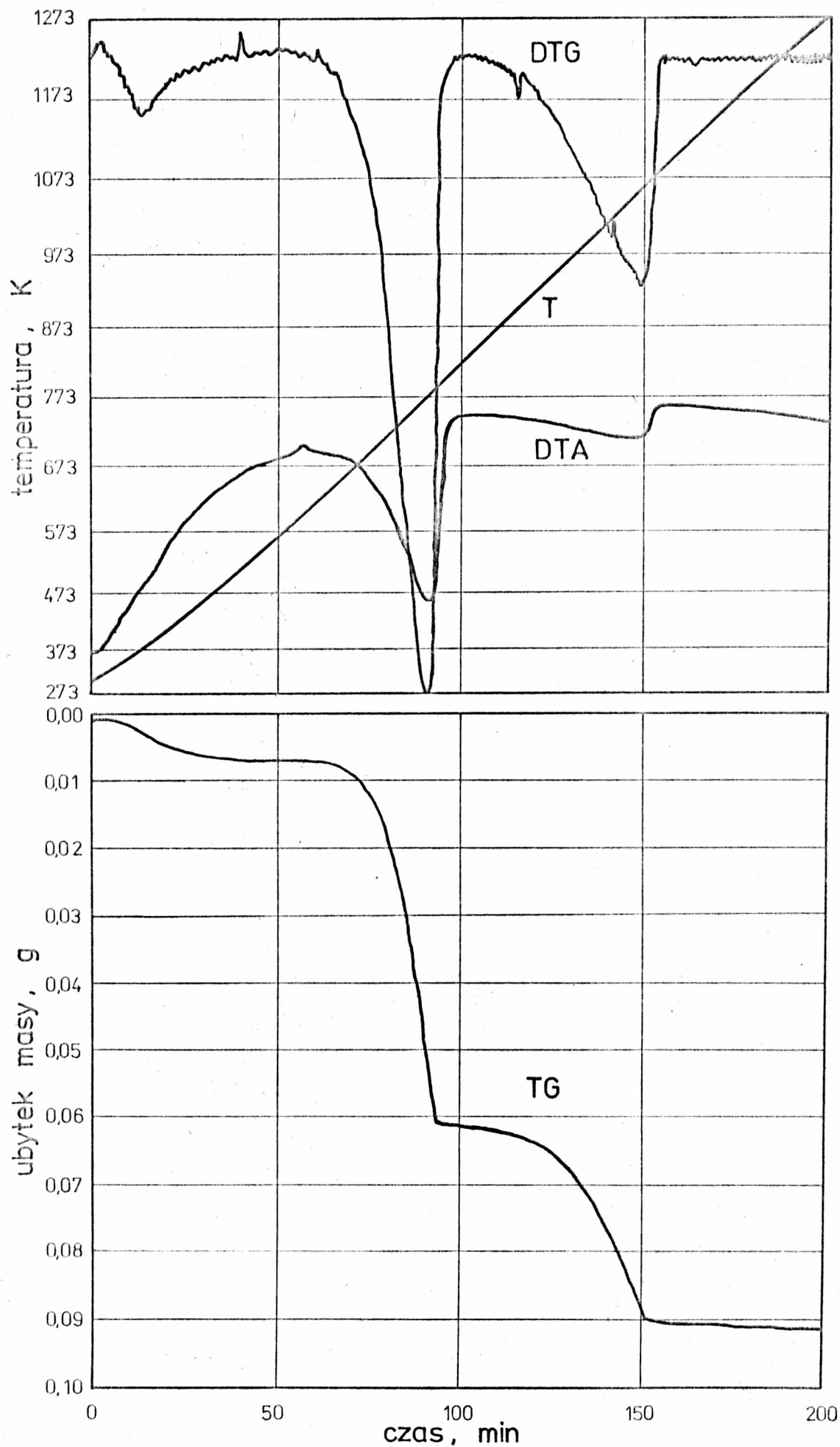
Wyniki badań kinetyki dekarbonizacji dolomitu przedstawiono graficznie na rysunku 11. Najwyższy ubytek masy dolomitu wynosił 42,4 % w stosunku do próby surowej i był osiąganym w temperaturze 1023 i 1073 K po czasie 3 godzin. Temperatura 923 K nie zapewniała całkowitego rozkładu dolomitu nawet po 8 godzinach trwania procesu. Przebieg krzywej ubytku masy w tej temperaturze wskazuje, że dalsze przedłużanie czasu dekarbonizacji nie zapewniłoby całkowitego rozkładu dolomitu. Uzyskany ubytek masy około 20 % wskazuje na rozkład jedynie frakcji węglanu magnezowego w tej temperaturze. W temperaturach 1123 i 1173 K czas dekarbonizacji dolomitu nie przekraczał 1 godziny.

Skład chemiczny całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Rędziny przedstawiono w tabeli 11. Dolomit ten zawierał wapń przeliczony na CaO w ilości średnio 61,5 % oraz magnez przeliczony na MgO w ilości średnio 26,8 %.

Termogram dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego przedstawiono na rysunku 12. Ubytek masy próby wg krzywej TG wynosił 14 % i był prawdopodobnie spowodowany rozkładem wodorotlenku wapniowego w temperaturze 783 K powstałego na skutek hydratacji tlenku wapniowego parą z powietrza oraz rozkładem resztek węgla-



Rys. 11. Kinetyka termicznej dekarbonizacji dolomitu ze złoża Rędziny.



Rys. 12. Termogram całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Rędziny. Masa próby 0,646 g.

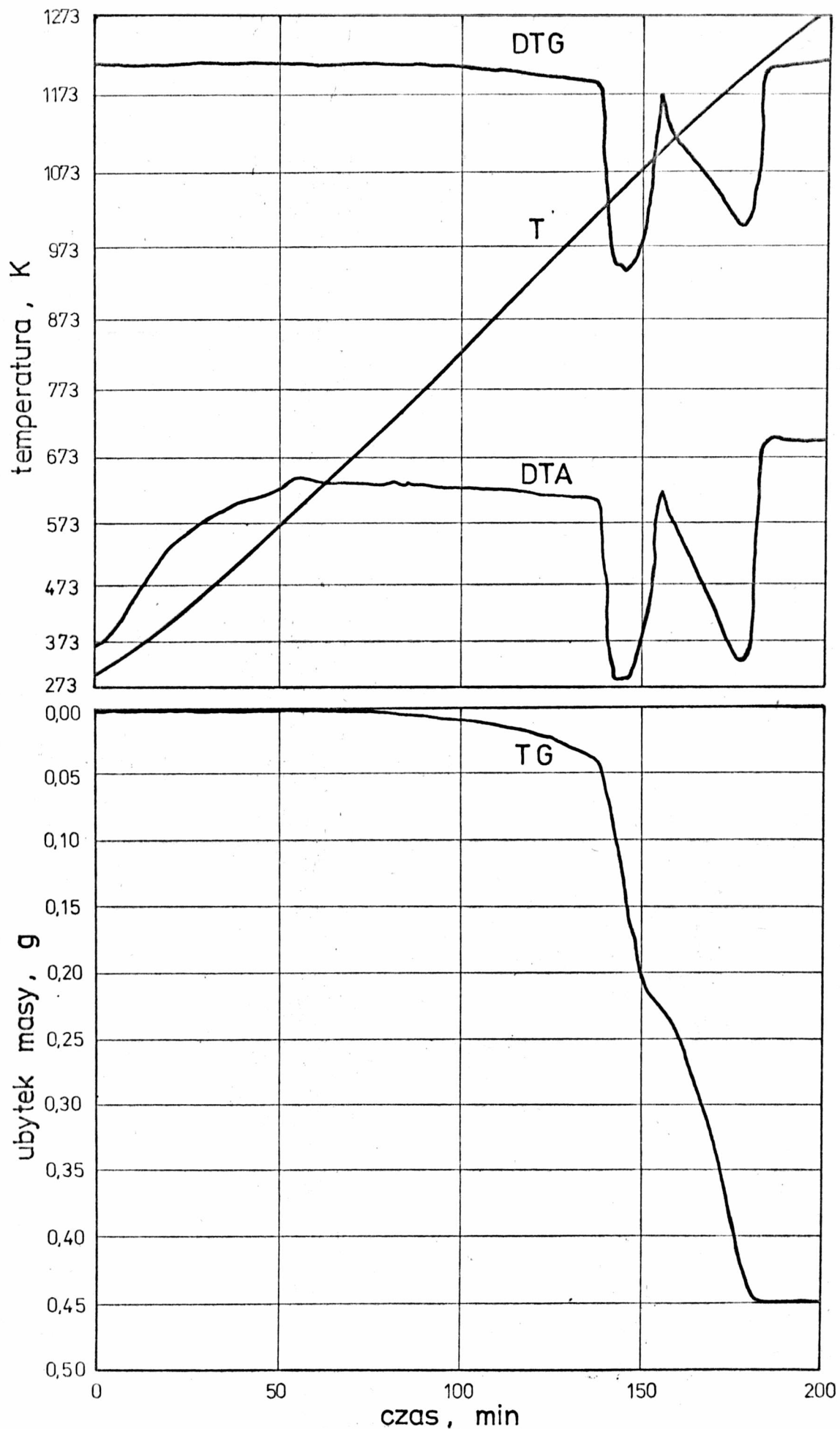
nu wapniowego w temperaturze 1063 K lub też  $\text{CaCO}_3$  powstałego na skutek rekarbonizacji  $\text{CaO}$  dwutlenkiem węgla z atmosfery. Fakty te znajdują potwierdzenie w dwóch efektach endotermicznych na krzywej DTA.

#### 7.1.2. Dekarbonizacja dolomitu ze złoża Stronie Śląskie

Dolomit ze złoża Stronie Śląskie zawierał wapń przeliczony na  $\text{CaCO}_3$  w ilości średnio 36,4 % oraz magnez przeliczony na  $\text{MgCO}_3$  w ilości średnio 23,2 %.

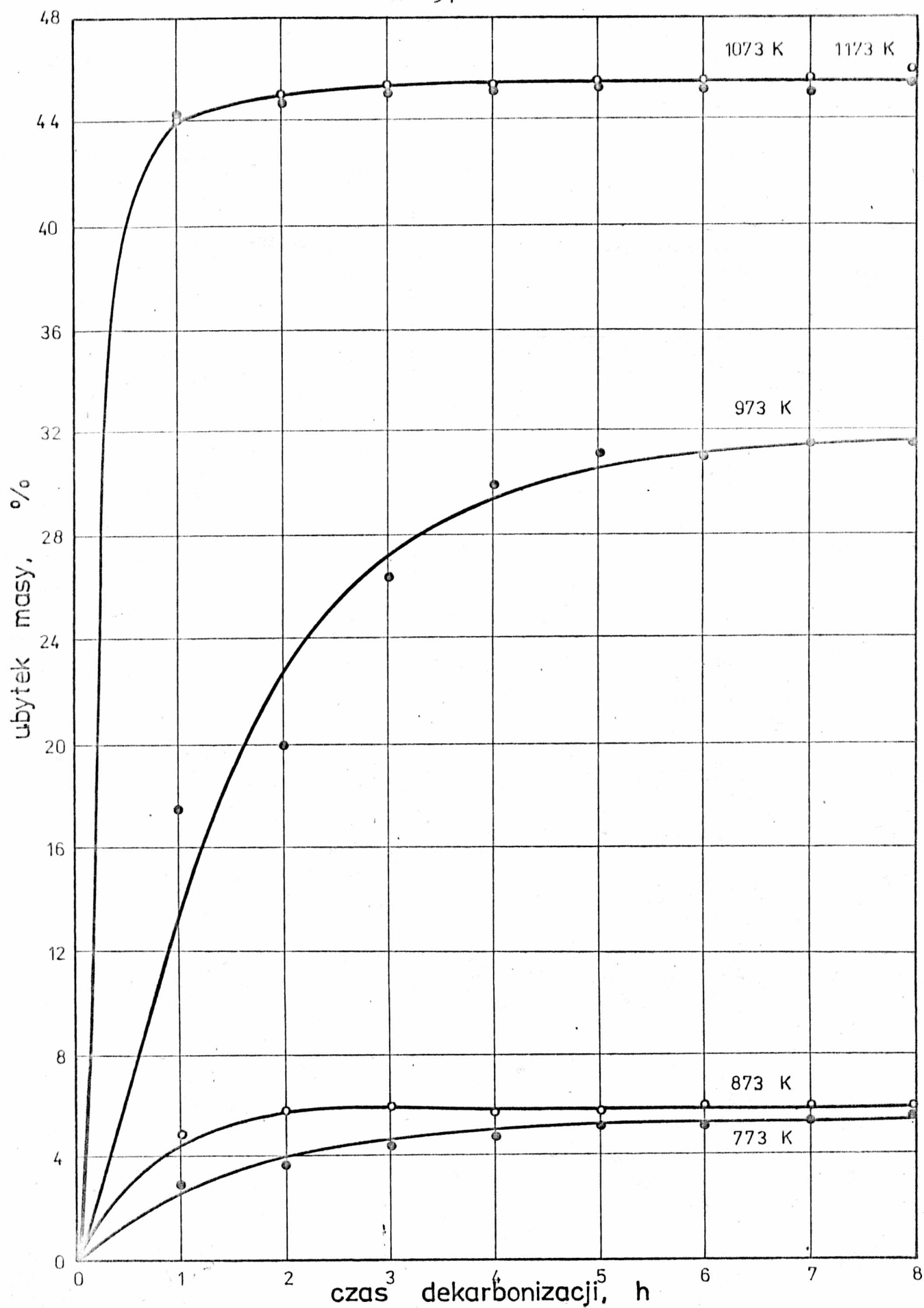
Wyniki termicznej analizy różnicowej surowego minerału przedstawiono na rysunku 13. Krzywa termograwimetryczna (TG) uzyskana przy prędkości wzrostu temperatury  $5 \text{ deg min}^{-1}$  wskazuje na zakończenie termicznego rozkładu dolomitu w temperaturze 1213 K. Powyżej tej temperatury nie zaobserwowano dalszego rozkładu badanej próby wyrażonego ubytkiem jej masy. Całkowity ubytek masy próby według krzywej TG wynosił 47 %. Dwa efekty endotermiczne na krzywej DTA w temperaturach 1043 i 1193 K odpowiadają rozkładowi węglanów wapnia i magnezu.

Wyniki badań kinetyki termicznego rozkładu dolomitu ze Stronia Śląskiego przedstawiono na rysunku 14. Najwyższy ubytek masy badanej próby w ilości 46 % uzyskano w temperaturze 1973 K po 6 godzinach trwania procesu. Jednocześnie praktycznie całkowity rozkład dolomitu miał miejsce w temperaturach 1073 i 1173 K już po 3 godzinach dekarbonizacji. Temperatura 973 K nie zapewniała rozkładu minerału w odpowiednim stopniu, a temperatury niższe (773 i 873 K) praktycznie nawet nie zapoczątkowały dekarbonizacji. Dolomit zdekarbonizowany zawierał wapń przeliczony na  $\text{CaO}$  w ilości średnio 43,7 % oraz magnez przeliczony na  $\text{MgO}$  w ilości średnio 18,5 %.

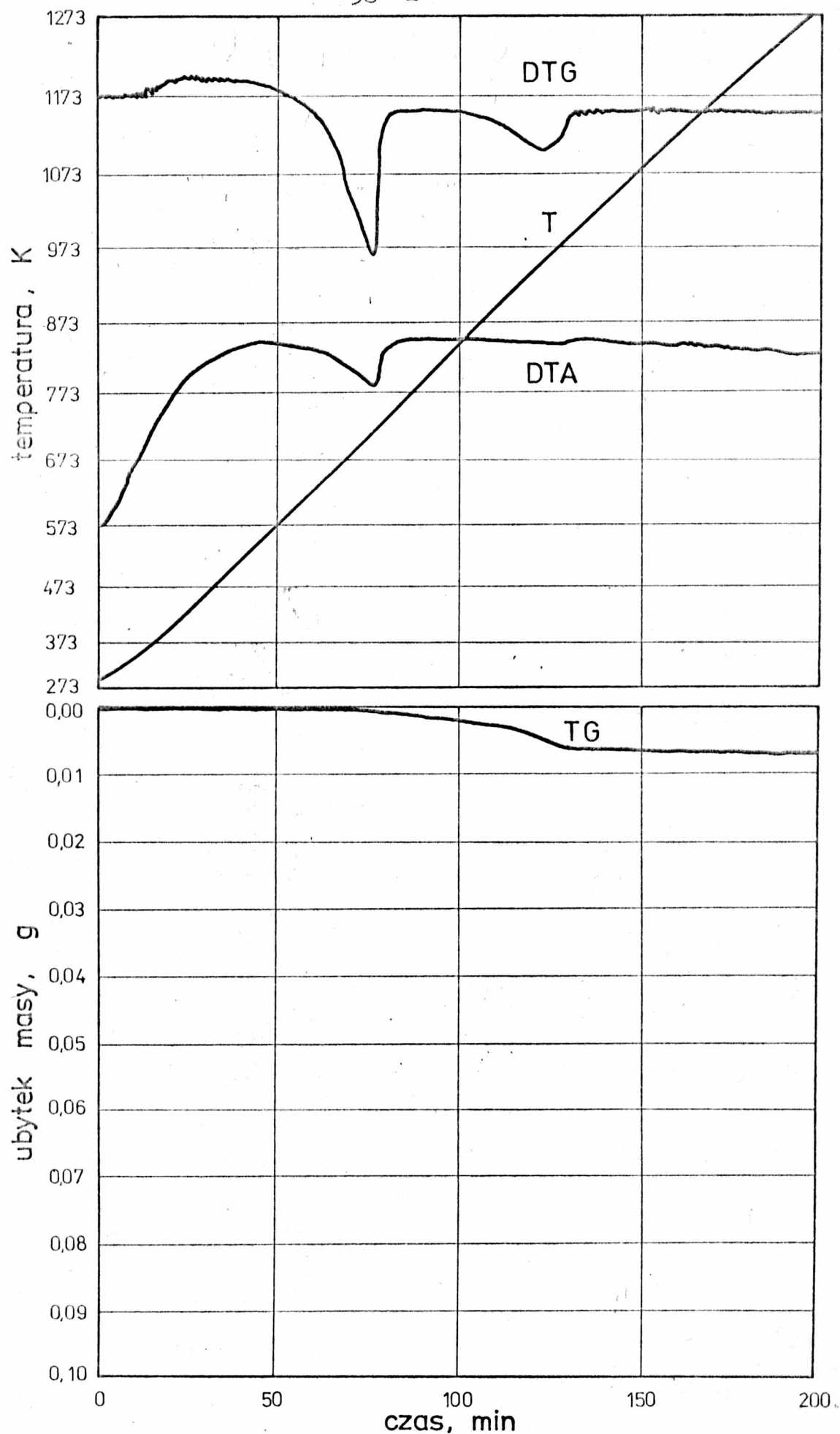


Rys. 13. Termogram dolomitu surowego ze złoża Stronie Śląskie. Masa próby 0,958 g.





Rys. 14. Kinetyka termicznej dekarbonizacji dolomitu ze złoża Stronie Śląskie.



Rys. 15. Termogram całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu ze złoża Stronie Śląskie. Masa próby 0,648 g.

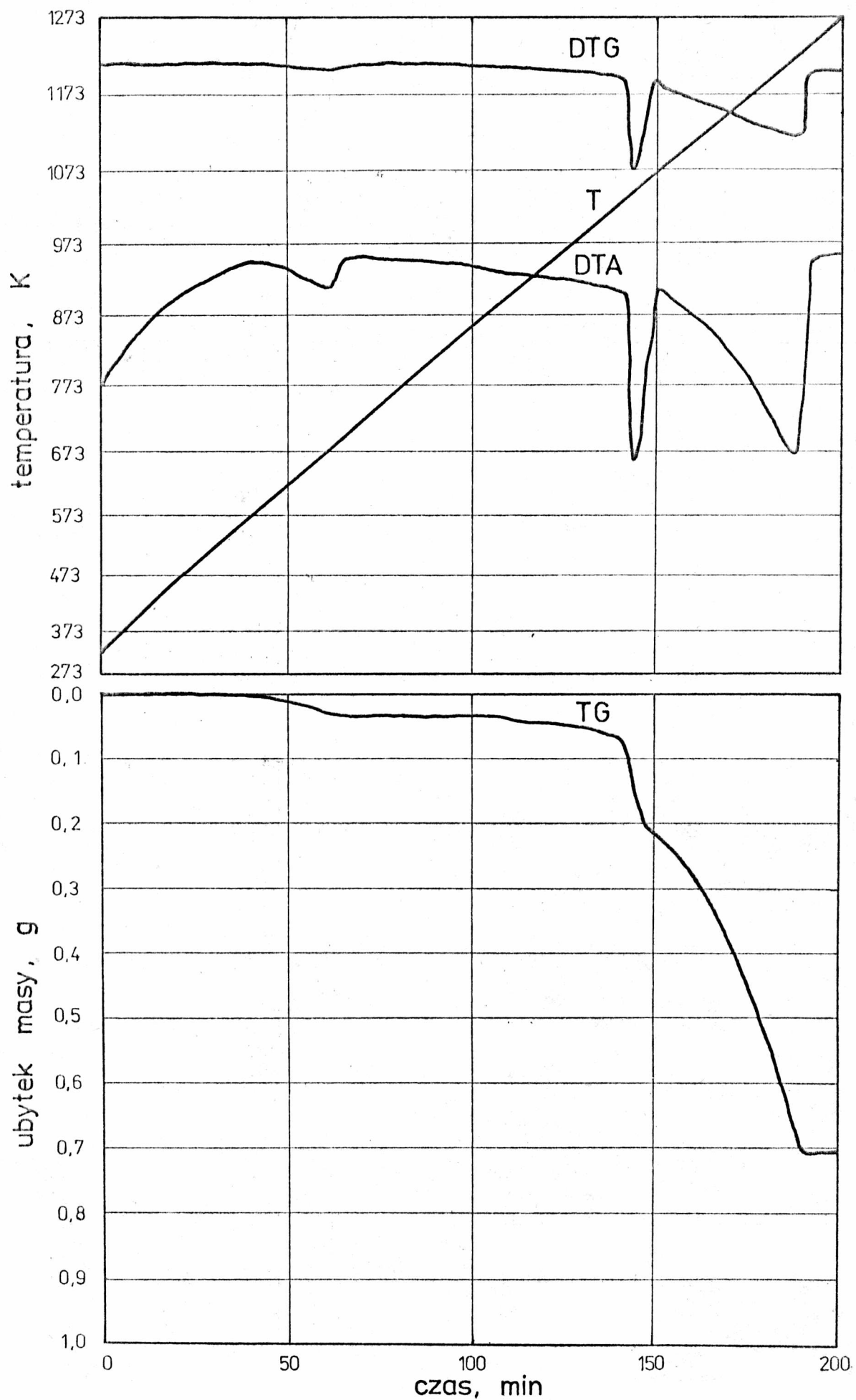
Termogram dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego przedstawiono na rysunku 15. Całkowity ubytek masy wynosił około 1 %, co świadczy o całkowitym rozkładzie badanej próby, a także o braku dostępu pary wodnej i dwutlenku węgla podczas jej przechowywania.

### 7.1.3. Dekarbonizacja dolomitu ze złoża Żelatowa

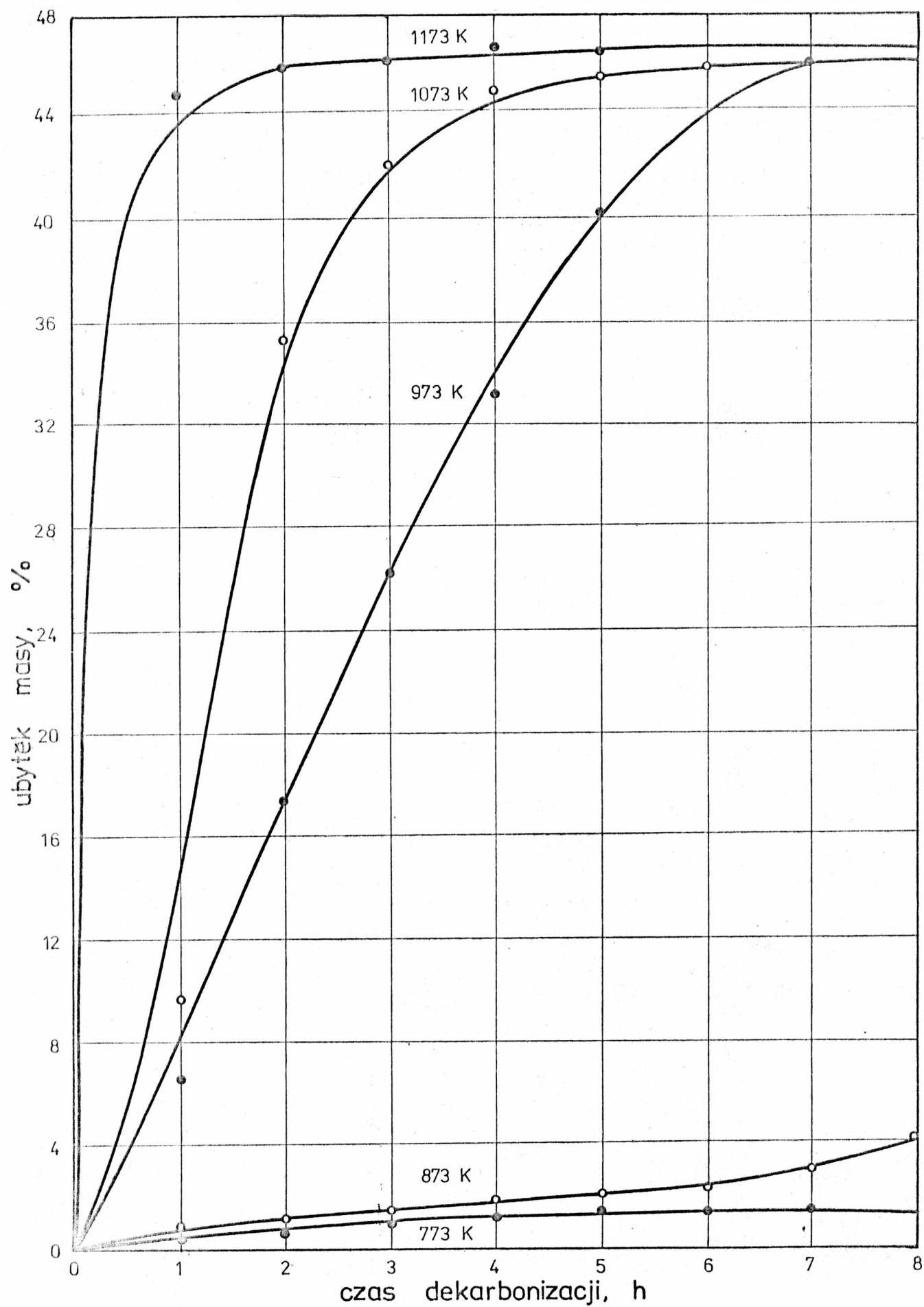
Dolomit surowy ze złoża Żelatowa zawierał wapń wyrażony jako  $\text{CaCO}_3$  w ilości średnio 42,2 % oraz magnez wyrażony jako  $\text{MgCO}_3$  w ilości średnio 28,1 %.

Termogram surowego minerału przedstawiono na rysunku 16. Przebieg krzywej termograwimetrycznej TG wskazuje, że zakończenie dekarbonizacji nastąpiło w temperaturze 1203 K, o czym świadczy brak dalszego ubytku masy powyżej tej temperatury. Całkowity ubytek masy badanej próby wynosił 46 %. Rozkładowi węglanu magnezowego i wapniowego odpowiadały dwa efekty endotermiczne na krzywej DTA, odpowiednio w temperaturze 1023 i 1193 K.

Badania kinetyki dekarbonizacji dolomitu przedstawiono na rysunku 17. Najwyższy ubytek masy wynosił prawie 47 % i był osiągany po 4 godzinach rozkładu próby w temperaturze 1173 K. Praktycznie całkowity rozkład dolomitu otrzymano także w temperaturze 1073 i 973 K, odpowiednio po czasie 6 i 7 godzin trwania procesu. Niższe temperatury dekarbonizacji (873 i 773 K) nie powodowały praktycznie jakiegokolwiek rozkładu dolomitu niezależnie od czasu trwania procesu. Dolomit całkowicie zdekarbonizowany zawierał wapń przeliczony na  $\text{CaO}$  w ilości średnio 47,4 % oraz magnez przeliczony na  $\text{MgO}$  w ilości średnio 22,1 %.



Rys. 16. Termogram dolomitu surowego ze złoża Żelazowa. Masa próby 1,561 g.



Rys. 17. Kinetyka termicznej dekarbonizacji  
dolomitu ze złoża Żelazowa.

## 7.2. Podsumowanie wyników badań termicznej dekarbonizacji dolomitu.

Przebieg termicznej dekarbonizacji dolomitu zależy od składu chemicznego surowego minerału oraz od temperatury i czasu trwania procesu. Jako kryterium sprawności procesu dekarbonizacji dolomitu przyjęto uzyskanie granicznego ubytku masy badanego minerału.

Graniczny ubytek masy poszczególnych prób osiągany był najszybciej w temperaturze 1173 K. Maksymalny ubytek masy wynoszący 47 % otrzymano dla dolomitu ze złoża Żelatowa po 3 godzinach rozkładu próby w temperaturze 1173 K. Całkowity rozkład minerału wystąpił także w temperaturze 1073 K, lecz wymagał już prawie dwukrotnie dłuższego czasu. Podobne prawidłowości wynikają również z przebiegu dekarbonizacji dolomitu ze złoża Rędziny i Stronie Śląskie. Optymalny zakres temperatury dla których uzyskano graniczny ubytek masy dolomitu wynosił 1023-1173 K i był w zasadzie zgodny z wynikami analiz termograwimetrycznych. Rozkład termiczny w tym zakresie temperatur w czasie 1-6 godzin pozwolił na całkowitą dekarbonizację wszystkich prób dolomitu.

Porównując wartości granicznych ubytków masy poszczególnych prób z badań kinetyki dekarbonizacji dolomitu z wynikami termicznej analizy różnicowej można stwierdzić, że wystąpiła duża zgodność otrzymanych rezultatów z przebiegiem krzywych termograwimetrycznych. Znajomość termogramów surowych dolomitów może być wykorzystana do doboru właściwego zakresu temperatur ich termicznej dekarbonizacji.

Na podstawie przebiegu charakterystyk ubytku masy w funkcji temperatury i czasu dekarbonizacji widać wyraźnie, że czas

trwania dekarbonizacji dolomitu jest równie istotnym parametrem przebiegu procesu co temperatura. Ogólna prawidłowość, zgodnie z którą im wyższa temperatura tym krótszy czas rozkładu, nabiera w przypadku dekarbonizacji dolomitu szczególnego znaczenia. Temperatura i czas dekarbonizacji dolomitu powinny być tak dobrane, aby zapewnić całkowity rozkład węglanu wapniowego, a jednocześnie nie „przepalić” powstałego wcześniej tlenku magnezowego, co pogorszyłoby jego zdolność do hydratacji.

### 7.3. Hydratacja dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego.

Badania hydratacji dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego miały na celu określenie reaktywności w stosunku do wody, a także stopnia jego hydratacji w zależności od ilości wody oraz warunków dekarbonizacji.

Za miarę reaktywności dolomitu przyjęto prędkość przyrostu temperatury w czasie hydratacji, zdefiniowaną jako stosunek maksymalnego przyrostu temperatury do czasu uzyskania maksymalnej temperatury hydratacji.

Za miarę efektywności przebiegu procesu uwadniania dolomitu zdekarbonizowanego przyjęto stopień hydratacji wyrażony w procentach, zdefiniowany jako stosunek przyrostu masy dolomitu po czasie jednej doby do stechiometrycznej ilości wody potrzebnej do całkowitego uwodnienia tlenków wapnia i magnezu. Założono przy tym, że przyrost masy dolomitu jest spowodowany jedynie przyłączeniem wody przez tlenek wapniowy i magnezowy, oraz że w procesie hydratacji nie biorą udziału pozostałe składniki dolomitu.

Dodatkowym celem badań hydratacji dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego był wybór warunków dekarbonizacji i uwadnia-

nia zapewniających otrzymanie produktu o najwyższej reaktywności. Wyniki badań zebrano w tabelach 15-30.

### 7.3.1. Hydratacja dolomitu ze złoża Rędziny

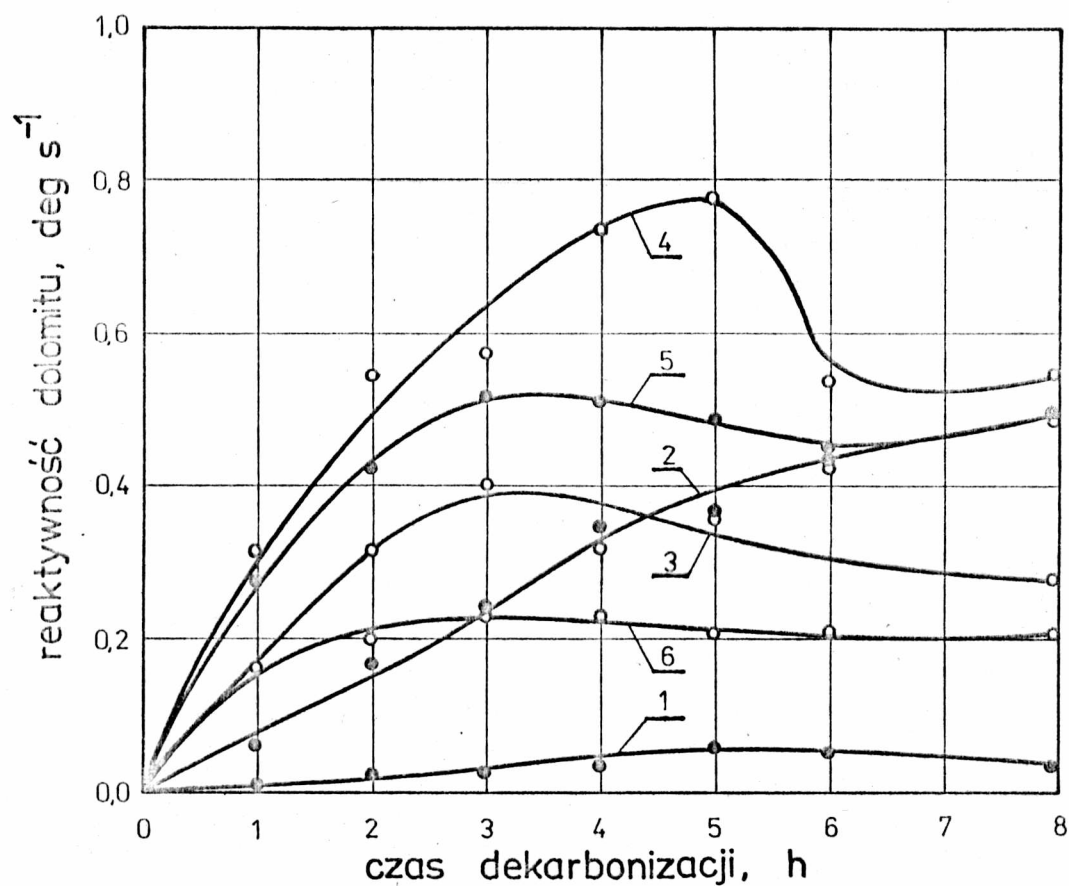
Przebieg zmian reaktywności dolomitu z zależności od temperatury i czasu dekarbonizacji oraz warunków hydratacji przedstawiono na rysunkach 18-21.

Najwyższą reaktywność dolomitu zdekarbonizowanego (około  $4 \text{ deg s}^{-1}$ ) otrzymano dla minerału rozłożonego w temperaturach 1073 i 1123 K w czasie 2-3 godzin i następnie uwodnionego przy stosunku masowym wody do dolomitu 2:1. W temperaturze 1173 K uzyskano produkt o nieco mniejszej reaktywności, natomiast produkty powstałe w temperaturach poniżej 1073 K charakteryzowały się już znacznie niższą reaktywnością, bądź nie wykazywały jej zupełnie. Po osiągnięciu wartości maksymalnej, reaktywność wszystkich prób malała wraz ze wzrostem czasu dekarbonizacji.

Na podstawie przebiegu krzywych obrazujących zależność reaktywności dolomitu od warunków jego hydratacji można stwierdzić, że najszybciej przebiegało uwadnianie dolomitu wodą w ilości dwukrotnie większej od masy dolomitu. Przy stosunku wody do dolomitu równym 3:1 otrzymano nieco mniejszą szybkość hydratacji, natomiast przy proporcjach 1:1 reaktywność dolomitu wynosiła już tylko od kilku do około 20 % reaktywności maksymalnej.

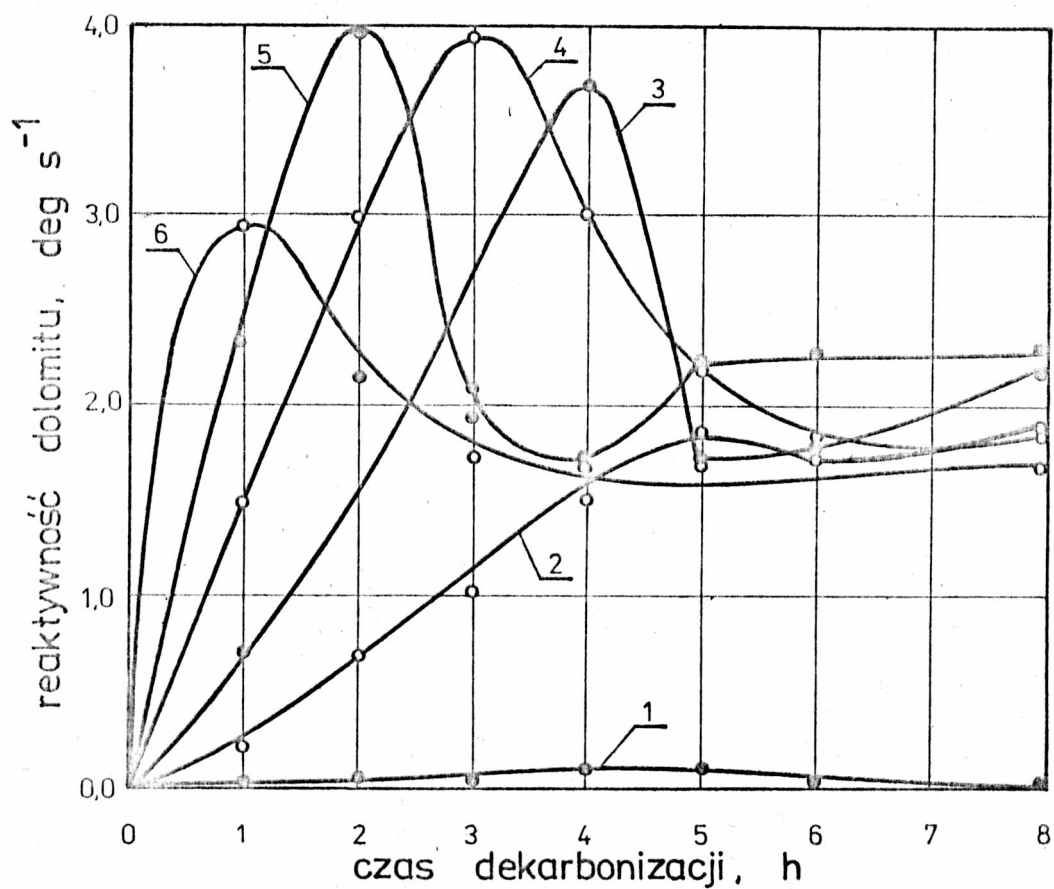
Zróznicowane wartości reaktywności dolomitu znajdują potwierdzenie w stopniu hydratacji poszczególnych prób. Najwyższy stopień hydratacji wynoszący 98,6 % wykazywała próba dolomitu zdekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin i następnie uwodniona przy proporcji wody do dolomitu 2:1. Tak





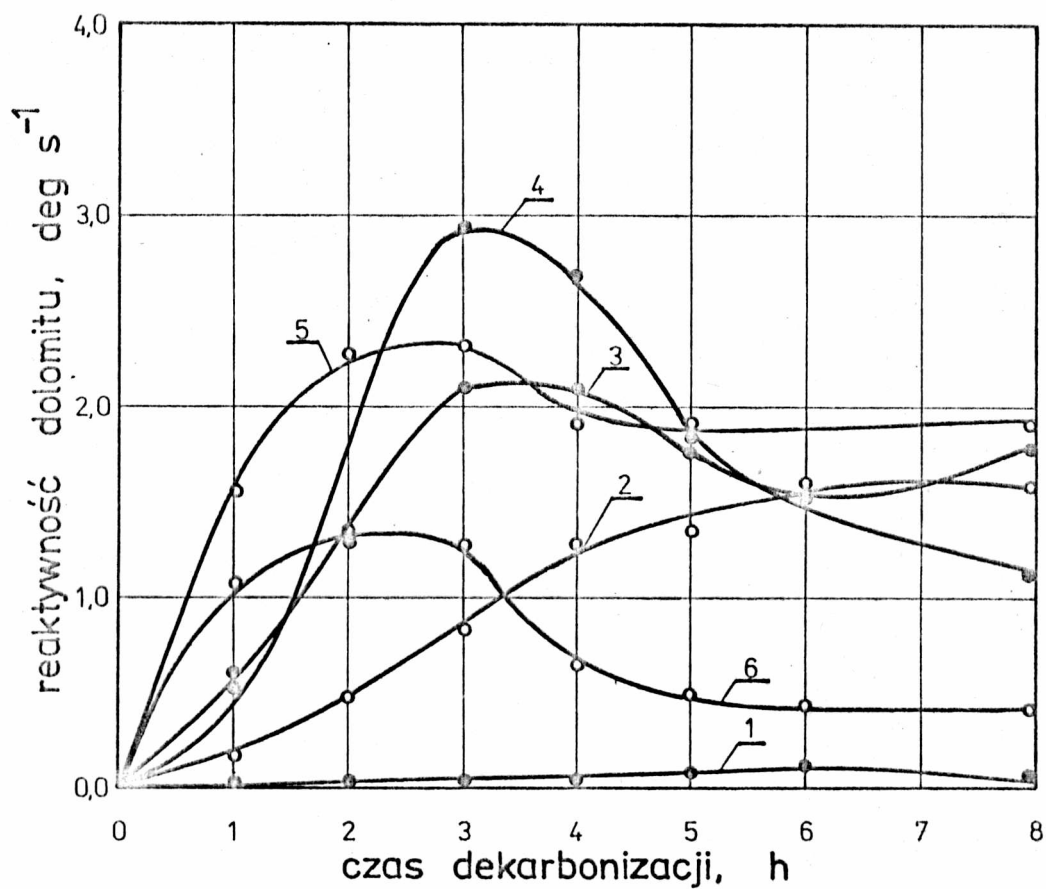
Rys. 18. Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Rędziny na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 1:1.

- 1 - Temperatura dekarbonizacji 923 K,
- 2 - Temperatura dekarbonizacji 973 K,
- 3 - Temperatura dekarbonizacji 1023 K,
- 4 - Temperatura dekarbonizacji 1073 K,
- 5 - Temperatura dekarbonizacji 1123 K,
- 6 - Temperatura dekarbonizacji 1173 K.



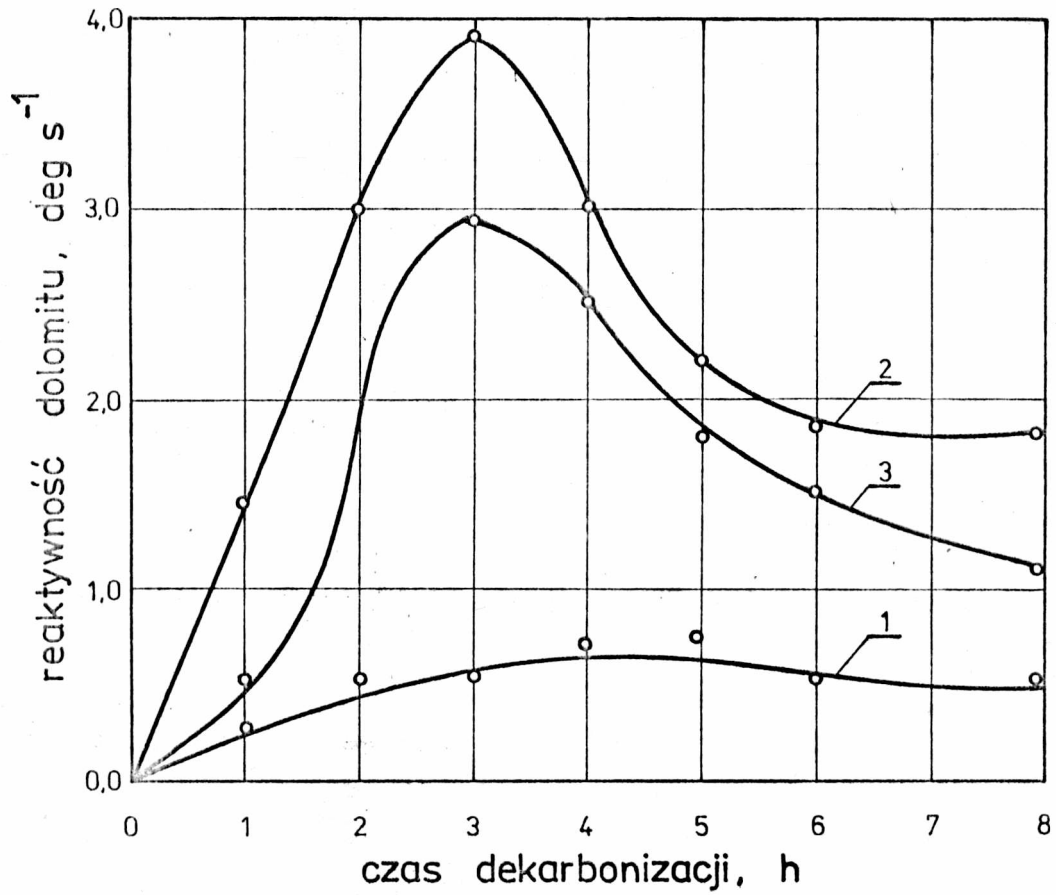
Rys. 19. Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Rędziny na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 2:1.

- 1 - Temperatura dekarbonizacji 923 K,
- 2 - temperatura dekarbonizacji 973 K,
- 3 - temperatura dekarbonizacji 1023 K,
- 4 - temperatura dekarbonizacji 1073 K,
- 5 - temperatura dekarbonizacji 1123 K,
- 6 - temperatura dekarbonizacji 1173 K.



Rys. 20. Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Rędziny na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 3:1.

- 1 - Temperatura dekarbonizacji 923 K,
- 2 - temperatura dekarbonizacji 973 K,
- 3 - temperatura dekarbonizacji 1023 K,
- 4 - temperatura dekarbonizacji 1073 K,
- 5 - temperatura dekarbonizacji 1123 K,
- 6 - temperatura dekarbonizacji 1173 K.



Rys. 21. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji.

- 1 - Hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 1:1,
- 2 - hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 2:1,
- 3 - hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 3:1.

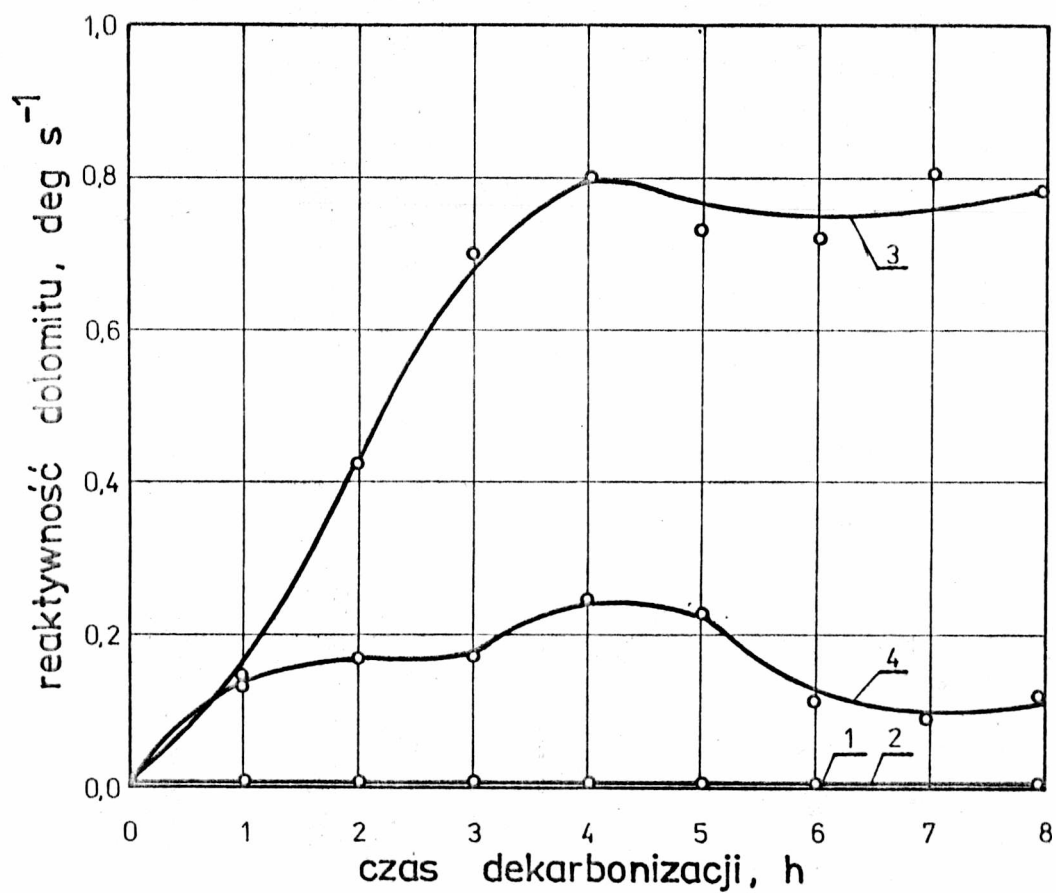
wysoki stopień hydratacji świadczy nie tylko o całkowitym uwodnieniu tlenku wapniowego, ale także o całkowitym uwodnieniu tlenku magnezowego. Stopień hydratacji dolomitu dekarbonizowanego w temperaturach 1073-1173 K wynosił od 89,1 do 98,6 % co świadczy o całkowitej dekarbonizacji węglanów wapnia i magnezu w tym zakresie temperatur oraz praktycznie całkowitym uwodnieniu tlenków wapnia i magnezu do wodorotlenków. Próby dolomitu dekarbonizowane w temperaturach 973 i 1023 K wykazywały niższy stopień hydratacji, w granicach 69,3-78,6 %, co spowodowane było niepełnym rozkładem frakcji węglanu wapniowego w tych temperaturach.

### 7.3.2. Hydratacja dolomitu ze złoża Stronie Śląskie

Wyniki badań hydratacji przedstawiono graficznie na rysunkach 22 i 23. Charakter przebiegu krzywych obrazujących zależność reaktywności dolomitu od warunków jego dekarbonizacji i hydratacji był w zasadzie zgodny z odpowiednimi krzywymi otrzymanymi dla dolomitu z Rędzin.

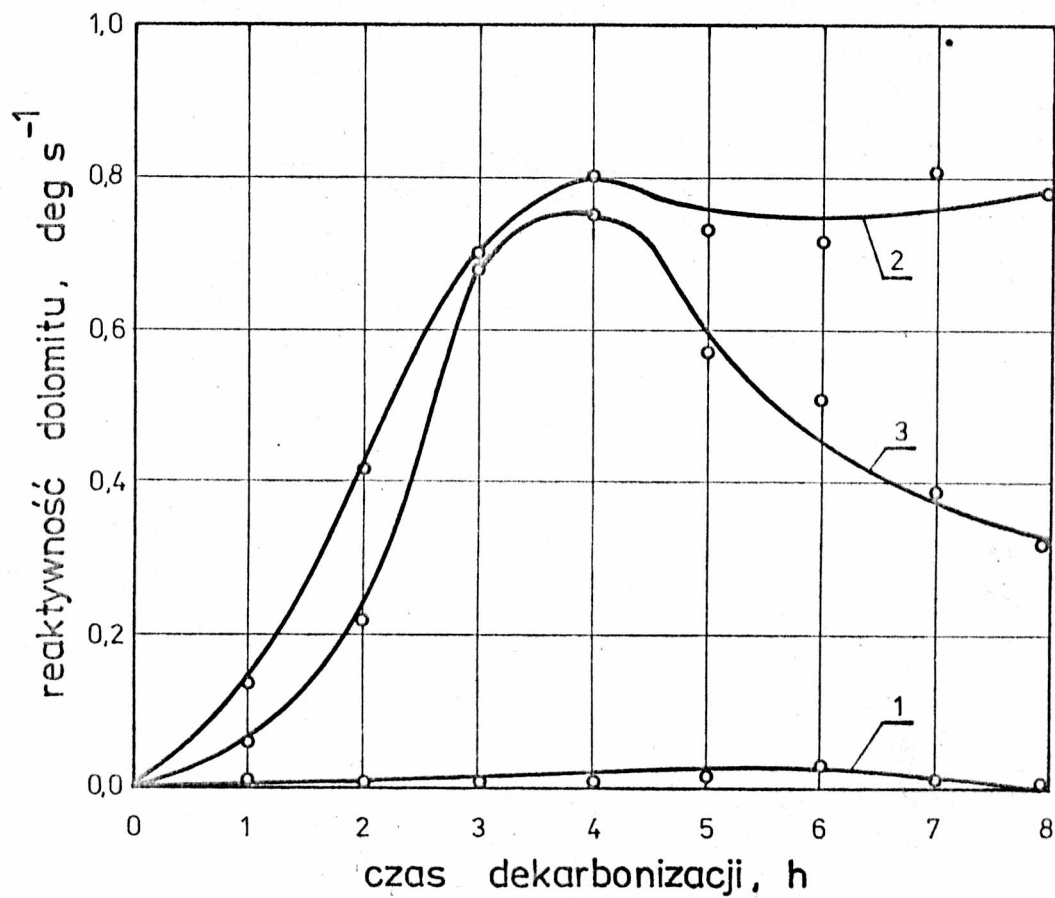
Dolomit o najwyższej reaktywności około  $0,8 \text{ deg s}^{-1}$  otrzymano po dekarbonizacji surowego minerału w temperaturze 1073 K w czasie 4 godzin i uwodnieniu wodą w proporcji 2:1. Dolomit dekarbonizowany w temperaturze 1173 K hydratyzował znacznie wolniej, natomiast próby dekarbonizowane w temperaturach 873 i 973 K praktycznie nie uwadniały się. Reaktywność dolomitu rozkładanego w temperaturze 1173 K wynosiła  $0,25 \text{ deg s}^{-1}$ , natomiast próby otrzymane w temperaturach 873 i 973 K nie wykazywały reaktywności.

Najwyższy stopień hydratacji wynoszący 87,2 % wykazywał dolomit rozłożony w temperaturze 1073 K uwodniony wodą w pro-



Rys. 22. Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Stronie Śląskie na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 2:1.

- 1 - Temperatura dekarbonizacji 873 K,
- 2 - temperatura dekarbonizacji 973 K,
- 3 - temperatura dekarbonizacji 1073 K,
- 4 - temperatura dekarbonizacji 1173 K.



Rys. 23. Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji.

- 1 - Hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 1:1,
- 2 - hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 2:1,
- 3 - hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 3:1.

porcji 2:1. Dla temperatury 1173 K, zapewniającej całkowity rozkład dolomitu otrzymano niższy stopień hydratacji 76,5 %, co świadczy o niepełnym uwodnieniu tlenku magnezowego.

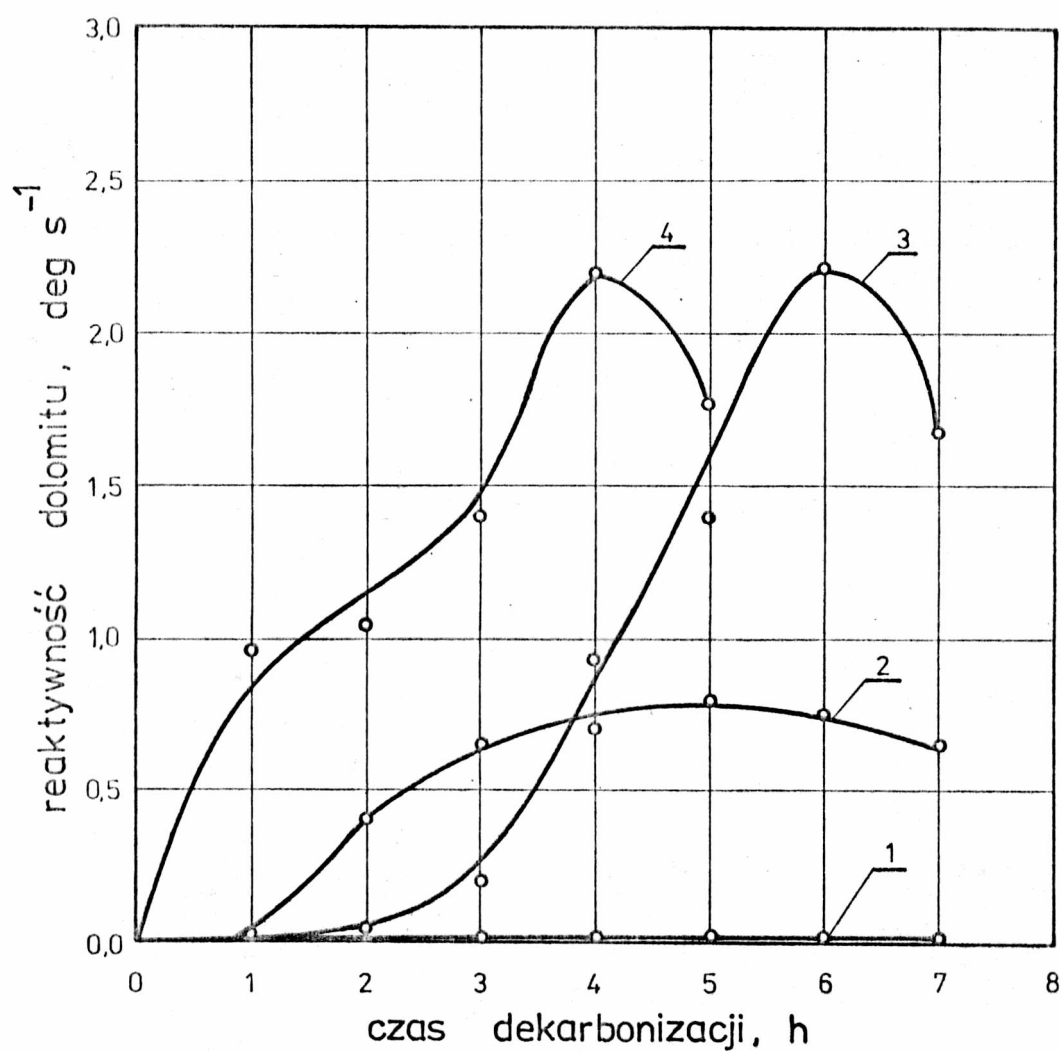
### 7.3.3. Hydratacja dolomitu ze złoża Żelatowa

Wyniki badań hydratacji dolomitu ze złoża Żelatowa przedstawiono na rysunkach 24 i 25.

Największą reaktywnością około  $2,2 \text{ deg s}^{-1}$  charakteryzowały się próby dolomitu dekarbonizowanego w temperaturach 1073 i 1173 K w czasie odpowiednio 4 i 6 godzin, uwodnione w proporcji wody do dolomitu 2:1. W niższych temperaturach dekarbonizacji w zakresie 773-973 K otrzymano produkt o reaktywności poniżej  $0,75 \text{ deg s}^{-1}$ . Z przebiegu krzywych obrazujących zależność reaktywności od ilości wody użytej do hydratacji wynika, że najszybciej przebiegało uwadnianie dolomitu wodą w ilości dwukrotnie większej od masy badanych prób. Przy stosunku wody do dolomitu równym 3:1 jego reaktywność malała, natomiast przy stosunku 1:1 reaktywność była już znacznie mniejsza od wartości maksymalnej.

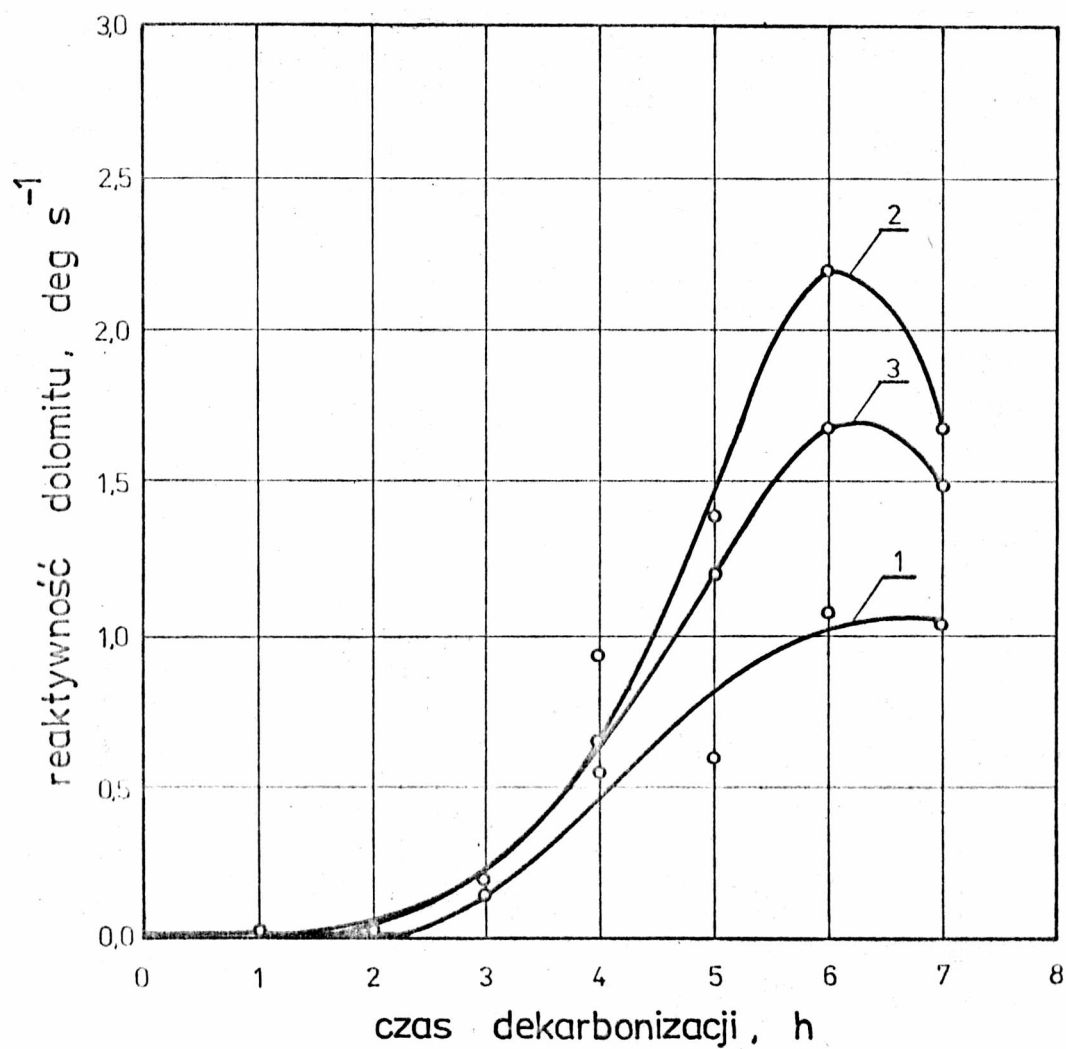
Stopień hydratacji prób zdekarbonizowanych w temperaturze 1173 K był prawie całkowity i wynosił 90,1-96,8 %. Również całkowitą hydratację uzyskano dla dolomitu zdekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w czasie powyżej 4 godzin. Rozkład minerału w temperaturze 973 K w czasie 1-3 godzin był tylko częściowy, co uwiadamia się w niewielkim stopniu jego hydratacji w granicach 32,1-36,2 %. Wydłużanie czasu dekarbonizacji do 6-7 godzin spowodowało wzrost stopnia hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego do prawie 80 %.





Rys. 24. Wpływ warunków dekarbonizacji i hydratacji dolomitu ze złoża Żelatowa na jego reaktywność przy stosunku wody do dolomitu 2:1.

- 1 - Temperatura dekarbonizacji 873 K,
- 2 - temperatura dekarbonizacji 973 K,
- 3 - temperatura dekarbonizacji 1073 K,
- 4 - temperatura dekarbonizacji 1173 K.



Rys. 25. Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa dekarbonizowanego w temperaturze 1073 K w zależności od warunków hydratacji.

- 1 - Hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 1:1,
- 2 - hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 2:1,
- 3 - hydratacja przy stosunku wody do dolomitu 3:1.

#### 7.4. Podsumowanie wyników badań hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego.

Przebieg hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego uzależniony był głównie od stopnia dekarbonizacji węglanów wapnia i magnezu oraz ilości wody użytej do uwadniania, a także od składu chemicznego surowego minerału. Jako kryterium efektywności hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego przyjęto uzyskanie maksymalnej reaktywności w stosunku do wody oraz maksymalnego stopnia hydratacji.

Graniczny stopień hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego otrzymano praktycznie dla wszystkich prób minerałów poddanych termicznej dekarbonizacji w zakresie temperatur 1073-1173 K. Niższe temperatury rozkładu, niezależnie od czasu trwania procesu, nie zapewniły całkowitego rozkładu węglanów, z czego wynikała niezupełna hydratacja prób.

Reaktywność badanych dolomitów zależała od warunków ich dekarbonizacji oraz ilości wody w stosunku do dolomitu. Maksymalną reaktywność wykazywały próby dolomitu dekarbonizowane w zakresie temperatur 1073-1173 K w czasie 3-6 godzin, uwadniane następnie wodą w ilości dwukrotnie większej od masy dolomitu. Najwyższą reaktywność  $4 \text{ deg s}^{-1}$  wykazywał minerał ze złoża Rędziny rozłożony na tlenki w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin, uwodniony w proporcji wagowej wody do dolomitu 2:1.

Na podstawie charakterystyk hydratacji poszczególnych prób dolomitu można stwierdzić, że po osiągnięciu wartości maksymalnej, reaktywność dolomitu malała wraz ze wzrostem czasu dekarbonizacji. Również nadmiar wody powyżej proporcji 2:1 wpływał na znaczne obniżenie reaktywności dolomitu.

Końcowy stopień hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego nie zależał od jego reaktywności, zależał natomiast od temperatury zdekarbonizacji i był w zasadzie jednakowy dla prób o różnej reaktywności otrzymanych przez rozkład w tej samej temperaturze. Wysoki stopień hydratacji dolomitu zdekarbonizowanego wskazuje na całkowite uwodnienie nie tylko tlenku wapniowego lecz także tlenku magnezowego. Uwodnienie tlenku magnezowego do wodorotlenku możliwe było dzięki rozkładowi dolomitu w temperaturze zapewniającej wysoką aktywność powstałego  $MgO$ . Fakt ten może tłumaczyć, dlaczego  $Mg(OH)_2$  zawarty w osadach powstałych w procesie koagulacji wapnem stanowi bezużyteczny balast po ich rekalcynacji. Dzieje się tak dlatego, iż rekalcynacja osadu pokoagulacyjnego w celu odzysku wapna prowadzona jest w temperaturze znacznie przekraczającej wartość optymalną dla tworzenia aktywnego  $MgO$ . Powstały w tych warunkach tlenek magnezowy jest już znacznie „przepalony” i praktycznie nie ulega hydratacji.

Ponadto na stopień uwodnienia  $MgO$  wpłynęło prawdopodobnie wykorzystanie ciepła hydratacji  $CaO$ , pod warunkiem właściwej proporcji wody do dolomitu. Miernikiem właściwej ilości wody użytej do hydratacji dolomitu może być parametr reaktywności tego minerału.

Biorąc pod uwagę przebieg zdekarbonizacji i hydratacji minerałów z poszczególnych złóż, do badań procesu koagulacji wytypowano dolomit ze złoża Rędziny zdekarbonizowany w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin i następnie uwodniony wodą w proporcji wagowej do dolomitu jak 2:1. Tak przygotowany koagulant dolomitowy, rozcieńczony do suspensji o stężeniu 2 % stosowano następnie w testach koagulacji roztworów modelowych o wysokiej barwie.

### 7.5. Wpływ czasu i soli magnezowych na właściwości koagulantu dolomitowego.

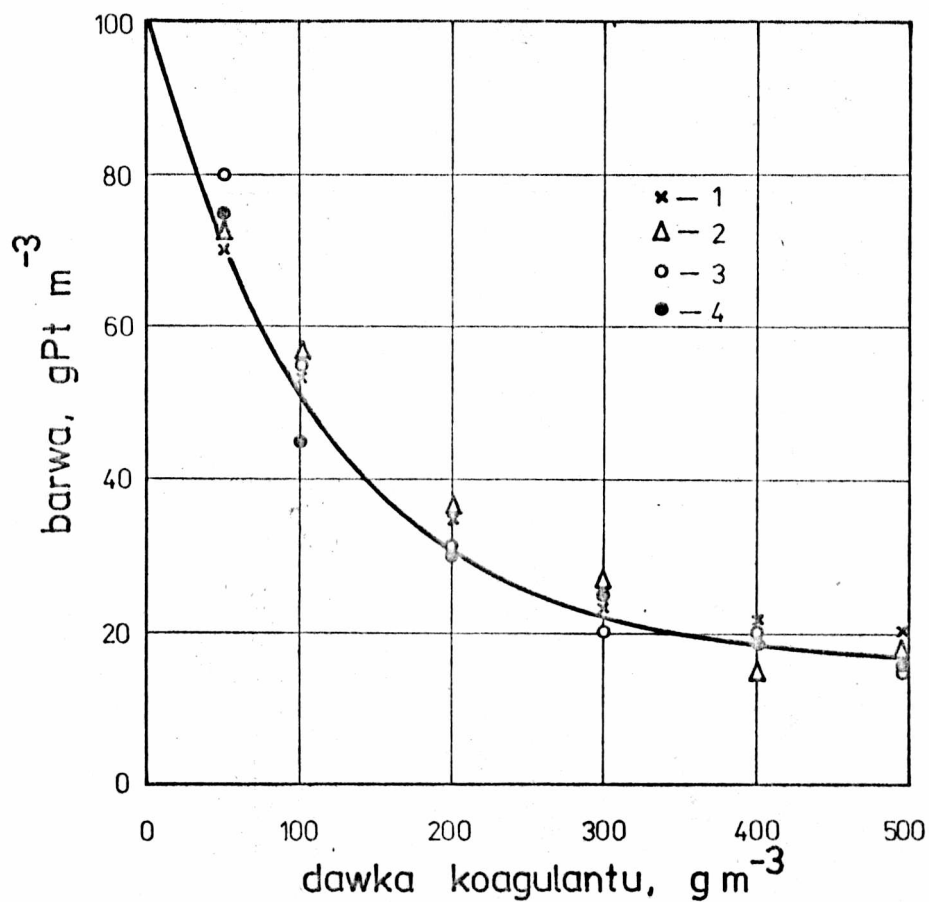
Badania obejmowały określenie wpływu czasu przechowywania oraz soli magnezowych na własności koagulacyjne koagulantu dolomitowego w procesie usuwania barwy wody. W testach koagulacji stosowano barwny roztwór modelowy zawierający wyciąg torfowy w ilości odpowiadającej barwie  $100 \text{ g Pt m}^{-3}$ . Jako kryterium efektywności koagulantu dolomitowego przyjęto usunięcie barwy wody do wartości poniżej  $20 \text{ g Pt m}^{-3}$ .

#### 7.5.1. Wpływ czasu przechowywania koagulantu dolomitowego na usuwanie barwy wody

Celem badań było określenie wpływu czasu przechowywania koagulantu dolomitowego na jego efektywność w usuwaniu barwy wody. W badaniach koagulacji barwnych domieszek roztworu modelowego stosowano koagulant świeżo przygotowany oraz sezonowany przez okres 10, 20 i 30 dób. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 31-34 oraz zilustrowano na rysunku 26.

Optymalna dawka dolomitu, zapewniająca obniżenie natężenia barwy wody ze  $100$  do  $20 \text{ g Pt m}^{-3}$  wynosiła praktycznie we wszystkich przypadkach około  $350 \text{ g m}^{-3}$ . Usunięciu barwy wody do wartości  $20 \text{ g Pt m}^{-3}$  towarzyszyło obniżenie utlenialności o około 60 %, niezależnie od czasu sezonowania koagulantu.

Wraz ze wzrostem dawki koagulantu obserwowano początkowo wzrost stężenia magnezu w wodzie, natomiast powyżej dawki  $300 \text{ g m}^{-3}$ , gwałtowny spadek. Początkowy wzrost stężenia magnezu w wodzie spowodowany był rozpuszczaniem się części wodorotlenku magnezowego z koagulantu. Powyżej dawki  $300 \text{ g m}^{-3}$ , która powo-



Rys. 26. Usuwanie barwy wody w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym świeżo przygotowanym i sezonowanym.

- 1 - Koagulant dolomitowy świeżo przygotowany,
- 2 - Koagulant dolomitowy sezonowany przez okres 10 dób,
- 3 - koagulant dolomitowy sezonowany przez okres 20 dób,
- 4 - koagulant dolomitowy sezonowany przez okras 30 dób.

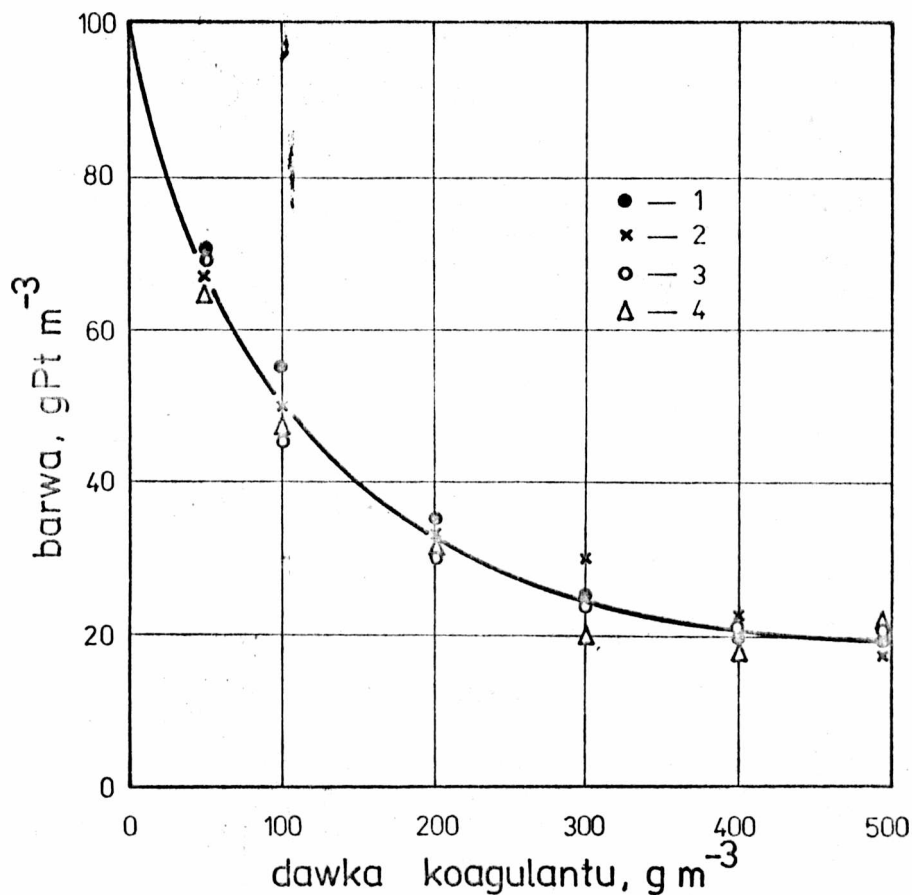
dowała wzrost pH wody do powyżej 10,2 obserwowano spadek stężenia magnezu na skutek jego wytrącania w tym zakresie pH.

W badaniach nie stwierdzono istotnych różnic w efektywności koagulantu świeżego i sezonowanego w usuwaniu barwy wody. Można sądzić, że w czasie przechowywania koagulantu dolomitowego nie zachodzą procesy starzenia się jego składników, które mogłyby wpłynąć na obniżenie jego efektywności w koagulacji barwnych domieszek wody.

#### 7.5.2. Wpływ soli magnezowych na własności koagulantu dolomitowego w usuwaniu barwy wody

Badania miały na celu określenie wpływu soli magnezowych wprowadzonych do koagulantu dolomitowego na jego efektywność w usuwaniu barwy wody. Jako peptyzatory stosowano chlorek i siarczan magnezowy w ilościach 2; 5 i 10 % wagowych w stosunku do masy dolomitu. Koagulant dolomitowy z dodatkiem soli magnezowych używano w testach koagulacji po 1; 5 lub 10 dobach peptyzacji. Wyniki badań jako średnie z trzech testów przedstawiono w tabelach 35-40. Wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego chlorkiem magnezowym na skuteczność usuwania barwy zilustrowano na rysunkach 27 i 28.

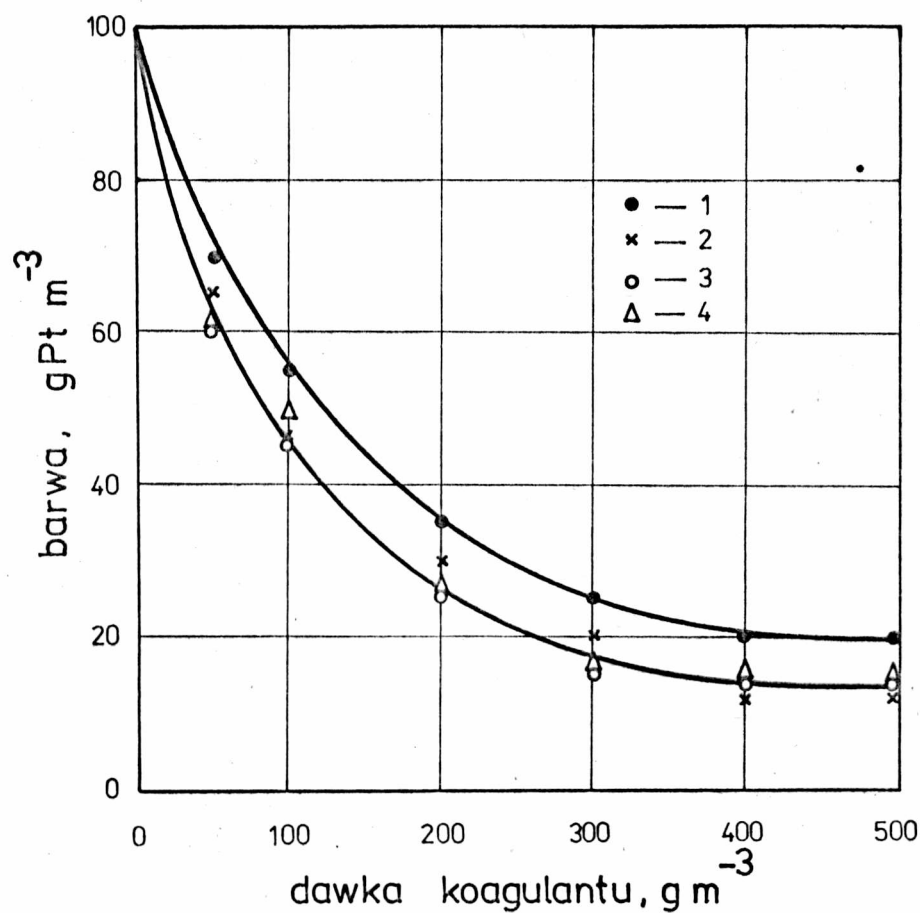
Stwierdzono, że peptyzacja koagulantu dolomitowego chlorkiem lub siarczanem magnezowym w ilości 2 % nie wpływała na stopień usuwania barwy wody, w zakresie badanych czasów peptyzacji. Istotny wzrost stopnia usuwania barwy zaobserwowano stosując oba peptyzatory w ilości 5 i 10 %, niezależnie od czasu peptyzacji. Nie stwierdzono wpływu czasu peptyzacji koagulantu na skuteczność usuwania barwy z roztworu modelowego. Z porówna-



Rys. 27. Przebieg usuwania barwy wody w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 2 %.

- 1 - Koagulant dolomitowy świeżo przygotowany,
- 2 - koagulant dolomitowy peptyzowany  $MgCl_2$  w czasie 1 doby,
- 3 - koagulant dolomitowy peptyzowany  $MgCl_2$  w czasie 5 dób,
- 4 - koagulant dolomitowy peptyzowany  $MgCl_2$  w czasie 10 dób.





Rys. 28. Przebieg usuwania barwy wody w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 5 %.

- 1 - Koagulant dolomitowy świeżo przygotowany,
- 2 - koagulant dolomitowy peptyzowany  $\text{MgCl}_2$  w czasie 1 doby,
- 3 - koagulant dolomitowy peptyzowany  $\text{MgCl}_2$  w czasie 5 dób,
- 4 - koagulant dolomitowy peptyzowany  $\text{MgCl}_2$  w czasie 10 dób.

nia przebiegu krzywych na rysunkach 27 i 28 wynika, że dawka koagulantu świeżo przygotowanego potrzebna do obniżenia natężenia barwy wody ze 100 do 20 g Pt  $m^{-3}$  wynosiła 400 g  $m^{-3}$ , natomiast dawka koagulantu peptyzowanego chlorkiem magnezowym w ilości 5 % wynosiła około 300 g  $m^{-3}$ . Podobny stopień obniżenia dawki uzyskano w przypadku peptyzacji koagulantu siarczanem magnezowym w ilości 5 i 10 %. Wzrost ilości obu peptyzatorów powyżej 5 % w stosunku do masy koagulantu dolomitowego, nie wpływał istotnie na poprawę stopnia usuwania barwy w testach koagulacji.

#### 7.6. Podsumowanie wyników badań nad wpływem czasu i soli magnezowych na własności koagulantu dolomitowego.

Efektywność usuwania barwy wody w koagulacji koagulantem dolomitowym nie zależała od czasu jego przechowywania, natomiast zależna była od ilości soli magnezowych użytych do peptyzacji koagulantu.

Stwierdzono, że koagulant dolomitowy przechowywany przez okres do jednego miesiąca nie ulega starzeniu z czego można wnosić, że  $Mg(OH)_2$  otrzymywany przez uwodnienie  $MgO$  nie zmienia swoich własności wraz z upływem czasu. Dla porównania,  $Mg(OH)_2$  otrzymany metodami strąceniowymi ulega procesowi starzenia, przechodząc w formy ubogie energetycznie.

Określono wpływ soli magnezowych ( $MgCl_2$  i  $MgSO_4$ ) na efektywność koagulantu dolomitowego w usuwaniu barwy wody. Dodatek tych soli w ilości 5 % wagowych w stosunku do suchej masy koagulantu miał istotny wpływ na wzrost stopnia usuwania barwy. Można przypuszczać, że sole magnezowe będą miały podobny wpływ na usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody. Nie stwierdzono

natomiast wpływu czasu peptyzacji na efektywność koagulantu.

Wyższy stopień usuwania barwy w koagulacji koagulantem peptyzowanym w porównaniu do koagulantu niepeptyzowanego, wyjaśnić można zmianą własności wodorotlenku magnezowego podczas peptyzacji. Rola soli magnezowych wprowadzonych do koagulantu dolomitowego polega prawdopodobnie na dyspergującym działaniu tych związków w stosunku do wodorotlenku magnezowego obecnego w koagulancie. Może tu zachodzić zarówno deglomeracja cząstek wodorotlenku magnezowego poprzez peptyzację trudno rozpuszczalnego  $Mg(OH)_2$  do postaci koloidalnej jak też wytrącanie jonów magnezowych w postaci koloidalnego  $Mg(OH)_2$ . Peptyzacja osadu  $Mg(OH)_2$  wpływa na rozwinięcie jego powierzchni właściwej, co zwiększa koagulacyjne i sorpcyjne własności koagulantu dolomitowego w odniesieniu do koloidów i związków rozpuszczonych obecnych w wodzie.

Biorąc pod uwagę efektywność koagulantu dolomitowego w usuwaniu barwnych domieszek roztworu modelowego, do dalszych badań procesu koagulacji w roztworach modelowych i rzeczywistych stosowano następujące dwa rodzaje koagulantu:

- (A) - koagulant dolomitowy otrzymany przez termiczną dekarbonizację minerału ze złoża Rędziny w temperaturze 1073 K w czasie 3 godzin, uwodniony przy proporcji masowej wody do dolomitu 2:1,
- (B) - koagulant dolomitowy przygotowany jak wyżej, lecz dodatkowo peptyzowany chlorkiem magnezowym w ilości 5 % wagowych w stosunku do suchej masy dolomitu przez okres jednej doby.

## 8. KOAGULACJA SKŁADNIKÓW WODY

Badania obejmowały ocenę i analizę zjawisk zachodzących podczas koagulacji składników wody wraz z określeniem optymalnych dawek koagulantów dolomitowych, w oparciu o stopień usuwania barwy, mętności i związków organicznych z wody.

### 8.1. Koagulacja w roztworach modelowych.

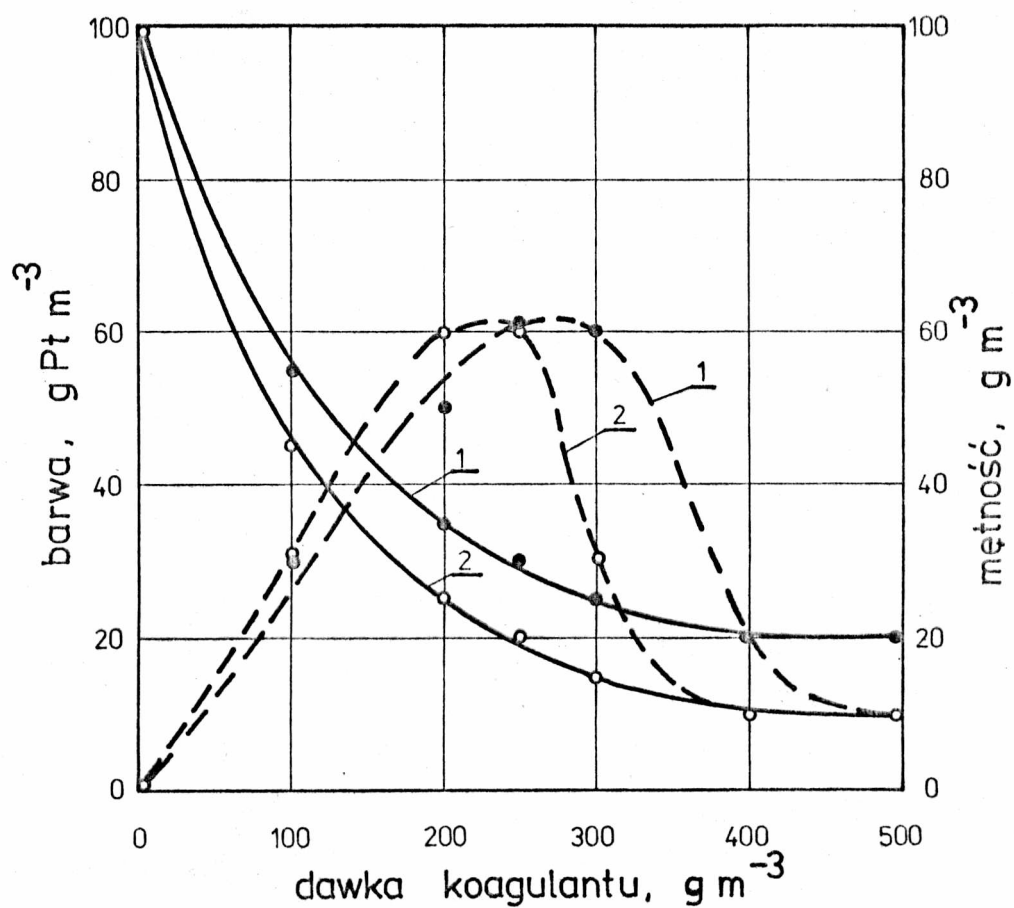
Celem badań było określenie optymalnych dawek koagulantów dolomitowych w procesie koagulacji domieszek nadających wodzie barwę i mętność. Do koagulacji w roztworach modelowych stosowano wymiennie koagulanty (A) i (B) w postaci 2 % suspensji. Przygotowano trzy rodzaje roztworów modelowych o zasadowości 150 g  $\text{CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$  różniące się barwą i mętnością:

- roztwór modelowy I charakteryzował się barwą 100 g Pt  $\text{m}^{-3}$  lecz był klarowny,
- roztwór modelowy II charakteryzował się barwą 50 g Pt  $\text{m}^{-3}$  oraz mętnością 50 g  $\text{m}^{-3}$ ,
- roztwór modelowy III charakteryzował się mętnością 100 g  $\text{m}^{-3}$  lecz był bezbarwny.

Wyniki badań, jako średnie z trzech testów, przedstawiono w tabelach 41-46.

#### 8.1.1. Koagulacja w roztworze modelowym I

Efektywność koagulacji barwnych domieszek roztworu modelowego I zależała od dawki oraz rodzaju koagulantu dolomitowego. Wraz ze wzrostem dawek obu koagulantów obserwowano stopniowe usuwanie barwy i utlenialności wody. Zależność stopnia usuwania barwy w funkcji dawki koagulantów oraz pH wody opisują od-

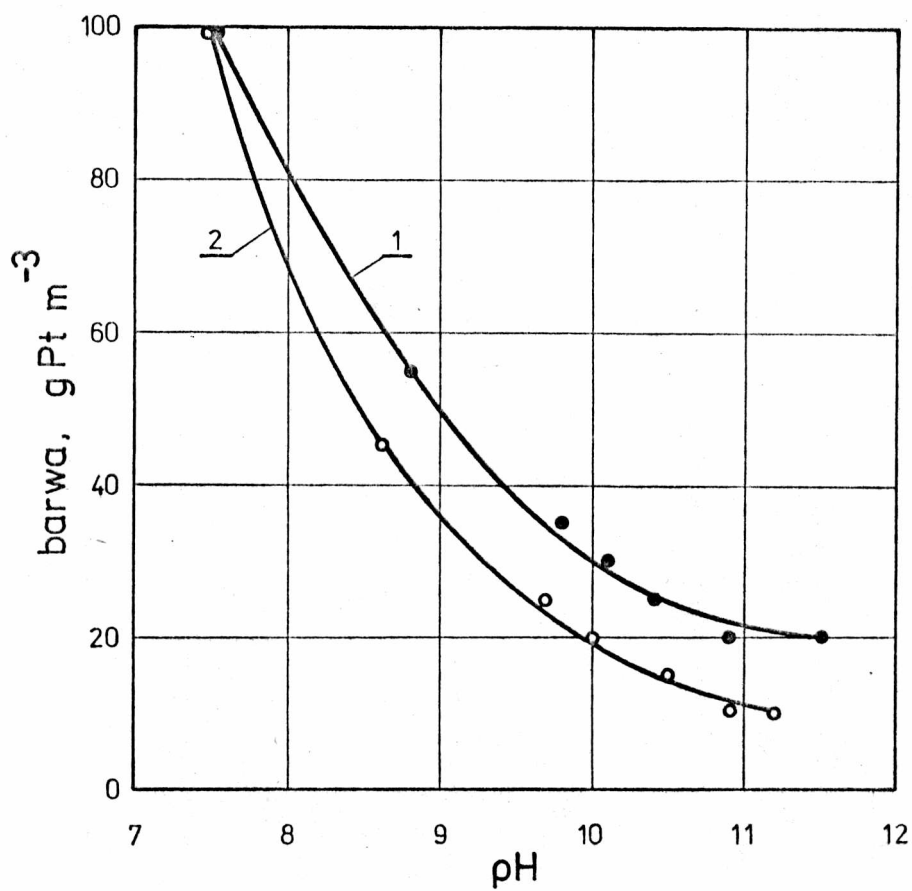


Rys. 29. Koagulacja w roztworze modelowym I.

1 - Koagulant dolomitowy (A),

2 - koagulant dolomitowy (B).

Linie ciągłe oznaczają zmianę barwy wody,  
natomiast linie przerywane - zmianę mętnoś-  
ci wody po koagulacji.



Rys. 30. Odbarwianie roztworu modelowego I w zależności od pH.

1 - Koagulant dolomitowy (A),

2 - koagulant dolomitowy (B).

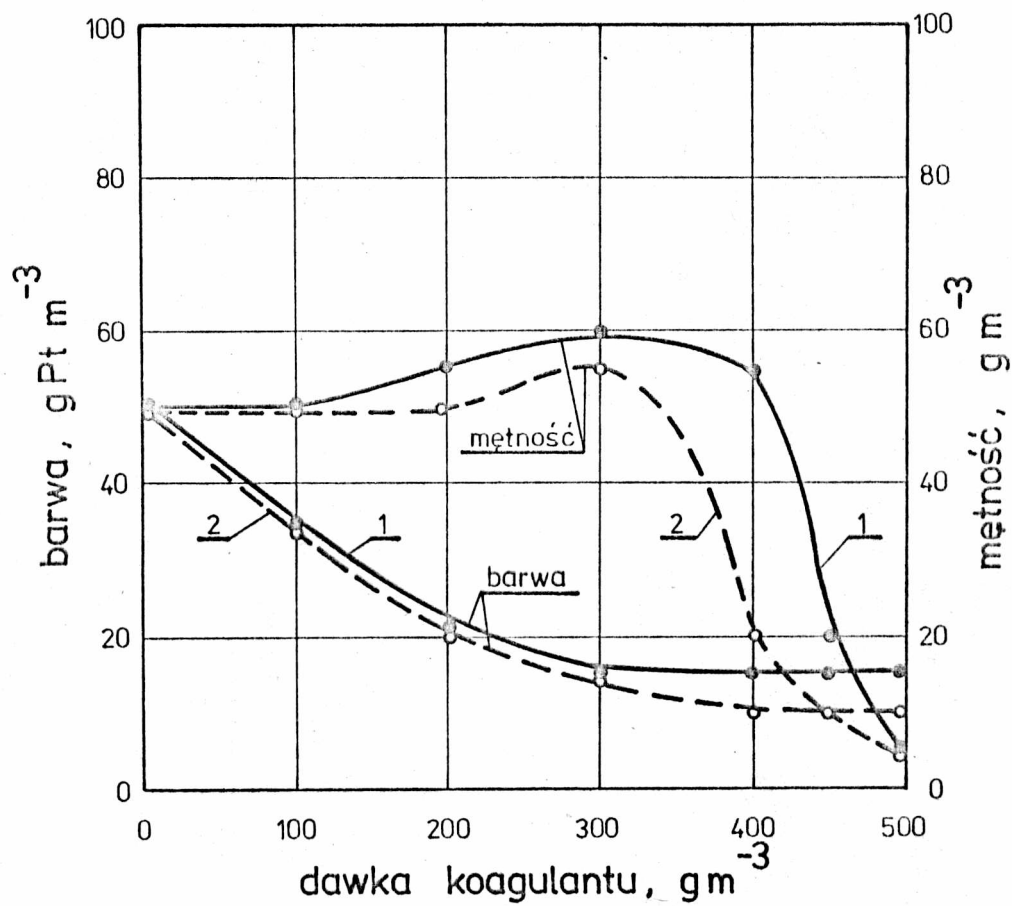
powiednie krzywe na rysunkach 29 i 30.

Dawka koagulantu potrzebna do obniżenia natężenia barwy ze  $100 \text{ g Pt m}^{-3}$  do wartości poniżej  $20 \text{ g Pt m}^{-3}$  wynosiła  $400 \text{ g m}^{-3}$  w przypadku koagulantu (A) i  $250 \text{ g m}^{-3}$  w przypadku koagulantu (B). Usuwaniu barwy wody w tym zakresie dawek odpowiadało obniżenie utlenialności wody o około 50-60 %. Optymalna dawka koagulantu (B) była o prawie 40 % niższa od optymalnej dawki koagulantu (A), a jednocześnie końcowy stopień usuwania barwy był wyższy o 10 %. Dawki koagulantów powyżej  $350 \text{ g m}^{-3}$  pozwoliły na prawie całkowite odbarwienie wody, przy jednoczesnym obniżeniu utlenialności wody o około 62 %.

Wymagany stopień odbarwienia roztworu modelowego miał miejsce przy pH powyżej 10,8 dla koagulantu (A) i powyżej 10,0 dla koagulantu (B). Do tych wartości pH występował prawie jednostajny spadek natężenia barwy wody, natomiast po przekroczeniu tych wartości pH nie obserwowano dalszego jej usuwania. Oznacza to, że powyżej optymalnych wartości pH wody nie następuje dalszy istotny wzrost stopnia usuwania barwy. Podczas koagulacji zaobserwowano mętnienie części prób spowodowane wytrącaniem się drobnych cząstek węglanu wapniowego. Wraz ze wzrostem dawek koagulantów wytrącony osad  $\text{CaCO}_3$  skutecznie flokulował i sedymentował. Począwszy od pH 10,0-10,2 następowało szybkie klarowanie wszystkich prób.

#### 8.1.2. Koagulacja w roztworze modelowym II

Nieco odmiennie przebiegał proces koagulacji w wodzie o średniej barwie i mętności, przedstawiony na rysunku 31. W zakresie dawek obu koagulantów do  $300 \text{ g m}^{-3}$  nie wystąpiły różnice w stopniu usuwania barwy. Dopiero w zakresie dawek 300-500  $\text{g m}^{-3}$



Rys. 31. Koagulacja w roztworze modelowym II.

1 - Koagulant dolomitowy (A),

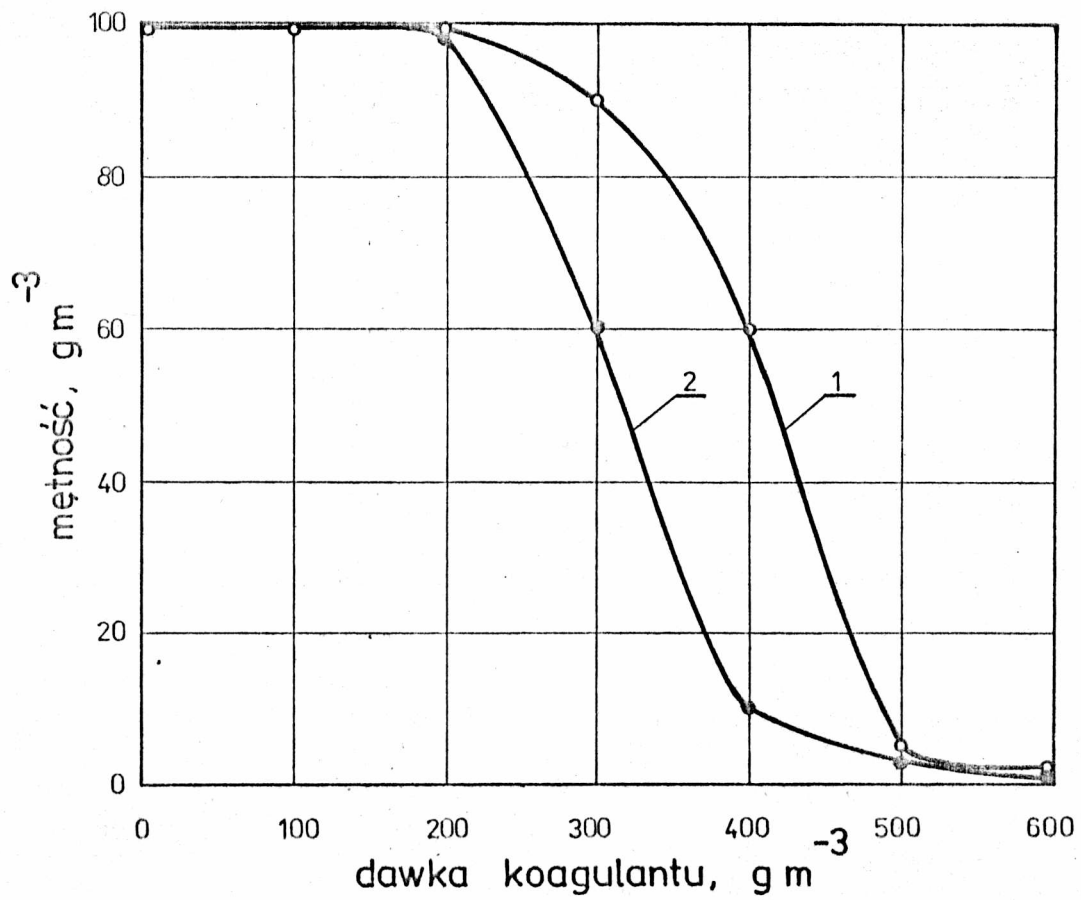
2 - koagulant dolomitowy (B).



można zauważyć pewien wpływ rodzaju koagulantu na końcowy efekt usuwania barwy wody. Maksymalny stopień usunięcia barwy otrzymano dla dawki  $400 \text{ g m}^{-3}$ , przy czym w przypadku koagulantu (A) natężenie barwy wody zostało obniżone do wartości  $15 \text{ g Pt m}^{-3}$ , natomiast w przypadku koagulantu (B) do  $10 \text{ g Pt m}^{-3}$ . Optymalna dawka obu koagulantów, w odniesieniu do stopnia usuwania barwy, wynosiła  $200 \text{ g m}^{-3}$ , lecz próby po sedymentacji były mętne. W zakresie dawek do  $200 \text{ g m}^{-3}$  obserwowano nawet nieznaczny wzrost mętności wody powyżej wartości początkowej. Zjawisko to występowało w przedziale pH 9,5-9,8 jako skutek wytrącania drobnodyspergowanego węglanu wapniowego, który nie sedymentował w czasie 30 minut. Dopiero dalszy wzrost dawek koagulantów, któremu odpowiadało podniesienie pH do 10,6-10,8 zapewnił skuteczną flokulację węglanu wapniowego wraz z cząstkami nadającymi wodzie mętność, co powodowało szybkie klarowanie prób.

#### 8.1.3. Koagulacja w roztworze modelowym III

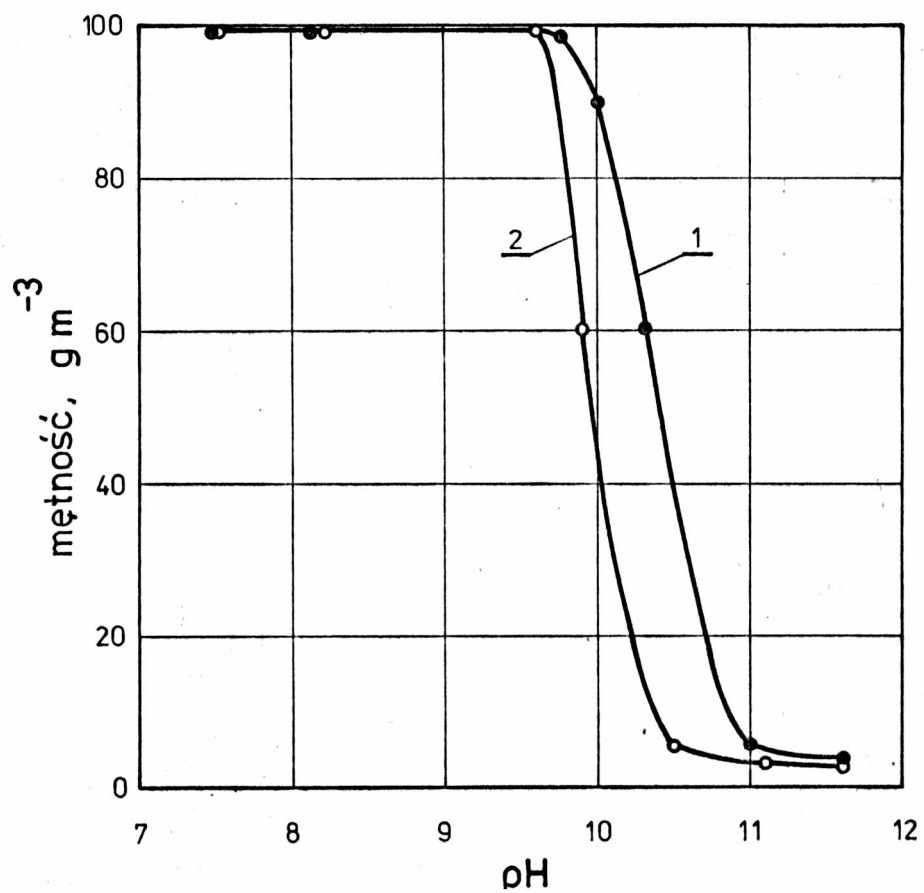
Koagulacja domieszek wody nadającej jej tylko mętność polegała w zasadzie na sflokulowaniu i sedymentacji zawiesiny koloidalnej wraz z cząstkami wytrąconego węglanu wapniowego. Całkowite sklarowanie wody po 30 minutach sedymentacji zapewniła dawka  $500 \text{ g m}^{-3}$  zarówno koagulantu (A) jak i (B), co pokazano na rysunku 32. Nie zaobserwowano istotnych różnic w końcowej efektywności usuwania mętności przy pomocy koagulantu (A) i (B). Wpływ peptyzacji koagulantu (B) na usuwanie mętności ujawnił się w zakresie dawek  $300\text{-}400 \text{ g m}^{-3}$ , w którym można zaobserwować szybsze klarowanie wody po koagulacji koagulantem (B) w porównaniu z koagulantem (A). Zjawisko to może być spowodowane wpływem stopnia zdyspergowania wodorotlenku magnezowego na koagulację



Rys. 32. Koagulacja w roztworze modelowym III.

1 - Koagulant dolomitowy (A),

2 - koagulant dolomitowy (B).



Rys. 33. Klarowanie roztworu modelowego III w zależności od pH.

1 - Koagulant dolomitowy (A),

2 - koagulant dolomitowy (B).

i flokulację cząstek obecnych w wodzie.

Zależność stopnia klarowania wody od pH przedstawiono na rysunku 33. Początek klarowania prób nastąpił począwszy od pH 9,7 dla obu koagulantów. Koniec klarowania miał miejsce powyżej pH 11,0 dla koagulantu (A) i około pH 10,5 dla koagulantu (B). Różnicę w wartościach optymalnych pH dla klarowania wody można przypisać peptyzacji koagulantu, co potwierdza wpływ stopnia zdyspergowania  $Mg(OH)_2$  na jego własności koagulacyjne i flokulacyjne.

#### 8.2. Podsumowanie wyników badań koagulacji w roztworach modelowych.

Efektywność koagulacji domieszek roztworów modelowych zależała głównie od składu tych roztworów oraz pH wody wynikającego z wartości dawek koagulantów. Ponadto zaobserwowano wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego na wzrost stopnia usuwania mętności i barwy wody.

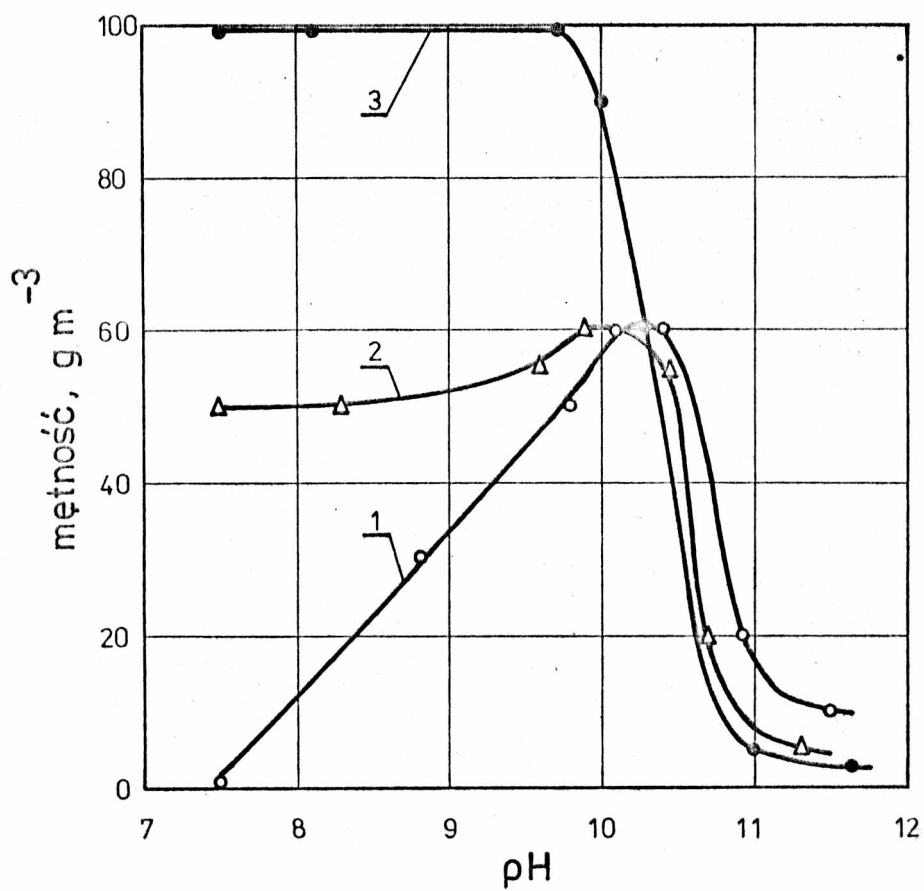
W zakresie stosowanych roztworów modelowych stwierdzono, że decydującym parametrem wpływającym na efektywność koagulacji i wielkość dawki koagulantu dolomitowego jest: (1) - mętność początkowa w przypadku roztworów mętnych, a także barwnych i mętnych, oraz (2) - mętność wtórna, wywołana wytrącaniem się węglanu wapniowego, w przypadku roztworów barwnych.

Optymalna dawka koagulantu dolomitowego (A) dla usunięcia barwy roztworu modelowego silnie barwnego wynosiła  $400 \text{ g m}^{-3}$ , natomiast koagulantu (B)  $250 \text{ g m}^{-3}$ . Oznacza to obniżkę dawki prawie o 40 %. Tak znaczną różnicę w wartościach dawek optymalnych obu koagulantów tłumaczyć należy odmiennymi właściwościami

wodorotlenku magnezowego powstałego przez hydratację  $MgO$  z dolomitu zdekarbonizowanego oraz przez peptyzację  $Mg(OH)_2$ . Peptyzacja osadu wodorotlenku magnezowego chlorkiem magnezowym prowadzi do rozdrobnienia  $Mg(OH)_2$  charakterystycznego dla układów koloidalnych. Stąd koagulant dolomitowy peptyzowany (B) odznacza się lepszymi właściwościami koagulacyjnymi i adsorpcyjnymi w stosunku do domieszek wody niż koagulant (A). Wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego (B) na usuwania barwy uwidaczniano się również w obniżeniu końcowego pH wody w porównaniu do koagulantu (A).

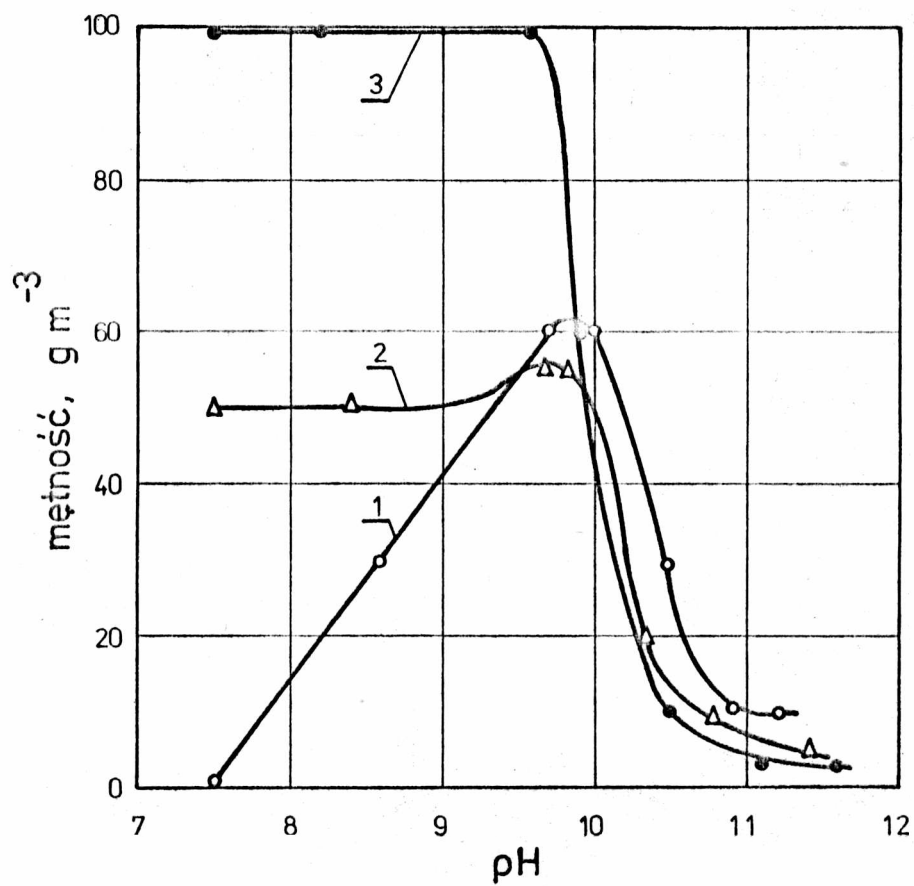
Usuwanie barwy w koagulacji roztworu o średniej barwie i mętności przebiegało podobnie jak w przypadku roztworu klarownego o wysokiej barwie. Mniejsze dawki optymalne koagulantów dla usunięcia barwy wody wynikały z mniejszej o połowę barwy początkowej roztworu modelowego. Jednakże dawki optymalne koagulantów dla łącznego odbarwienia i sklarowania wody były znacznie wyższe i wynikały z mętności wody po koagulacji. Wraz ze wzrostem dawek koagulantów obserwowano nieznaczny wzrost mętności wody i dopiero po przekroczeniu dawek  $300-400 \text{ g m}^{-3}$  następował początek klarowania prób. Pełne sklarowanie wody po 30 minutach sedymentacji uzyskano dopiero dla dawki  $450 \text{ g m}^{-3}$ . Oznacza to ponad dwukrotny wzrost dawki w stosunku do optymalnej ilości koagulantu dla usunięcia barwy wody. Podczas koagulacji domieszek wody o średniej barwie i mętności nie wystąpił istotny wpływ peptyzacji koagulantu na wielkość dawek. Z porównania odpowiednich krzywych na rysunku 34 i 35 widać, że również zakres pH wody, w którym następowało klarowanie prób był dla obu koagulantów ten sam i wynosił 10,3-10,6.

Optymalne dawki koagulantów dolomitowych, dla usunięcia



Rys. 34. Zmiana mętności wody w zależności od pH podczas koagulacji koagulantem dolomitowym (A).

- 1 - Roztwór modelowy I,
- 2 - roztwór modelowy II,
- 3 - roztwór modelowy III.



Rys. 35. Zmiana mętności wody w zależności od pH podczas koagulacji koagulantem dolomitowym (B).

- 1 - Roztwór modelowy I,
- 2 - roztwór modelowy II,
- 3 - roztwór modelowy III.

mętności roztworu klarownego o wysokiej mętności, wynosiły około  $500 \text{ g m}^{-3}$  dla koagulantu (A) i około  $400 \text{ g m}^{-3}$  dla koagulantu (B). Tak wysokie dawki wynikały z konieczności skoagulowania znacznej ilości koloidów powodujących mętność wody, a także flokulacji wytrącanego węglanu wapniowego. W zakresie dawek do  $200 \text{ g m}^{-3}$  obniżanie mętności wody było maskowane mętnością wtórną powodowaną przez wytrącający się drobnozdyspergowany  $\text{CaCO}_3$ . Dopiero w zakresie dawek  $200\text{-}500 \text{ g m}^{-3}$  nastąpiło klarowanie wody jako łączny efekt koagulacji koloidów i flokulacji węglanu wapniowego. W zakresie tym uwidocznił się wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego na przebieg klarowania wody o wysokiej mętności. Powyżej dawki  $500 \text{ g m}^{-3}$  wpływ ten nie był istotny i końcowy efekt koagulacji był w przypadku obu koagulantów taki sam.

Porównując przebieg mętności wody w zależności od pH (rys. 34 i 35) widać, że niezależnie od wartości mętności początkowej oraz niezależnie od tego, czy mętność wody była jej własnością początkową czy wtórną, klarowanie wszystkich prób przebiegało zadowalająco przy pH 10,6-10,8 dla koagulantu (A) i 10,3-10,6 dla koagulantu (B).

Z analizy przebiegu zmian barwy i mętności poszczególnych roztworów modelowych w zależności od dawki koagulantu można wnioskować, że wielkość dawki optymalnej wynika przede wszystkim z efektywności procesu klarowania wody i zależy od jej zasadowości. Ponadto uwagę zwraca fakt, że pH dla koagulacji koagulantem dolomitowym (około 10,5) jest niższe od pH podczas koagulacji wapnem (powyżej 11,3), potrzebnego do wytrącania jonów magnezowych z wody w postaci  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Różnica w wartościach pH dla koagulacji wapnem i koagulantem dolomitowym jest rezultatem



wpływu wodorotlenku magnezowego obecnego w koagulantach (A) i (B) na efektywność koagulacji i flokulacji domieszek wody.

W podsumowaniu wyników badań koagulacji w roztworach modelowych można stwierdzić, że koagulant dolomitowy jest efektywnym środkiem do odbarwiania i klarowania wody. Peptyzacja koagulantu wpływa na poprawienie jego własności koagulacyjnych i flokulacyjnych. Ponieważ jednak skład roztworów modelowych nie odzwierciedla w pełni składu wód naturalnych, dlatego też decydujące znaczenie w ocenie koagulantu dolomitowego ma badanie procesu koagulacji składników roztworów rzeczywistych, jakimi są naturalne wody powierzchniowe.

### 8.3. Koagulacja w wodach naturalnych.

Badania obejmowały określenie optymalnych dawek koagulantu dolomitowego w procesie koagulacji objętościowej domieszek wód powierzchniowych. Ocena skuteczności koagulantu dolomitowego przeprowadzono w oparciu o stopień usuwania barwy i mętności oraz związków organicznych, mierzonych wartością uogólnionych wskaźników zanieczyszczeń, tj. ogólnego węgla organicznego (OWO) i utlenialności. Jako kryterium wyboru dawki optymalnej koagulantu przyjęto usunięcie mętności i barwy wody w próbach po sedymentacji do wartości odpowiednio  $10 \text{ g m}^{-3}$  i  $20 \text{ g Pt m}^{-3}$ . W testach koagulacji stosowano wodę powierzchniową z rzeki Odry i Nysy Kłodzkiej koagulowaną wymiennie koagulantami (A) i (B) oraz dla porównania siarczanem glinowym i wapnem. Badania przeprowadzono w układzie nieprzepływowym metodą testu naczyniowego oraz w układzie przepływowym w osadniku z warstwą osadu zawieszonego. Skład wody poddawanej koagulacji przedstawiono w tabelach 47 i 48.

### 8.3.1. Koagulacja w układzie nieprzepływowym

W badaniach procesu koagulacji domieszek wody w układzie nieprzepływowym wyznaczono dawki optymalne poszczególnych koagulantów. Średnie wyniki badań zestawiono w tabelach 49-68.

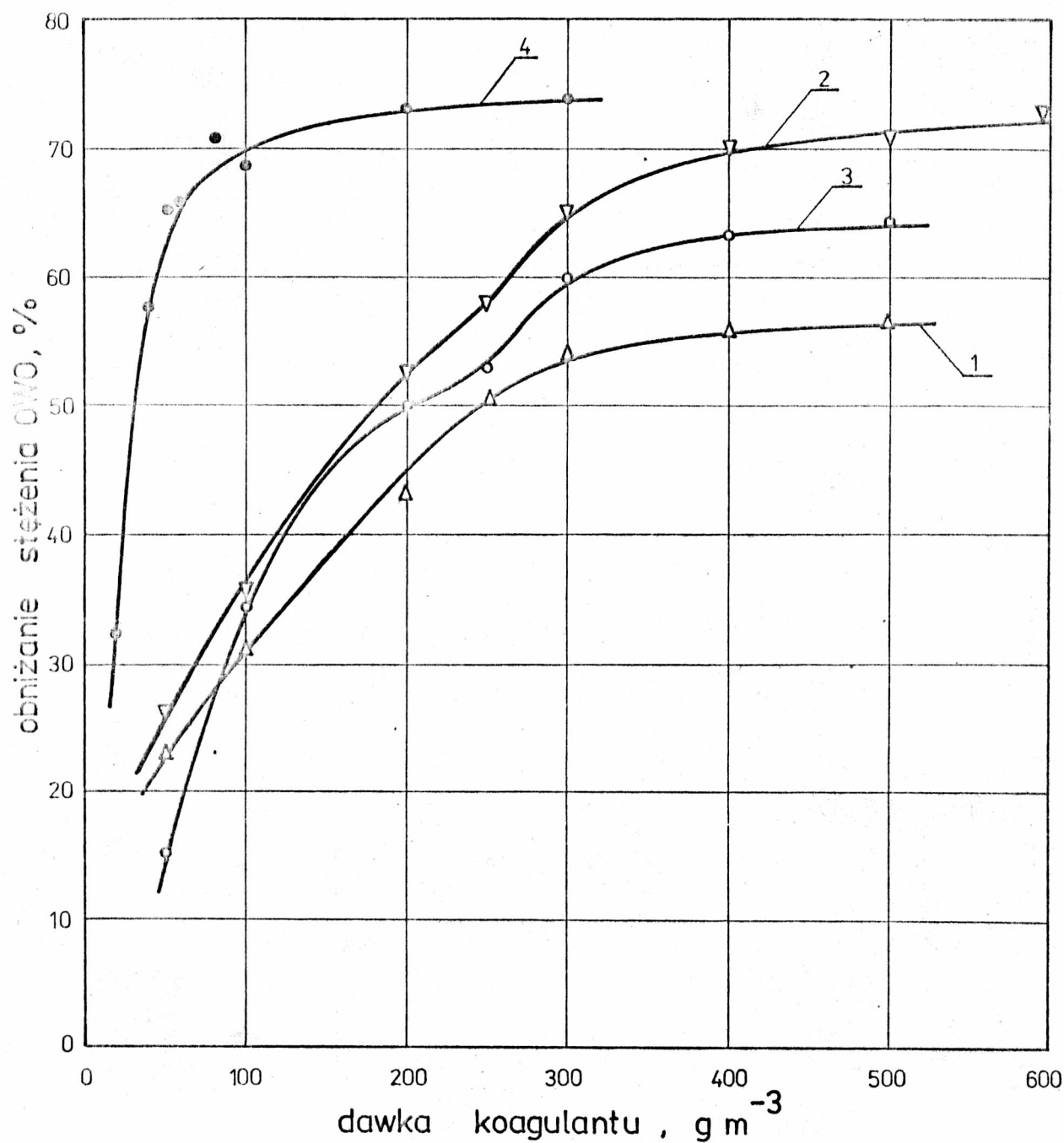
Dawka optymalna siarczanu glinowego ze względu na stopień usuwania mętności i barwy wody z rzeki Odry wynosiła 60-80 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O m}^{-3}$ . Dawki koagulantu w tym zakresie zapewniły pełne usunięcie barwy i mętności wody, a także obniżenie stężenia OWO i utlenialności odpowiednio o 60 i 70 %. Wyższe dawki tylko w nieznaczny sposób wpływały na dalsze obniżanie stężenia OWO i utlenialności wody. Optymalna dawka siarczanu glinowego w przypadku wody z rzeki Nysy Kłodzkiej, charakteryzującej się średnią mętnością i niską barwą, wynosiła około 40 g  $\text{m}^{-3}$ . Ta ilość koagulantu usuwała mętność wody do 5 g  $\text{m}^{-3}$ , barwę do 10 g Pt  $\text{m}^{-3}$  i utlenialność o prawie 50 %. W przypadku wody o niskiej mętności i prawie bezbarwnej, dawka optymalna siarczanu glinowego wynosiła 10 g  $\text{m}^{-3}$ . Zapewniła ona obniżenie mętności do 3 g  $\text{m}^{-3}$  i utlenialności o ponad 50 %. Dawki wyższe od optymalnych poprawiały jedynie stopień obniżania utlenialności wody, średnio o około 10 %. Zarówno w koagulacji domieszek wody z rzeki Odry jak i Nysy Kłodzkiej, obserwowano typowy dla soli hydrolizujących stopniowy spadek pH i zasadowości wody po koagulacji.

Dawka optymalna wapna potrzebna do usunięcia barwy i skłarowania wody z rzeki Odry wynosiła 300 g  $\text{CaO m}^{-3}$ . Jej wielkość podyktowana była przede wszystkim zasadowością, natomiast w mniejszym stopniu stężeniem domieszek wody. Dawka 100 g  $\text{CaO m}^{-3}$  potrzebna do obniżenia barwy do 20 g Pt  $\text{m}^{-3}$ , powodowała jednocześnie usunięcie związków organicznych oznaczonych jako OWO

średnio o 35 % oraz jako utlenialność średnio o 45 %. Dawce tej towarzyszyło podniesienie pH do wartości 9,2-9,3, której odpowiadał wzrost mętności wody, spowodowany wytrącaniem  $\text{CaCO}_3$ . Skuteczne klarowanie wody oraz dalszy wzrost stopnia usuwania związków organicznych wystąpił powyżej dawki 250 g  $\text{CaO m}^{-3}$ . Pełne sklarowanie i odbarwienie wody, a także osiągnięcie granicznego stopnia obniżania OWO i utlenialności nastąpiło w zakresie dawek wapna 300-400 g  $\text{CaO m}^{-3}$ . Tak wysokie dawki wapna potrzebne były dla podniesienia pH wody do 11,1-11,4, w którym następuje praktycznie całkowite wytrącanie obecnych w wodzie jonów magnezowych. Wytrącający się w tym zakresie pH wodorotlenek magnezowy przyspieszał flokulację zawieszin i klarowanie wody oraz zwiększał stopień usuwania związków organicznych. Dawka optymalna wapna 300 g  $\text{CaO m}^{-3}$ , oprócz usunięcia barwy i mętności wody z rzeki Odry powodowała obniżenie stężenia OWO i utlenialności średnio o 60 % oraz prawie dwukrotny wzrost zasadowości w stosunku do wody surowej. Optymalna dawka wapna potrzebna do pełnego sklarowania i odbarwienia wody z rzeki Nysy Kłodzkiej wynosiła 150-200 g  $\text{CaO m}^{-3}$ , zależnie od zasadowości początkowej. Dawki wapna w tym zakresie powodowały wzrost pH do 11,1-11,5 w którym osiągnięto graniczny stopień usuwania związków organicznych wyrażonych jako utlenialność, wynoszący 50 %. Dawki mniejsze od optymalnych wystarczały wprowadzić do usunięcia barwy wody, lecz próby po sedymentacji były mętne na skutek wytrącania się drobnych cząstek  $\text{CaCO}_3$ . Dawki wapna wyższe od optymalnych nie wpływały istotnie na efekt usuwania zanieczyszczeń, natomiast powodowały szybki wzrost zasadowości wody.

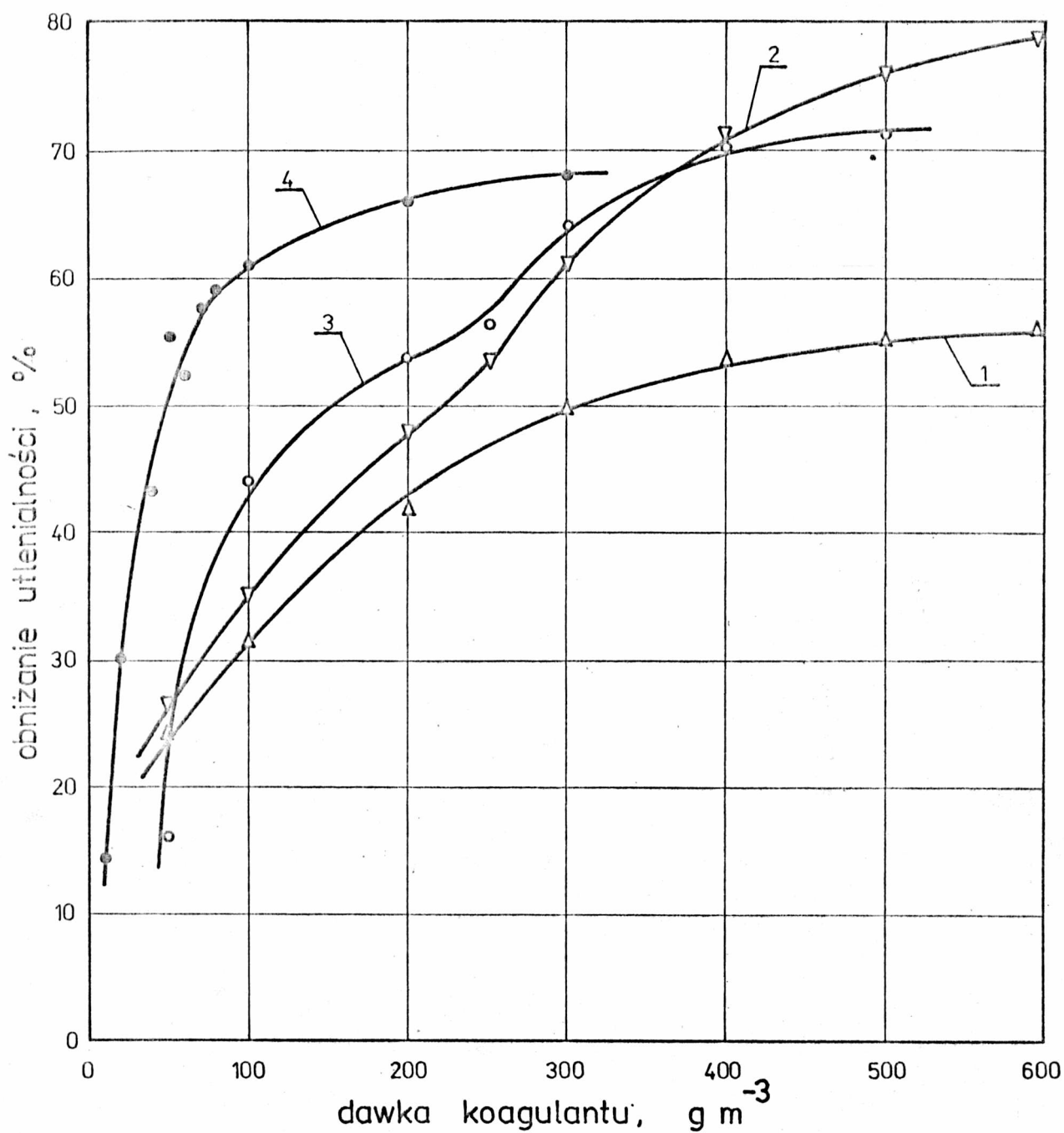
Optymalne dawki koagulantów dolomitowych w odniesieniu do usuwania barwy i mętności wody z rzeki Odry wynosiły około 300 g

$\text{m}^{-3}$ , zarówno dla koagulantu (A) jak i (B). W zakresie dawek do  $200 \text{ g m}^{-3}$  nie wystąpiły różnice w efektywności obu koagulantów w usuwaniu barwy i mętności oraz obniżaniu stężenia OWO i utlenialności wody. Było to związane prawdopodobnie z dominacją procesu wytrącania węglanu wapniowego w przedziale pH 9,4-9,8 odpowiadającym tej dawce koagulantów. Dawka  $200 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu (A) obniżała utlenialność wody i stężenie OWO średnio o 42 %, natomiast ta sama ilość koagulantu (B) średnio około 50 %. Podobnie jak w przypadku wapna, wystąpił wzrost mętności wody w zakresie dawek koagulantów dolomitowych od 50 do  $200 \text{ g m}^{-3}$ . Począwszy od dawki  $200 \text{ g m}^{-3}$  można zaobserwować wyraźny wpływ sposobu przygotowania koagulantu dolomitowego na jego efektywności w usuwaniu domieszek wody, a zwłaszcza związków organicznych mierzonych stężeniem ogólnego węgla organicznego i utlenialnością. Na rysunkach 36 i 37 porównano średnie efekty obniżania stężenia OWO i utlenialności wody odrzańskiej w zależności od dawek różnych koagulantów. W zakresie dawek do  $150\text{-}200 \text{ g m}^{-3}$  efektywność obu koagulantów dolomitowych była w zasadzie zbliżona do siebie. Powyżej dawki  $200 \text{ g m}^{-3}$  uwidaczenia się wyraźny wpływ peptyzacji koagulantu (B) na stopień obniżania stężenia OWO i utlenialności. Dawka  $300 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu (B) obniżała stężenie OWO średnio o 65 % oraz utlenialność o 60 %, natomiast ta sama ilość koagulantu (A) odpowiednio o 55 % i 60 %. Różnica w efektywności obu koagulantów w usuwaniu związków organicznych wynika z różnej struktury wodorotlenku magnezowego zawartego w obu koagulantach. Zakres pH wody po koagulacji optymalnymi dawkami koagulantów dolomitowych wynosił 10,2-10,7 dla koagulantu (A) oraz 10,2-10,4 dla koagulantu (B). W tym zakresie pH uzyskano pełne odbarwienie i sklarowanie wody oraz praktycznie osiągnięcie granicznego stopnia usuwania związków organicznych. Woda po koagulacji optymalnymi dawkami koagulantów dolomitowych charakteryzowała się



Rys. 36. Porównanie średniego stopnia obniżania stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej.

- 1 - Koagulant dolomitowy (A),
- 2 - koagulant dolomitowy (B),
- 3 - wapno (jako CaO),
- 4 - siarczan glinowy (jako  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ).



Rys. 37. Porównanie średniego stopnia obniżania utlenialności podczas koagulacji składników wody odrzańskiej.

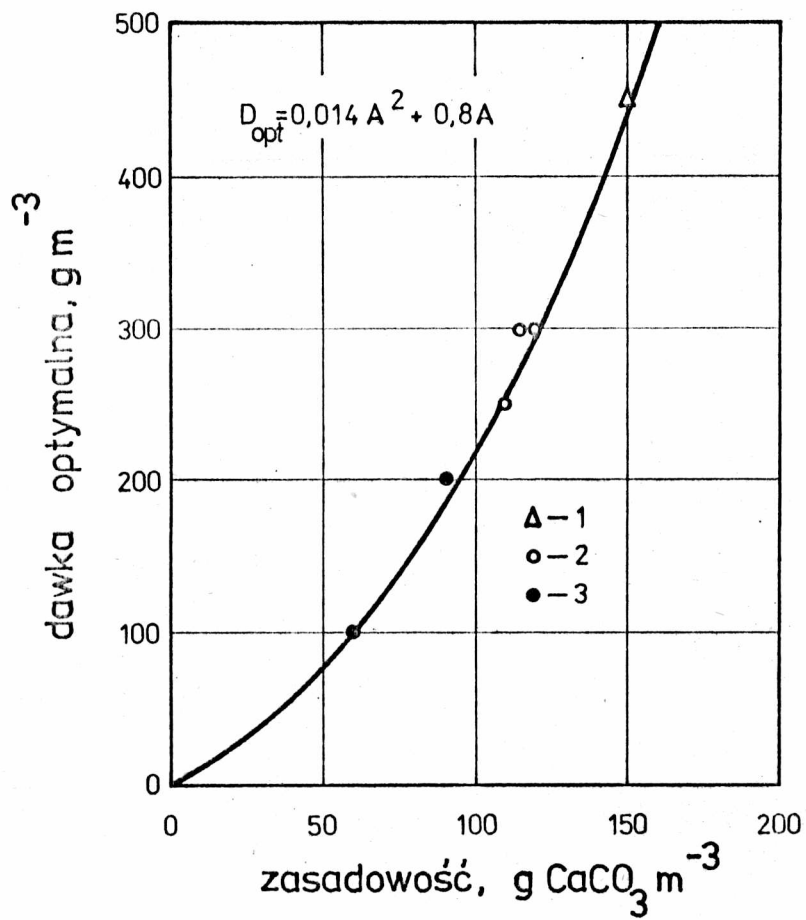
- 1 - Koagulant dolomitowy (A),
- 2 - koagulant dolomitowy (B),
- 3 - wapno (jako CaO),
- 4 - siarczan glinowy (jako  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ).

zasadowością na poziomie jej wartości początkowej, co zasadniczo różni ją od wody po koagulacji wapnem.

Koagulacja składników wody z rzeki Nysy Kłodzkiej wymagała generalnie mniejszych dawek koagulantu dolomitowego w porównaniu do wody odrzańskiej. Fakt ten spowodowany był ogólnie niższym poziomem wskaźników zanieczyszczenia oraz dwukrotnie mniejszą zasadowością wody. Zakres optymalnych dawek koagulantu (A) wynosił 100-200 g m<sup>-3</sup>, zależnie od zasadowości wody, pokrywając się praktycznie z dawkami wapna. W tym przedziale dawek uzyskano wymagane usunięcie barwy i mętności wody oraz obniżenie utlenialności średnio o 50 %.

Przebieg usuwania barwy i mętności wody powierzchniowej z rzeki Odry i Nysy Kłodzkiej był charakterystyczny dla procesu koagulacji tych domieszek w środowisku alkalicznym. W zakresie stosowanych dawek koagulantów dolomitowych uzyskano praktycznie całkowite odbarwienie i sklarowanie wody. Z analizy wyników badań wynika, że dawki optymalne koagulantów dolomitowych potrzebne do usunięcia barwy i mętności wody były jednakowe i zależały praktycznie jedynie od zasadowości wody, natomiast nie zaobserwowano istotnego wpływu początkowej barwy i mętności na ich wielkość. Można zatem stwierdzić, że w przypadku gdy barwa i mętność wody są umiarkowane, optymalna dawka koagulantu dolomitowego jest funkcją tylko zasadowości wody surowej. Na rysunku 38 przedstawiono zależność dawki optymalnej koagulantu dolomitowego od zasadowości, dla wody naturalnej i roztworu modelowego. Wielkość dawki optymalnej koagulantu dolomitowego jako funkcję zasadowości wody opisano równaniem:

$$D_{\text{opt}} = 0,014 A^2 + 0,8 A, \quad (1)$$



Rys. 38. Zależność dawki optymalnej koagulantu dolomitowego od zasadowości wody.

- 1 - Roztwór modelowy,
- 2 - woda z rzeki Odry,
- 3 - woda z rzeki Nysy Kłodzkiej.



w którym

$D_{\text{opt}}$  - dawka optymalna koagulantu dolomitowego,  $\text{g m}^{-3}$ ,

$A$  - zasadowość wody surowej,  $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ .

Wartość współczynnika korelacji liniowej równego 0,975 świadczy o istotnej zależności pomiędzy dawką optymalną koagulantu dolomitowego, a zasadowością wody. Równanie (1) może służyć do obliczenia dawki koagulantu dolomitowego potrzebnej do odbarwienia i sklarowania wody o umiarkowanej barwie i mętności oraz zasadowości w zakresie 50-150  $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ .

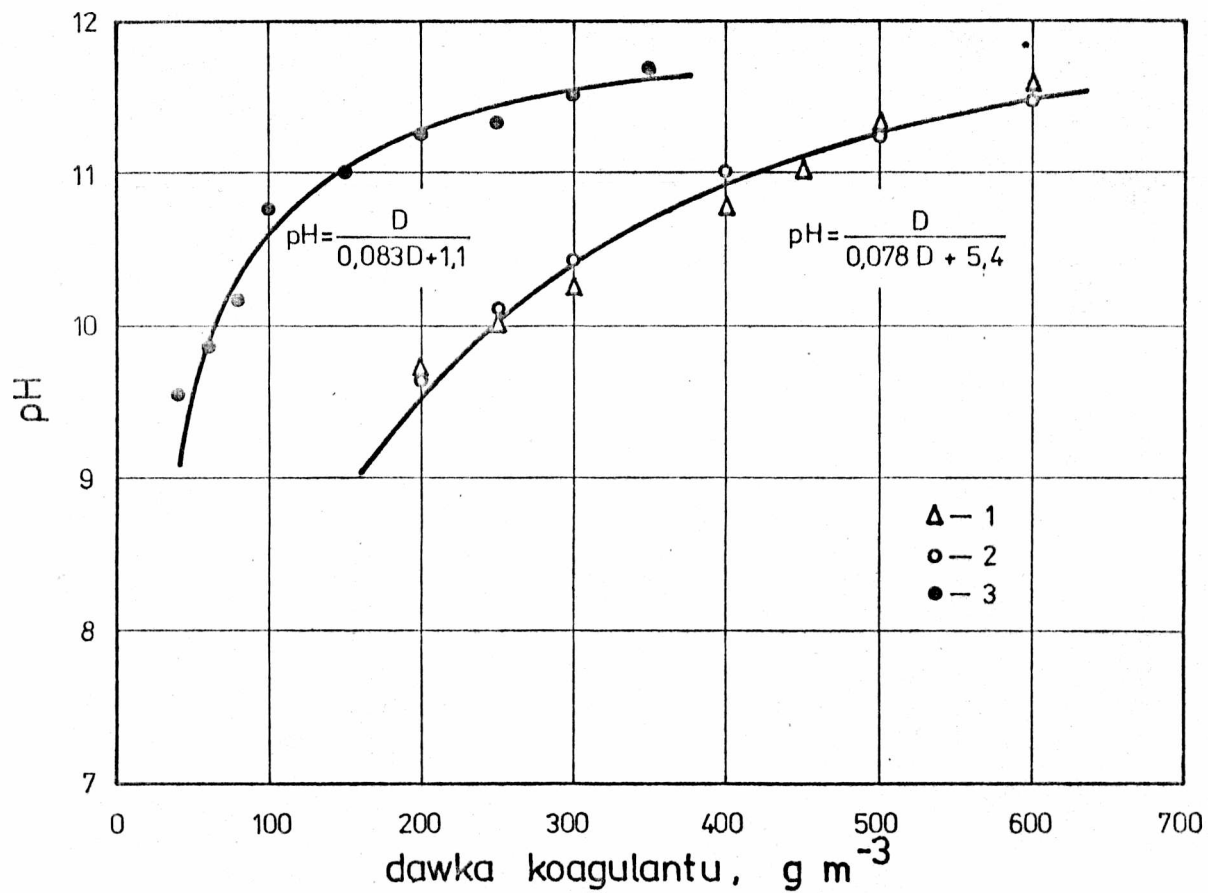
Analizując wyniki pomiarów pH wody podczas koagulacji koagulantami dolomitowymi stwierdzono, że zakres pH odpowiadający dawkom optymalnym wynosił 10,2-10,7. W zakresie tym nie zaobserwowano jeszcze znaczącego wytrącania magnezu obecnego w wodzie. Na rysunku 39 przedstawiono zależność średniego pH wody od dawki koagulantu dolomitowego dla wody o różnej zasadowości. W przypadku wody z rzeki Nysy Kłodzkiej o zasadowości w granicach 60-90  $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$  zależność  $\text{pH} = f(D)$ , począwszy od dawki 50  $\text{g m}^{-3}$  opisano równaniem:

$$\text{pH} = \frac{D}{0,083 D + 1,1} \quad , \quad (2)$$

natomiast dla wody z rzeki Odry i roztworów modelowych o zasadowości 110-150  $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ , począwszy od dawki 200  $\text{g m}^{-3}$  równaniem:

$$\text{pH} = \frac{D}{0,078 D + 5,4} \quad . \quad (3)$$

Współczynniki korelacji liniowej dla obu równań wynoszą 0,999 i świadczą o bardzo dobrej korelacji pomiędzy dawką koagulantu dolomitowego i pH wody wynikającym z wielkości tej dawki. Zależ-



Rys. 39. Zależność pH wody od dawki koagulantu dolomitowego.

- 1 - Roztwór modelowy,
- 2 - woda z rzeki Odry,
- 3 - woda z rzeki Nysy Kłodzkiej.

ność  $\text{pH} = f(D)$  jest istotna powyżej dawek koagulantu dolomitowego odpowiadających dekarbonizacji wody, to jest od  $\text{pH}$  około 9,5. Z równań (2) i (3) można wyznaczyć  $\text{pH}$  wody po koagulacji koagulantem dolomitowym w zakresie zasadowości początkowej wody od 60 do  $150 \text{ g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ .

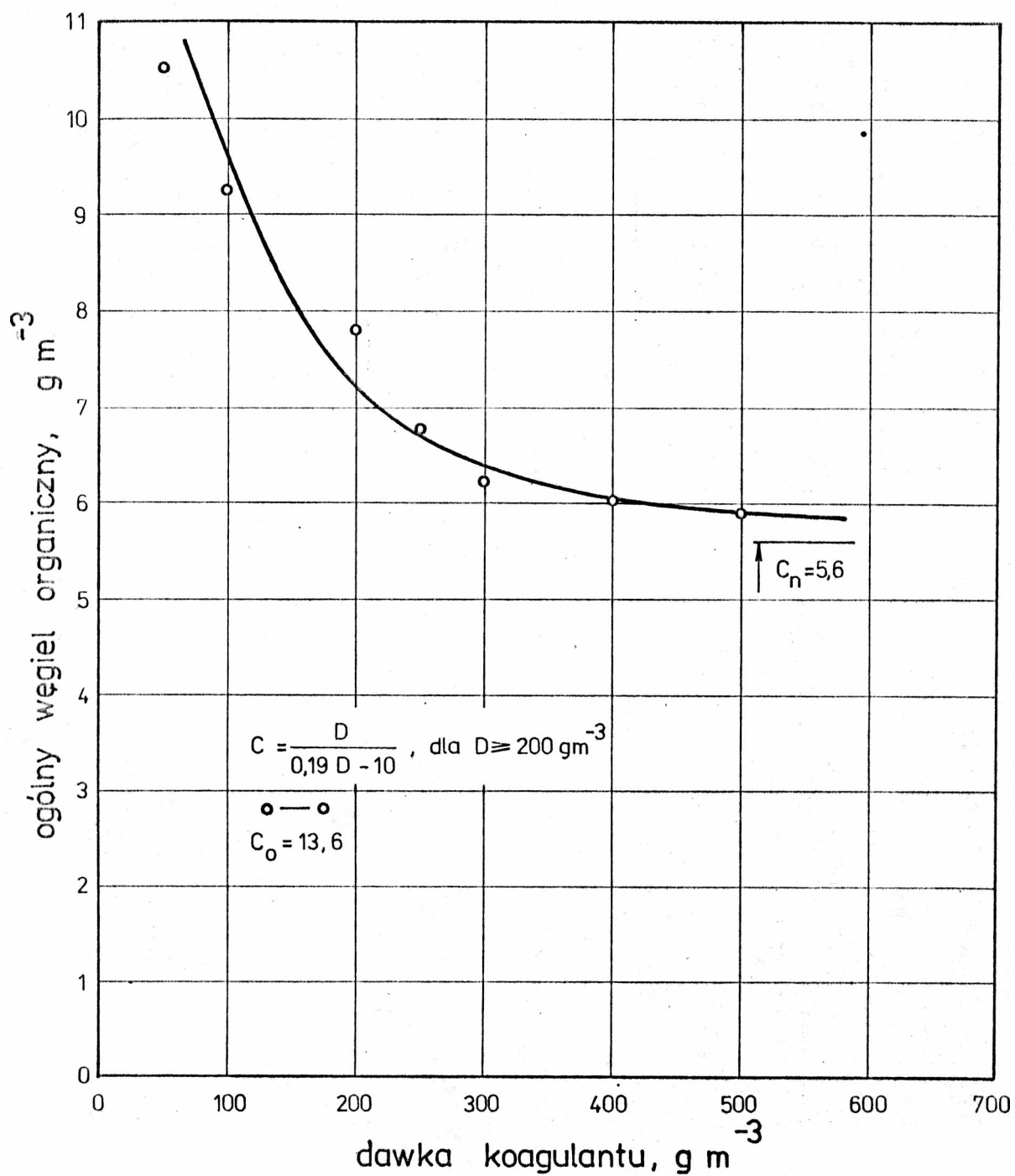
Podczas koagulacji składników wody powierzchniowej koagulantami dolomitowymi, oprócz usuwania barwy i mętności, obserwowano także obniżanie stężenia związków organicznych obecnych w wodzie. Na rysunkach 40 i 41 przedstawiono zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej odpowiednio koagulantem dolomitowym (A) i (B), natomiast na rysunkach 42 i 43 zmiany utlenialności wody podczas koagulacji tymi samymi koagulantami. Z przebiegu krzywych obniżania stężenia OWO i utlenialności wody w procesie koagulacji widać, że usuwanie związków organicznych zmierza asymptotycznie do pewnych wartości, które określono jako stężenia nieusuwalne ( $C_n$ ). Dla wyznaczenia nieusuwalnych stężeń OWO i utlenialności posłużono się matematycznym opisem zależności  $C = f(D)$ . Począwszy od dawek koagulantów dolomitowych równych  $200 \text{ g m}^{-3}$  można pominąć wpływ początkowego stężenia OWO i utlenialności na końcowy stopień ich obniżania. Dla koagulantu (A) zależność stężenia OWO od dawki koagulantu opisano równaniem:

$$C_{(A)}^{\text{OWO}} = \frac{D}{0,19 D - 10}, \quad (4)$$

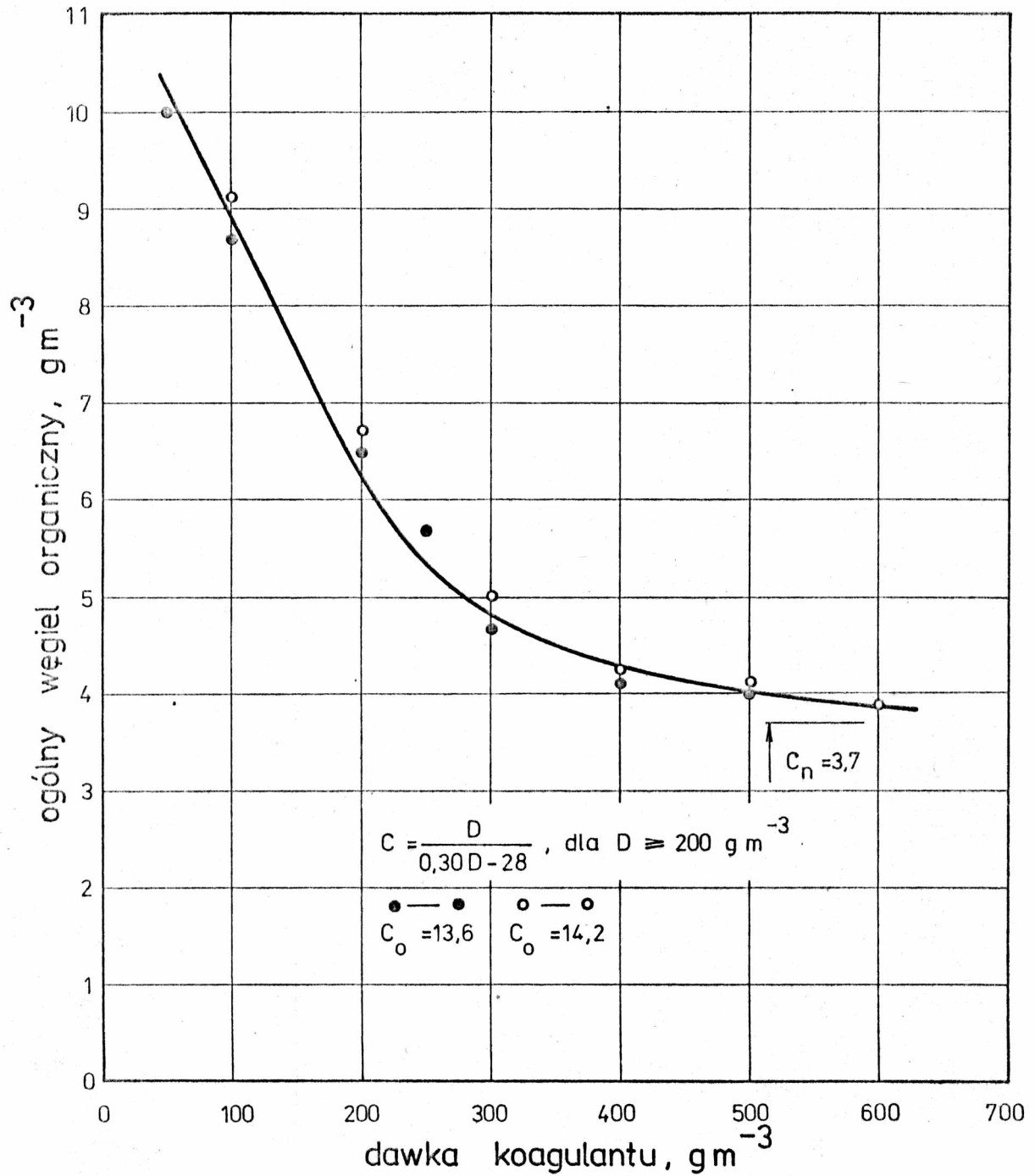
natomiast zależność utlenialności od dawki równaniem:

$$C_{(A)}^{\text{utl}} = \frac{D}{0,27 D - 22}. \quad (5)$$

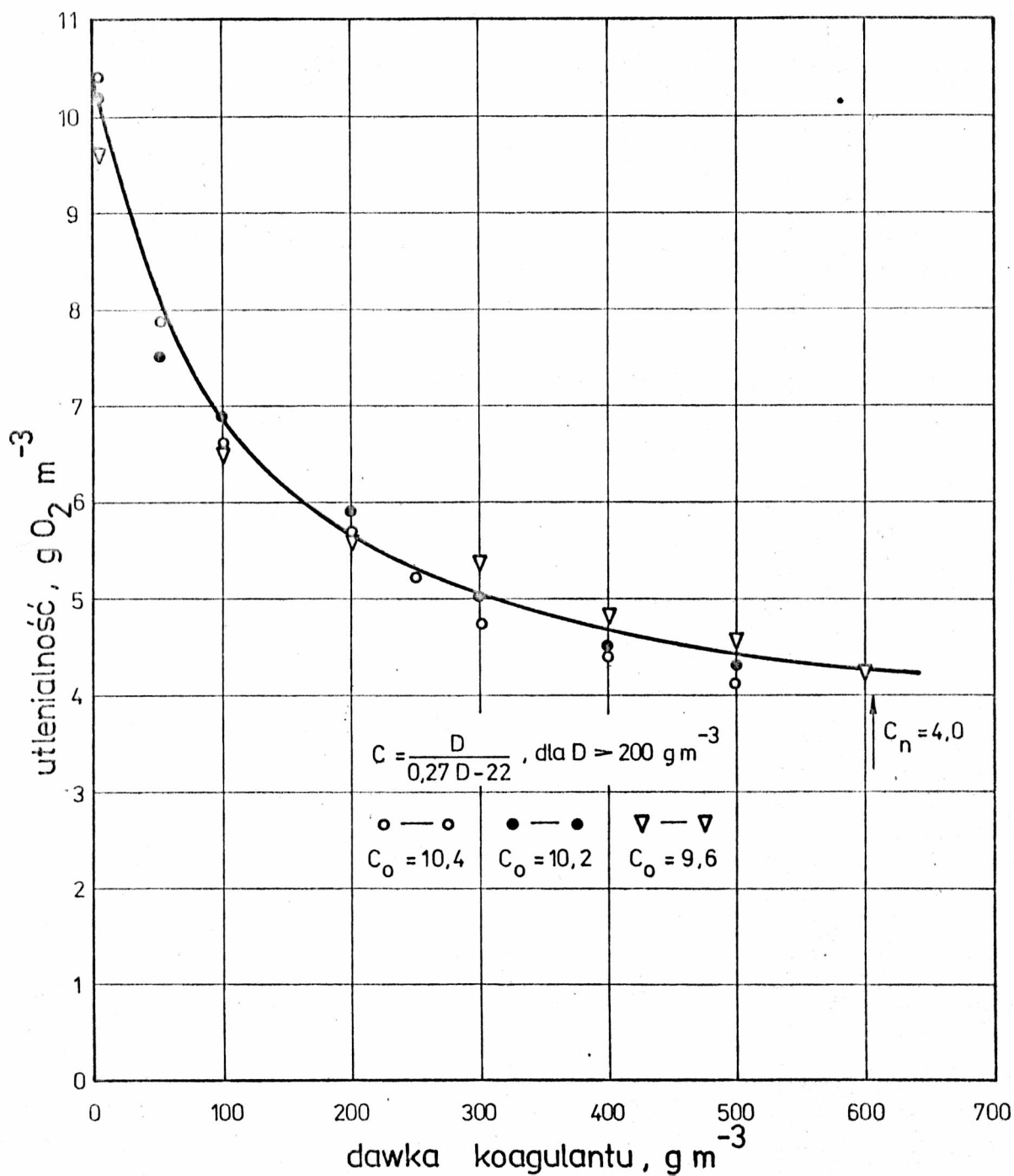
Dla koagulantu (B) zależność stężenia OWO od dawki opisano równaniem:



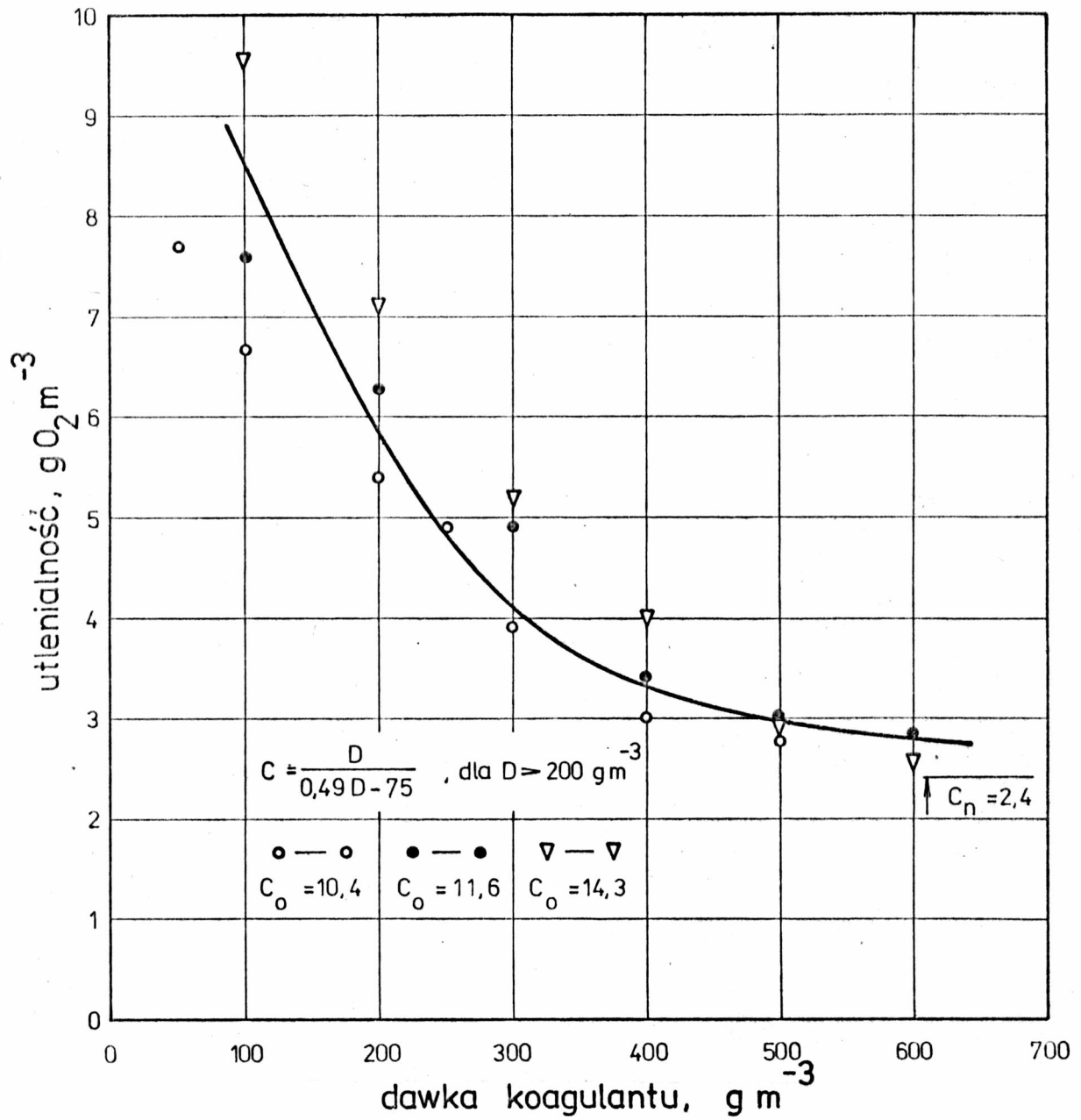
Rys. 40. Obniżanie stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A).



Rys. 41. Obniżanie stężenia ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B).



Rys. 42. Obniżanie utlenialności podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A).



Rys. 43. Obniżanie utlenialności podczas koagulacji wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B).

$$\frac{C_{\text{OWO}}}{(B)} = \frac{D}{0,30 D - 28}, \quad (6)$$

natomiast zależność utlenialności od dawki tego koagulantu równaniem:

$$\frac{C_{\text{utl}}}{(B)} = \frac{D}{0,49 D - 75}. \quad (7)$$

Współczynniki korelacji liniowej dla równań (4), (5), (6) i (7) wynosiły odpowiednio: 0,997; 0,977; 0,998; 0,987. Z powyższych równań wyznaczono wartości poszczególnych stężeń nieusuwalnych OWO i utlenialności przyjmując  $D = 1000 \text{ g m}^{-3}$ . Wartości tych stężeń wynosiły: dla koagulantu (A)  $C_n^{\text{OWO}} = 5,6 \text{ g m}^{-3}$ ;  $C_n^{\text{utl}} = 4,0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$ , natomiast dla koagulantu (B)  $C_n^{\text{OWO}} = 3,7 \text{ g m}^{-3}$ ;  $C_n^{\text{utl}} = 2,4 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$ . Stężenia nieusuwalne OWO i utlenialności dla koagulacji składników wody koagulantem (A) stanowiły około 40 % ich wartości początkowej, natomiast dla koagulantu (B) odpowiednio 27 % i 20 %. Wyższy stopień usuwania związków organicznych w procesie koagulacji domieszek wody koagulantem peptyzowanym należy przypisać lepszym właściwościom koagulacyjnym i adsorpcyjnym wodorotlenku magnezowego zawartego w koagulancie (B) w porównaniu do koagulantu (A).

W celu ilościowej i jakościowej oceny procesu usuwania związków organicznych z wody, przeprowadzono analizę zależności usuniętych stężeń OWO i utlenialności na jednostkę masy koagulantów w funkcji stężenia pozostałego w roztworze po koagulacji i sedymentacji. Założono przy tym, że usuwanie związków organicznych z wody zachodzi głównie na skutek ich adsorpcji na wytrącanym w wodzie osadzie węglanu wapniowego oraz na wodorotlenku magnezowym zawartym w koagulancie. W rozważaniach tych pominięto wpływ  $\text{Mg(OH)}_2$  wytrąconego w wodzie przy pH powyżej 11,0,



z uwagi na niewielkie stężenie magnezu w wodzie, w porównaniu do ilości wodorotlenku magnezowego zawartego w koagulancie. Do matematycznego opisu procesu usuwania związków organicznych z wody podczas koagulacji koagulantem dolomitowym zastosowano teorię adsorpcji wielowarstwowej [93]. Według tej teorii cząsteczka adsorbentu, która trafia na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu tworzy kompleks adsorpcyjny. Na skutek zmniejszania się ilości miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu zajętych przez jedną cząsteczkę adsorbentu, tworzą się podwójne, potrójne itd. kompleksy adsorpcyjne. Teoria ta zakłada możliwość zastosowania równania Langmuira dla każdej warstwy adsorpcyjnej.

W oparciu o analizę równowagi adsorpcyjnej oraz o założenia występowania w roztworze pewnego nieusuwalnego stężenia związków organicznych ( $C_n$ ) dokonano następującego wyprowadzenia: Całkowitą ilość zaadsorbowanych związków organicznych można wyrazić równaniem:

$$X = X_m (\theta' + 2\theta'' + 3\theta''' + \dots), \quad (8)$$

w którym  $\theta'$ ,  $\theta''$ ,  $\theta'''$  oznaczają ułamki powierzchni adsorbentu pokrytej pojedynczymi, podwójnymi, potrójnymi itp. kompleksami adsorpcyjnymi, natomiast  $X_m$  oznacza ilość związków organicznych zaadsorbowanych w monowarstwie.

Stałe równowag dla poszczególnych warstw, przy założeniu występowania w roztworze związków niesorbowanych o stężeniu  $C_n$  wynoszą:

$$k' = \frac{\theta'}{(C_e - C_n)\theta}, \quad k'' = \frac{\theta''}{(C_e - C_n)\theta'}, \quad k''' = \frac{\theta'''}{(C_e - C_n)\theta''}, \dots, \quad (9)$$

gdzie  $\Theta_0$  oznacza ułamek powierzchni adsorbentu nie zajętej przez cząsteczki adsorbentu, natomiast  $C_e$  jest stężeniem równowagowym adsorbentu. Ponieważ oddziaływanie pomiędzy adsorbentem i adsorbentem zmniejsza się szybko wraz ze wzrostem odległości od powierzchni, dlatego też wartość stałej  $k'$  jest zazwyczaj dużo większa od stałej  $k''$ . Różnice pomiędzy stałymi  $k''$ ,  $k'''$  itd. są znacznie mniejsze niż pomiędzy  $k'$  i  $k''$ . Stąd można przyjąć, że:

$$k'' \approx k''' \approx \dots \approx k_L, \quad (10)$$

gdzie  $k_L$  jest stałą równowagi ostatniej warstwy. Dla układu, w którym część związków jest niesorbowalna stała  $k_L$  wynosi:

$$k_L = \frac{1}{C_0 - C_n}, \quad (11)$$

gdzie  $C_0$  jest stężeniem początkowym adsorbentu.

Przekształcając równanie (9) i korzystając z zależności (10) można napisać:

$$\Theta' = k'(C_e - C_n)\Theta_0, \quad \Theta'' = k''(C_e - C_n)\Theta' = k_L(C_e - C_n)\Theta'. \quad (12)$$

Podstawiając zależność (11) do równania (12) otrzymamy:

$$\Theta'' = \frac{1}{C_0 - C_n} (C_e - C_n) \Theta' \quad (13)$$

i kolejno:

$$\Theta''' = k'''(C_e - C_n)\Theta'' = k_L(C_e - C_n)\Theta'' = \left( \frac{C_e - C_n}{C_0 - C_n} \right)^2 \Theta', \text{ itd.} \quad (14)$$

Podstawiając wyrażenia (12), (13) i (14) do równania (8) otrzymujemy:

$$X = X_m \left[ k' (C_e - C_n) \theta_o + 2 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \theta' + 3 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 \theta'' + \dots \right], \quad (15)$$

skąd:

$$X = X_m \left[ k' (C_e - C_n) \theta_o + 2 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) k' (C_e - C_n) \theta_o + \right. \\ \left. + 3 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 k' (C_e - C_n) \theta_o + \dots \right] \quad (16)$$

i ostatecznie:

$$X = X_m k' (C_e - C_n) \theta_o \left[ 1 + 2 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) + 3 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 + \dots \right]. \quad (17)$$

Ponadto

$$\theta_o + \theta' + \theta'' + \theta''' + \dots = 1. \quad (18)$$

Podstawiając do równania (18) wyrażenia (12), (13) i (14) otrzymamy:

$$\theta_o + k' (C_e - C_n) \theta_o + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) k' (C_e - C_n) \theta_o + \\ + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 k' (C_e - C_n) \theta_o + \dots = 1. \quad (19)$$

Stąd:

$$\theta_o \left[ 1 + k' (C_e - C_n) + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) k' (C_e - C_n) + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 \right. \\ \left. k' (C_e - C_n) + \dots \right] = 1 \quad (20)$$

i ostatecznie:

$$\theta_o \left\{ 1 + k' (C_e - C_n) \left[ 1 + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 + \dots \right] \right\} = 1. \quad (21)$$

Ponieważ  $\frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \ll 1$ , dlatego też suma postępu geometrycznego w równaniu (21) wynosi:

$$1 + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)}, \quad (22)$$

natomiast w równaniu (17) wynosi:

$$1 + 2 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) + 3 \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 + \dots = \frac{1}{\left[ 1 - \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \right]^2}. \quad (23)$$

Podstawiając równanie (23) do równania (17) otrzymujemy:

$$X = \frac{X_m k' (C_e - C_n) \theta_o}{\left[ 1 - \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \right]^2}. \quad (24)$$

Równanie (21) można przekształcić do postaci:

$$\theta_o = \frac{1}{1 + k' (C_e - C_n) \left[ 1 + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) + \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)^2 + \dots \right]}. \quad (25)$$

Po podstawieniu równania (22) do równania (25) otrzymujemy:

$$\theta_o = \frac{1}{1 + k' (c_e - c_n) \left[ \frac{1}{1 - \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right)} \right]}, \quad (26)$$

skąd:

$$\theta_o = \frac{1 - \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right)}{1 + k' (c_e - c_n) - \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right)}. \quad (27)$$

Wstawiając równanie (27) do równania (24) otrzymujemy:

$$X = \frac{X_m k' (c_e - c_n) \left( 1 - \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right)}{\left[ 1 - \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right) \right]^2 \left[ 1 + k' (c_e - c_n) - \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right) \right]} \quad (28)$$

i po uproszczeniu:

$$X = \frac{X_m k' (c_e - c_n)}{\left[ 1 - \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right) \right] \left[ 1 + k' (c_e - c_n) - \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right) \right]}. \quad (29)$$

Wykorzystując zależność (11) można napisać, że:

$$c_e - c_n = \frac{1}{k_L} \left( \frac{c_e - c_n}{c_o - c_n} \right). \quad (30)$$

Wprowadzając podstawienie stosunku stałej równowagi pierwszej warstwy doostatniej jako:

$$\frac{k'}{k_L} = K, \quad (31)$$

oraz podstawiając zależność (30) i (31) do równania (29) otrzymujemy:

$$X = \frac{X_m K \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right)}{\left[ 1 - \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \right] \left[ 1 + K \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) - \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \right]} \quad (32)$$

Po przekształceniu, ostateczna forma równania izotermy adsorpcji ma postać:

$$X = \frac{X_m K (C_e - C_n)}{(C_o - C_e) \left[ 1 + (K - 1) \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \right]} \quad (33)$$

Stałe  $X_m$  i  $K$  można wyznaczyć z wartości współczynników liniowej postaci równania izotermy:

$$\frac{1}{X \left( \frac{C_o - C_e}{C_o - C_n} \right)} = \frac{1}{K X_m} + \frac{K - 1}{K X_m} \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \quad (34)$$

Przyjmując, że całkowita ilość zaadsorbowanych związków organicznych na jednostkę adsorbentu równa jest stosunkowi usuniętego stężenia do wielkości odpowiadającej mu dawki koagulantu dolomitowego, można zapisać:

$$X = \frac{C_o - C_e}{D} \quad (35)$$

Podstawiając równanie (35) do równania (34) otrzymujemy:

$$\frac{D (C_e - C_n)}{(C_o - C_e)^2} = \frac{1}{K X_m} + \frac{K - 1}{K X_m} \left( \frac{C_e - C_n}{C_o - C_n} \right) \quad (36)$$

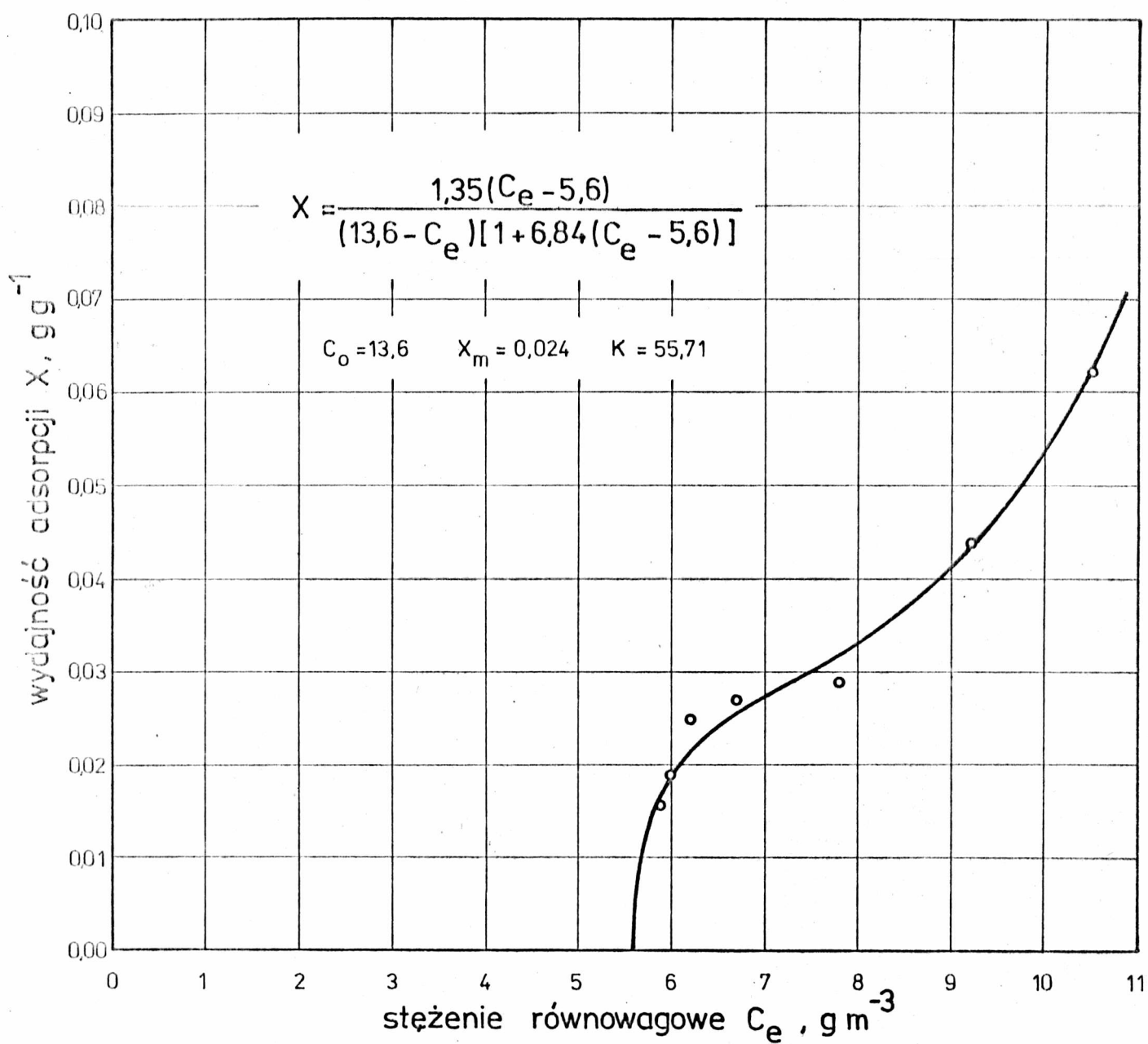
Weryfikację wyprowadzonego równania izotermy adsorpcji (33) przeprowadzono w oparciu o wyniki obniżania stężenia OWO i utlenialności podczas koagulacji składników wody z rzeki Odry koagulantami dolomitowymi (A) i (B). Do wyznaczenia stałych  $K$  i  $X_m$  wykorzystano liniową postać równania izotermy (36).

Izotermy adsorpcji dla OWO i utlenialności wraz z ich równaniami oraz wartościami stałych  $K$  i  $X_m$  przedstawiono na rysunkach 44-47. Współczynniki korelacji dla liniowej postaci równania izotermy były wysokie i wynosiły: dla OWO  $r = 0,997$  i  $r = 0,976$  oraz dla utlenialności  $r = 0,916$  i  $r = 0,986$ , odpowiednio dla koagulantów dolomitowych (A) i (B).

Analiza otrzymanych rezultatów wykazała, że równanie izotermy adsorpcji wielowarstwowej może być stosowane do opisu przebiegu procesu usuwania związków organicznych z wody powierzchniowej podczas koagulacji w środowisku alkalicznym. Wydajność adsorpcji dla tej samej dawki koagulantu dolomitowego rośnie wraz ze wzrostem początkowego stężenia związków organicznych w wodzie. Można więc wnosić, że grubość warstwy kompleksu adsorpcyjnego jest proporcjonalna do początkowego stężenia adsorbentu.

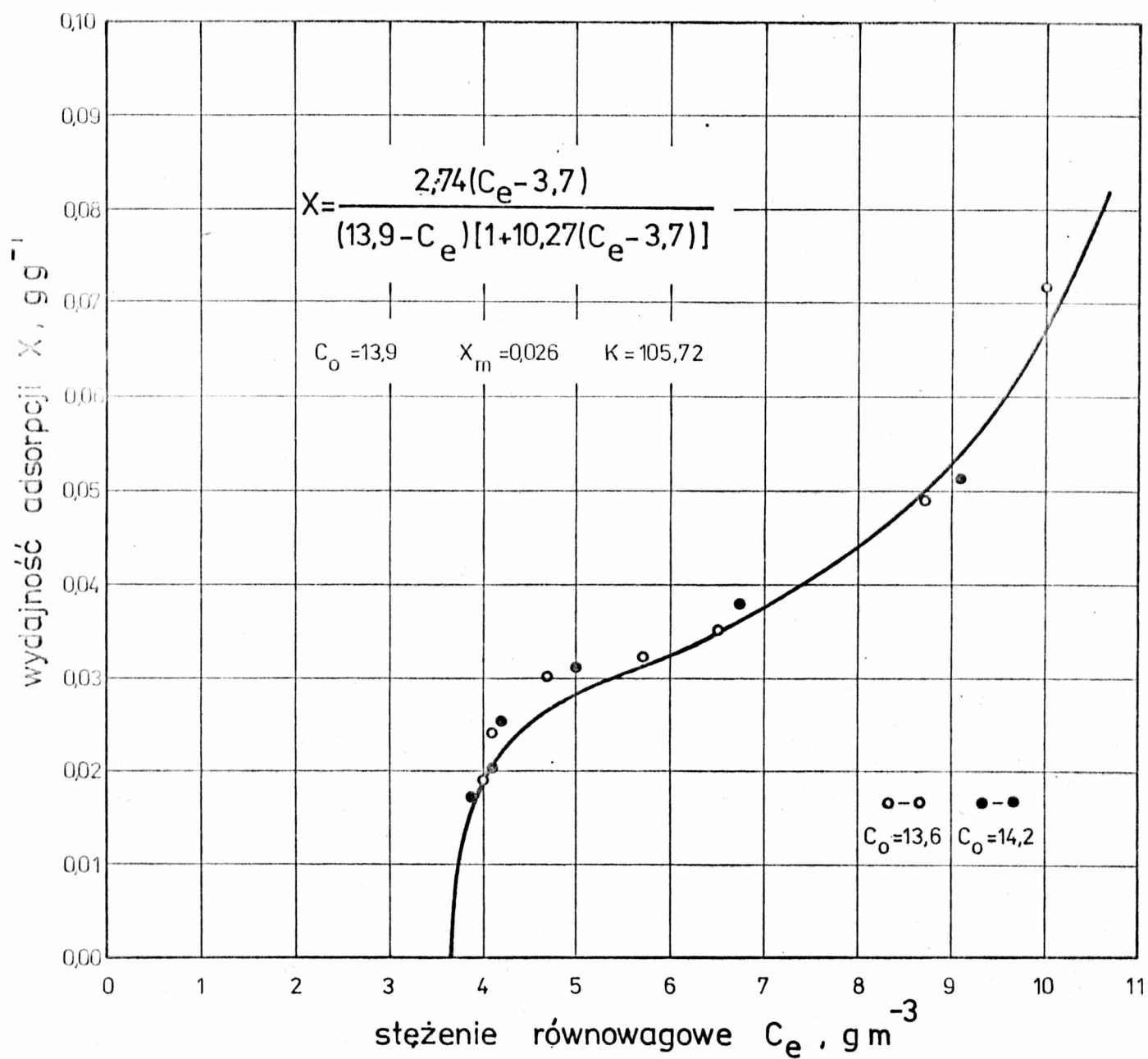
### 8.3.2. Koagulacja w układzie przepływowym

W oparciu o wyniki testów naczyniowych przeprowadzono badania procesu koagulacji domieszek wody odrzańskiej w układzie przepływowym, stosując początkowo koagulant dolomitowy (B) w ilości  $300 \text{ g m}^{-3}$ . Ta dawka koagulantu była optymalna w testach naczyniowych i zapewniała pełne usunięcie barwy i mętności wody oraz obniżenie stężenia OWO o 65 % i utlenialności o 60 %. Zasadowość wody po koagulacji była zbliżona do wartości począt-

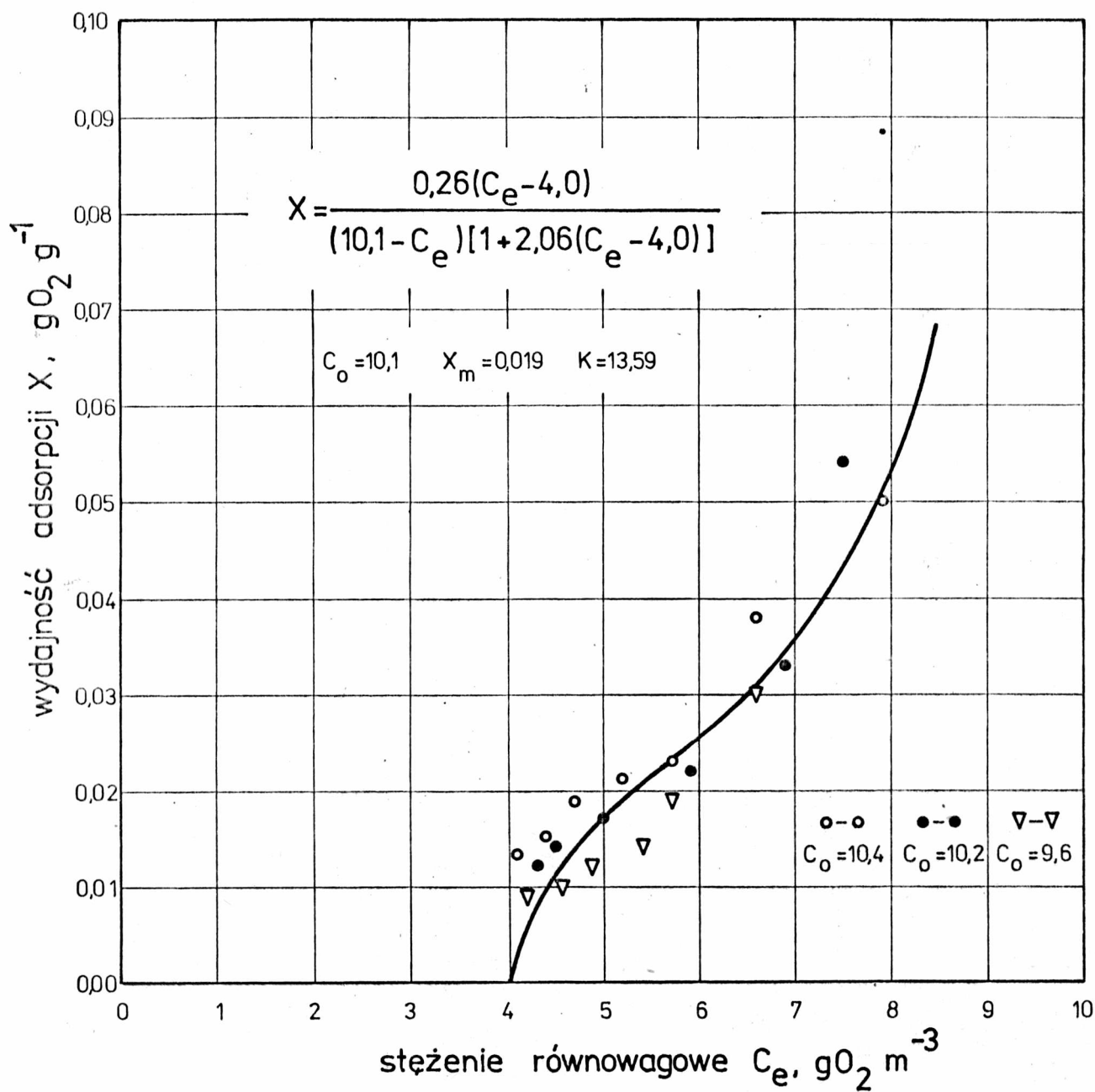


Rys. 44. Izoterma adsorpcji dla ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A).

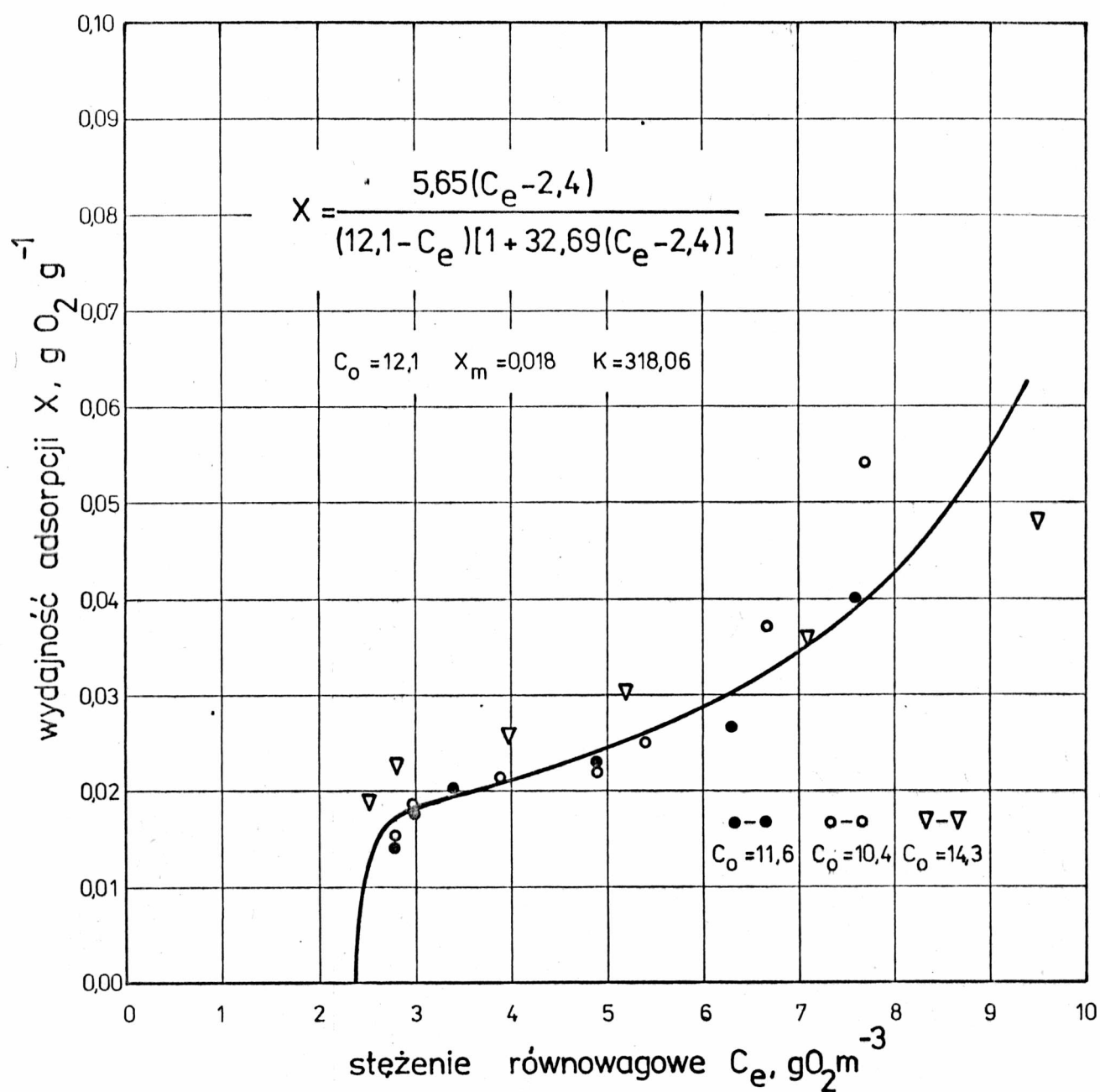




Rys. 45. Izoterma adsorpcji dla ogólnego węgla organicznego podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B).



Rys. 46. Izoterma adsorpcji dla utlenialności podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (A).



Rys. 47. Izoterma adsorpcji dla utlenialności podczas koagulacji składników wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B).

kowej, a jej pH mieściło się w zakresie 10,2-10,4.

Układ modelowy do badań przepływowych składał się z komory szybkiego mieszania, osadnika pionowego z warstwą osadu zawieszonego oraz filtru piaskowego. W strefie klarowania osadnika utrzymywano prędkość pionową przepływu wody równą  $2,5 \text{ mm s}^{-1}$ . Wodę po koagulacji i sklarowaniu w osadniku poddawano rekarbonizacji dwutlenkiem węgla doprowadzając jej pH do około 8,2, a następnie filtrowano przez filtr piaskowy z szybkością  $5 \text{ m h}^{-1}$ . Wyniki badań będące średnimi z prób średniogodzinowych w cyklu 12 godzinny przedstawiono w tabeli 69.

Dawka  $300 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu dolomitowego (B) usunęła barwę wody z wartości 35 do  $10 \text{ g Pt m}^{-3}$ , mętność z 40 do  $5 \text{ g m}^{-3}$  oraz obniżyła stężenie OWO o około 60 % i utlenialność o około 65 %. Zasadowość wody nieznacznie wzrosła, a jej pH wynosiło średnio 10,5. Obniżenie dawki koagulantu do  $200 \text{ g m}^{-3}$  spowodowało wyraźne pogorszenie jakości odpływu z osadnika. Zaobserwowano wzrost mętności wody do  $30 \text{ g m}^{-3}$  spowodowany bardzo drobnymi cząstkami  $\text{CaCO}_3$  nie zatrzymanymi w osadniku, a także wzrost barwy do  $20 \text{ g Pt m}^{-3}$ . Jednocześnie stopień obniżania utlenialności wody zmniejszył się o 25 %. Ponadto zmalała zasadowość wody, a jej pH obniżyło się do 9,9. Wartości parametrów składu wody po koagulacji dawką  $200 \text{ g m}^{-3}$  koagulantu dolomitowego pozwalają sądzić, że dominującym procesem zachodzącym w osadzie zawieszonym była dekarbonizacja, natomiast koagulacja domieszek wody z udziałem wodorotlenku magnezowego odgrywała drugorzędną rolę.

W związku z wyraźnym pogorszeniem się efektywności usuwania domieszek wody podwyższono dawkę koagulantu dolomitowego do  $250 \text{ g m}^{-3}$ . Ilość ta zapewniła pełne sklarowanie i odbarwienie wody odpływającej z osadnika. Uzyskano obniżenie mętności do 5-10  $\text{g m}^{-3}$ , barwy do  $10 \text{ g Pt m}^{-3}$  oraz OWO i utlenialności

wody o około 60 %. Średnie pH wody po koagulacji wynosiło 10,2. Dawkę koagulantu dolomitowego (B) wynoszącą  $250 \text{ g m}^{-3}$  uznano za optymalną w zakresie usuwania z wody odrzańskiej barwy i mętności oraz związków organicznych.

Rekarbonizacja wody dwutlenkiem węgla do pH około 8,2, a następnie filtracja przez filtr piaskowy nie wpłynęły na wartość stężenia związków organicznych i barwę wody, natomiast filtracja umożliwiła całkowite usunięcie zawiesin z wody.

Podczas koagulacji domieszek wody odrzańskiej optymalną dawką koagulantu dolomitowego (B) w ilości  $250 \text{ g m}^{-3}$ , próbowano zwiększać prędkość pionową przepływu wody w osadniku. Maksymalna prędkość pionowa, przy której nie obserwowano wynoszenia osadu z osadnika wynosiła  $3 \text{ mm s}^{-1}$ . Powyżej tej prędkości następowało gwałtowne rozmywanie górnej warstwy osadu zawieszonego i wynoszenie go z osadnika.

W wyniku koagulacji domieszek wody powierzchniowej koagulantem dolomitowym powstawał osad koagulacyjny składający się głównie z węglanu wapniowego, wodorotlenku magnezowego oraz pozostałych domieszek dolomitu wraz ze skoagulowanymi i zaadsorbowanymi domieszkami wody. Objętość jednostkowa osadu pokoagulacyjnego w stosunku do ilości oczyszczonej wody dawką  $250 \text{ g m}^{-3}$  wynosiła około 2,5 %. Uwodnienie osadu po 30 minutach sedymentacji wynosiło 98,9 %. Zagęszczanie grawitacyjne osadu w czasie 2 godzin pozwoliło na zmniejszenie jego uwodnienia do 95,8 %.

#### 8.4. Podsumowanie wyników badań koagulacji w wodach naturalnych.

Efektywność koagulacji składników naturalnych wód powierzchniowych koagulantami dolomitowymi zależała głównie od pH wody

wynikającego z wielkości dawek koagulantów, zależnych od zasadowości wody. Stwierdzono, że peptyzacja koagulantu dolomitowego chlorkiem magnezowym wpływa na wzrost jego własności w usuwaniu związków organicznych obecnych w wodzie.

Zarówno w przypadku koagulacji domieszek wody z rzeki Odry jak i Nysy Kłodzkiej, decydujący wpływ na efektywność procesu miał parametr mętności wody po sedymentacji. Dawki optymalne koagulantów, niezbędne do sklarowania wody w czasie 0,5 godziny, zapewniały w zasadzie jednoczesne usunięcie barwy wody oraz praktycznie osiągnięcie granicznego stopnia usuwania związków organicznych mierzonych stężeniem ogólnego węgla organicznego i utlenialnością wody. Różnice w wielkości dawek optymalnych dla obu rodzajów wód powierzchniowych wynikały zasadniczo z ich różnej zasadowości początkowej. Analizując wyniki usuwania barwy i mętności wody podczas koagulacji koagulantami dolomitowymi stwierdzono, że w przypadku gdy barwa i mętność wody są umiarkowane, dawka optymalna koagulantu jest funkcją wyłącznie zasadowości początkowej wody.

Optymalna dawka koagulantu dolomitowego (A) w koagulacji domieszek wody z rzeki Nysy Kłodzkiej wynosiła  $100-200 \text{ g m}^{-3}$ , zależnie od zasadowości początkowej wody. Dawki w tym zakresie zapewniły usunięcie barwy wody i jej sklarowanie oraz obniżenie utlenialności wody o 50 %. Optymalna dawka koagulantów dolomitowych (A) i (B) w koagulacji domieszek wody odrzańskiej wynosiła  $300 \text{ g m}^{-3}$  zapewniając również całkowite usunięcie barwy i mętności wody. Stwierdzono wpływ peptyzacji koagulantu dolomitowego na stopień usuwania związków organicznych z wody. Zastosowanie koagulantu (B) umożliwiło wzrost stopnia obniżania stężenia OWO i utlenialności o 10-15 % w porównaniu do

koagulantu (A). Nie stwierdzono natomiast wyraźnej różnicy w efektywności obu koagulantów w usuwaniu barwy i mętności wody.

Różnica w efektywności usuwania związków organicznych podczas koagulacji koagulantami (A) i (B) wynika z odmiennych właściwości wodorotlenku magnezowego powstałego z uwodnienia  $MgO$  oraz przez działanie peptyzatora na koagulant. Wodorotlenek magnezowy zawarty w koagulancie peptyzowanym charakteryzuje się rozdrobnieniem koloidalnym i lepiej rozwiniętą powierzchnią właściwą w porównaniu do  $Mg(OH)_2$  powstałego przez hydratację tlenku magnezowego. Biorąc pod uwagę strukturę  $Mg(OH)_2$  i rodzaj usuwanych domieszek należy przypuszczać, że decydującym mechanizmem usuwania związków organicznych w procesie koagulacji koagulantem dolomitowym jest adsorpcja na cząstkach  $CaCO_3$  i  $Mg(OH)_2$ .

Analizując wyniki przebiegu procesu usuwania związków organicznych stwierdzono, że pewna ich część nie podlega usuwaniu z wody podczas koagulacji z zastosowaniem koagulantów dolomitowych. Nieusuwalna część OWO i utlenialności wynosiła 40 % dla koagulantu (A) i odpowiednio 27 i 20 % dla koagulantu (B). Podobne wartości nieusuwalnych stężeń OWO uzyskał w swoich badaniach Rebhun [42] podczas koagulacji ścieków miejskich wapnem, w ilości potrzebnej do wytrącania wodorotlenku magnezowego. Wykazał on, że 45 % ogólnego węgla organicznego było usuwane na osadzie  $CaCO_3$ , natomiast 16 % na osadzie  $Mg(OH)_2$ . Pozostałe 39 % stanowiły frakcje nieusuwalne OWO. Występowanie pewnych nieusuwalnych stężeń związków organicznych potwierdza adsorpcyjny mechanizm ich usuwania na wytrąconym w wodzie osadzie węglanu wapniowego oraz na wodorotlenku magnezowym dodanym do wody wraz z koagulantem dolomitowym.

Analizując przebieg zależności usuniętych stężeń OWO i

utlenialności na jednostkę masy koagulantu dolomitowego w funkcji stężenia pozostałego w roztworze stwierdzono, że usuwanie związków organicznych z wody zachodzi zgodnie z teorią adsorpcji wielowarstwowej i może być opisane równaniami izoterm adsorpcji. W oparciu o analizę równowagi adsorpcyjnej oraz o występowanie w roztworze niesorbowalnej frakcji związków organicznych, wprowadzono równanie izoterm adsorpcji, które dobrze opisuje przebieg usuwania związków organicznych z wody podczas koagulacji koagulantem dolomitowym. Sumaryczna wydajność adsorpcji związków organicznych na cząstkach  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Mg(OH)}_2$  była niższa niż dla typowych węgli aktywnych stosowanych w uzdatnianiu wody.

Badania porównawcze, w których obok koagulantu dolomitowego stosowano wapno wykazały, że optymalny zakres dawek obu koagulantów praktycznie się pokrywał, natomiast istotne różnice wystąpiły w zakresach pH wody podczas koagulacji. Optymalne pH wody dla koagulacji wapnem wynosiło zawsze powyżej 11,0 (najczęściej 11,1-11,5), natomiast dla koagulantu dolomitowego nie przekraczało 11,0 (najczęściej 10,2-10,7). Różna wartość pH otrzymana dla tej samej wody i takich samych dawek wapna i koagulantu dolomitowego wynika z faktu, że w koagulancie dolomitowym jest tylko około 60 %  $\text{Ca(OH)}_2$ , natomiast na pozostałe 40 % składa się głównie nierozpuszczalny  $\text{Mg(OH)}_2$ . Optimum pH dla koagulacji wapnem (zwłaszcza dla wód o małej lub umiarkowanej zasadowości) wynosi powyżej 11,0 co wiąże się z koniecznością wytrącenia jonów magnezowych w postaci  $\text{Mg(OH)}_2$ , który odgrywa zasadniczą rolę w usuwaniu zanieczyszczeń z wody oraz w jej klarowaniu. W przypadku zastosowania koagulantu dolomitowego rolę tę spełnia wodorotlenek magnezowy zawarty w tym koagulancie. Prowadzenie koagulacji koagulantem dolomitowym przy pH około



10,5 konieczne jest w celu dekarbonizacji wody i skutecznej flokulacji cząstek  $\text{CaCO}_3$ , a równocześnie zabezpiecza przed rozpuszczaniem się  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  z koagulantu w oczyszczanej wodzie. Obniżenie pH podczas koagulacji z 11,1-11,5 (w przypadku wapna) do 10,2-10,7 w przypadku koagulantu dolomitowego, jest bardzo istotne z dwóch powodów: Po pierwsze, powyżej pH 10,5 gwałtownie wzrasta stężenie jonów wodorotlenowych w wodzie. I tak, podniesienie pH wody wapnem od 10,5 do 11,5 powoduje dziesięciokrotny wzrost stężenia jonów  $\text{OH}^-$  w wodzie. Wynika stąd, że dla związania jonów  $\text{OH}^-$  przy pH 11,5 do jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  potrzeba 10 razy więcej  $\text{CO}_2$ , niż przy pH 10,5. Tak więc woda po koagulacji wapnem wymagać będzie znacznie więcej dwutlenku węgla do rekarbonizacji niż w przypadku koagulantu dolomitowego. Ponadto w pierwszym wypadku konieczne będzie prowadzenie rekarbonizacji dwustopniowej z częściowym usunięciem wytrąconego  $\text{CaCO}_3$  w celu obniżania zasolenia wody. W przypadku drugim wystarczy rekarbonizacja jednostopniowa, to jest bezpośrednio przeprowadzenie jonów  $\text{OH}^-$  do jonów  $\text{HCO}_3^-$ , co nie będzie się wiązało ze wzrostem zasolenia wody. Po drugie, prowadzenie koagulacji przy pH poniżej 11,0 zabezpiecza przed całkowitym wytrącaniem jonów magnezowych obecnych w wodzie, mających bardzo istotną rolę dla organizmu ludzkiego.

Stwierdzono, że w przypadku prowadzenia koagulacji w urządzeniu z zawieszonym osadem możliwe jest obniżenie optymalnej dawki koagulantu dolomitowego. Podczas koagulacji domieszek wody odrzańskiej koagulantem dolomitowym (B) w osadniku w warstwą osadu zawieszonego uzyskano obniżenie dawki optymalnej o około 15 % w porównaniu do testu naczyniowego, przy zachowaniu wymaganej jakości wody po koagulacji. Możliwość zmniejszenia dawki koagulantu dolomitowego wynika z lepszych właściwości koagulacyjnych i adsorpcyjnych warstwy osadu zawieszonego, w porównaniu

do kłaczków osadu powstającego podczas koagulacji naczyniowej. Dawka optymalna koagulantu dolomitowego (B) w ilości  $250 \text{ g m}^{-3}$  podnosiła pH wody do 10,2, przy którym nastąpił wymagany stopień usunięcia barwy i mętności, a także obniżenie stężenia OWO i utlenialności o około 60 %. Zastosowanie rekarbonizacji jednostopniowej dwutlenkiem węgla do pH 8,2, a następnie filtracji, umożliwiło całkowite usunięcie zawiesin z wody. Zasadowość i pH wody po filtracji gwarantują jej stabilność i niekorozyjny charakter. Osad pokoagulacyjny charakteryzował się około dwukrotnie mniejszą ilością w stosunku do ilości oczyszczanej wody w porównaniu do osadów po koagulacji siarczanem glinowym. Uwodnienie osadu pokoagulacyjnego po dwóch godzinach zagęszczania grawitacyjnego było znacznie niższe niż uwodnienie tzw. osadów glinowych. Mniejsza objętość jednostkowa oraz większa efektywność zagęszczania osadów powstających w procesie oczyszczania wody koagulantem dolomitowym, w porównaniu do osadów glinowych, wynika z budowy  $\text{CaCO}_3$  zawartego w osadzie. Węglan wapniowy charakteryzuje się typową budową krystaliczną, natomiast wodorotlenek magnezowy, podobnie jak wodorotlenek glinowy, ma charakter bardziej amorficzny. Ponieważ jednak w osadzie pokoagulacyjnym dominuje  $\text{CaCO}_3$ , dlatego też osad ten odznacza się mniejszą objętością i lepszą zdolnością do zagęszczania niż osady glinowe.

## 9. ANALIZA KOSZTÓW PROCESU KOAGULACJI SKŁADNIKÓW WODY KOAGULANTEM DOLOMITOWYM

Stosowanie koagulantu dolomitowego do koagulacji domieszek wód powierzchniowych jest w warunkach krajowych w pełni uzasadnione, głównie z uwagi na dużą dostępność surowca o wymaganym składzie chemicznym i mało skomplikowany sposób jego przetwarzania, a także w celu ograniczenia importu półproduktów do produkcji siarczanu glinowego. Do termicznej dekarbonizacji dolomitu mogą służyć typowe urządzenia stosowane do wypalania wapieni lub produkcji masy dofiltr, zapewniające odpowiednią temperaturę i czas dekarbonizacji składników minerału. Hydratacja dolomitu zdekarbonizowanego oraz jego peptyzacja nie przedstawiają technicznych trudności.

Ocenę ekonomiczną procesu koagulacji koagulantem dolomitowym, w porównaniu do siarczanu glinowego, przeprowadzono w oparciu o koszt reagentów zużywanych w procesie oczyszczania wody. W analizie kosztów procesu uwzględniono ceny następujących reagentów: dolomitu, chlorku magnezowego, dwutlenku węgla oraz dla porównania siarczanu glinowego. Ceny jednostkowe tych reagentów na przełomie roku 1982/83 kształtowały się następująco: dolomit surowy, mielony: 375-475 zł/t; dolomit częściowo zdekarbonizowany (masa dofiltr) : 4550 zł/t; chlorek magnezowy: 4200 zł/t; dwutlenek węgla: 11000 zł/t i siarczan glinowy 17 %: 11350 zł/t. Ponieważ obecnie nie można ustalić ceny rynkowej dolomitu całkowicie zdekarbonizowanego w warunkach określonych w badaniach, dlatego też do obliczeń przyjęto cenę obecnie produkowanego dolomitu częściowo zdekarbonizowanego. Koszty reagentów zużywanych

w procesie oczyszczania wody obliczono w oparciu o wielkości dawek optymalnych koagulantów wyznaczonych w testach koagulacji domieszek wody z rzeki Odry. Koszt dwutlenku węgla do rekarbonizacji określono na podstawie stężenia jonów wodorotlenowych w wodzie o określonej zasadowości i pH.

Koszt reagentów w koagulacji koagulantem dolomitowym (B) dla dawki  $250 \text{ g m}^{-3}$  i pH 10,2 wynosi  $1300 \text{ zł/1000 m}^3$  wody. Dla porównania, koszt koagulacji siarczanem glinowym dla dawki  $80 \text{ g m}^{-3}$  wynosi około  $900 \text{ zł/1000 m}^3$  wody. W przypadku koagulantu dolomitowego, na całkowity koszt zużywanych reagentów wpływa głównie cena dolomitu, natomiast koszt peptyzatora i dwutlenku węgla stanowi tylko około 10 % sumy. Należy jednak brać pod uwagę możliwość znacznego obniżenia ceny dolomitu zdekarbonizowanego po rozszerzeniu jego produkcji na większą skalę, a także trudności w zakupie półproduktów do wytwarzania siarczanu glinowego. W takim przypadku koszt oczyszczania wody koagulantem dolomitowym będzie równy lub nawet niższy od kosztów koagulacji siarczanem glinowym. Możliwe są także wahania kosztów oczyszczania wody w przypadku okresowych zmian składu fizyczno-chemicznego wody poddawanej koagulacji.

## 10. WNIOSKI

Analiza wyników badań nad zastosowaniem krajowych dolomitów do koagulacji składników wód powierzchniowych daje podstawę do następujących uogólnień:

- Koagulacja w środowisku alkalicznym jest efektywną metodą usuwania niektórych składników wód powierzchniowych.
- Całkowicie zdekarbonizowany i uwodniony dolomit jest efektywnym koagulantem w usuwaniu z wód powierzchniowych składników wywołujących barwę i mętność, a także związków organicznych mierzonych stężeniem ogólnego węgla organicznego i utlenialnością.
- Jako surowiec do produkcji koagulantu może być stosowany dolomit wolny od substancji toksycznych, zawierający po dekarbonizacji średnio 60 % CaO i 25 % MgO.
- Zakres temperatur termicznej dekarbonizacji dolomitu może być wyznaczony z przebiegu krzywych termograwimetrycznych wykonanych dla surowego minerału.
- Dla uzyskania koagulantu o wysokiej reaktywności w stosunku do wody niezbędne jest określenie optymalnych warunków termicznej dekarbonizacji oraz uwadniania składników dolomitu, zapewniających wysoki stopień hydratacji.
- Celowe jest polepszenie własności koagulantu dolomitowego poprzez jego peptyzację chlorkiem magnezowym w ilości 5 % wagowych w stosunku do dolomitu.
- Oczyszczanie wody koagulantem dolomitowym polega na korzystnym połączeniu procesów dekarbonizacji, koagulacji i adsorpcji jej składników.
- Do opisu i interpretacji zjawisk towarzyszących oczyszczaniu wody koagulantem dolomitowym można stosować termin koagulacja-adsorpcja.

- Usuwanie związków organicznych z wody zachodzi na skutek ich adsorpcji na cząstkach węglanu wapniowego i wodorotlenku magnezowego i może być opisane wyprowadzonym równaniem izotermy adsorpcji wielowarstwowej.
- Optymalne dawki koagulantu dolomitowego wynoszą 200-300 g m<sup>-3</sup> i w przypadku wód o umiarkowanej barwie i mętności zależą wyłącznie od zasadowości wody.
- Zakres pH koagulacji koagulantem dolomitowym wynosi 10,2-10,7 i jest niższy od pH koagulacji wapnem z wytrącaniem magnezu.
- Oczyszczanie wody koagulantem dolomitowym przy pH niższym niż dla wapna, zmniejsza znacznie zużycie dwutlenku węgla do rekarbonizacji oraz zabezpiecza przed całkowitym wytrąceniem z wody jonów magnezowych, odgrywającą bardzo istotną rolę w organizmie człowieka.
- Oczyszczanie wody w środowisku alkalicznym może wyeliminować konieczność wstępnego chlorowania wody oraz zapewnia usunięcie żelaza i manganu.
- Woda po koagulacji i rekarbonizacji dwutlenkiem węgla do pH stanu równowagi jest stabilna i nie wykazuje własności korozyjnych.
- Korzystne jest oczyszczanie wody koagulantem dolomitowym w urządzeniach z osadem zawieszonym.
- Osad pokoagulacyjny charakteryzuje się znacznie mniejszą objętością jednostkową i uwodnieniem oraz większą zdolnością do odwadniania w porównaniu do tzw. osadów glinowych. Możliwe i celowe jest wykorzystanie osadów pokoagulacyjnych do nawożenia gleb kwaśnych i ubogich w magnez.
- Koszty koagulacji składników wody koagulantem dolomitowym mogą

być, w przypadku jego produkcji na szerszą skalę, konkurencyjne w porównaniu do siarczanu glinowego, który jest produkowany na bazie surowców importowanych.

- Stosowanie koagulantu dolomitowego do oczyszczania wody dla potrzeb komunalnych nie stwarza zastrzeżeń natury sanitarno-higienicznej.

Na podstawie powyższych wniosków można stwierdzić, że przeprowadzone badania wykazały przydatność koagulantu dolomitowego do usuwania składników wód powierzchniowych w procesie koagulacji objętościowej. W celu pełniejszej oceny efektywności koagulantu dolomitowego niezbędne jest wykonanie badań w skali technicznej, których pozytywne wyniki pozwoliłyby na określenie możliwości zastąpienia klasycznie stosowanego siarczanu glinowego przez koagulant dolomitowy wszędzie tam, gdzie będzie to technologicznie i ekonomicznie uzasadnione.

Tabela 10. Średni skład chemiczny dolomitów  
z poszczególnych złóż.

| Składniki                                       | Zawartość składników, % |             |          |
|-------------------------------------------------|-------------------------|-------------|----------|
|                                                 | Rędziny                 | Stronie Śl. | Żelatowa |
| $\text{CaCO}_3$                                 | 54,50                   | 36,42       | 42,25    |
| $\text{MgCO}_3$                                 | 30,60                   | 23,16       | 28,10    |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ | 2,61                    | 12,63       | 5,28     |
| $\text{SiO}_2$                                  | 1,27                    | 4,86        | 3,35     |
| $\text{H}_2\text{O}$                            | 1,02                    | 1,84        | 2,15     |
| Zn                                              | 0,005                   | 0,020       | 0,040    |
| Pb                                              | 0,001                   | 0,001       | 0,002    |
| Cu                                              | 0,001                   | nw          | nw       |
| Ni                                              | nw                      | nw          | nw       |



Tabela 11. Średni skład chemiczny zdekarbonizowanych dolomitów z poszczególnych złóż.

| Składniki                                       | Zawartość składników, % |             |          |
|-------------------------------------------------|-------------------------|-------------|----------|
|                                                 | Rędziny                 | Stronie Śl. | Żelatowa |
| CaO                                             | 61,50                   | 43,70       | 47,40    |
| MgO                                             | 26,80                   | 18,52       | 22,10    |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ | 3,72                    | 11,86       | 6,65     |
| $\text{SiO}_2$                                  | 1,78                    | 4,64        | 3,80     |
| Zn                                              | 0,006                   | 0,030       | 0,050    |
| Pb                                              | 0,001                   | 0,002       | 0,002    |
| Cu                                              | 0,001                   | nw          | nw       |
| Ni                                              | nw                      | nw          | nw       |

Tabela 12. Dekarbonizacja termiczna dolomitu ze złoża Rędziny.

| Temperatura<br>dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Ubytek masy |
|-------------------------------|---------------------|-------------|
| K                             | h                   | %           |
| 923                           | 1                   | 14,0        |
|                               | 2                   | 16,0        |
|                               | 3                   | 18,6        |
|                               | 4                   | 19,6        |
|                               | 5                   | 20,2        |
|                               | 6                   | 20,7        |
|                               | 8                   | 20,8        |
| 973                           | 1                   | 18,0        |
|                               | 2                   | 26,0        |
|                               | 3                   | 36,2        |
|                               | 4                   | 36,5        |
|                               | 5                   | 37,6        |
|                               | 6                   | 39,2        |
|                               | 8                   | 40,9        |
| 1023                          | 1                   | 28,5        |
|                               | 2                   | 37,5        |
|                               | 3                   | 42,3        |
|                               | 4                   | 42,2        |
|                               | 5                   | 42,4        |
|                               | 6                   | 42,2        |
|                               | 8                   | 41,8        |

Tabela 12. ciąg dalszy.

|      |   |      |
|------|---|------|
| 1073 | 1 | 38,4 |
|      | 2 | 41,4 |
|      | 3 | 42,3 |
|      | 4 | 42,3 |
|      | 5 | 42,2 |
|      | 6 | 42,3 |
|      | 8 | 42,1 |
| 1123 | 1 | 42,2 |
|      | 2 | 42,2 |
|      | 3 | 42,2 |
|      | 4 | 42,1 |
|      | 5 | 42,2 |
|      | 6 | 42,2 |
|      | 8 | 41,7 |
| 1173 | 1 | 41,9 |
|      | 2 | 42,3 |
|      | 3 | 42,0 |
|      | 4 | 42,3 |
|      | 5 | 42,3 |
|      | 6 | 42,3 |
|      | 8 | 42,2 |

Tabela 13. Dekarbonizacja termiczna dolomitu  
ze złoża Stronie Śląskie.

| Temperatura<br>dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Ubytek masy |
|-------------------------------|---------------------|-------------|
| K                             | h                   | %           |
| 773                           | 1                   | 3,0         |
|                               | 2                   | 3,6         |
|                               | 3                   | 4,3         |
|                               | 4                   | 4,7         |
|                               | 5                   | 5,2         |
|                               | 6                   | 5,1         |
|                               | 7                   | 5,6         |
|                               | 8                   | 5,8         |
| 873                           | 1                   | 4,9         |
|                               | 2                   | 5,8         |
|                               | 3                   | 5,8         |
|                               | 4                   | 5,6         |
|                               | 5                   | 5,6         |
|                               | 6                   | 6,0         |
|                               | 7                   | 5,8         |
|                               | 8                   | 6,8         |

Tabela 13. ciąg dalszy.

|      |   |      |
|------|---|------|
| 973  | 1 | 17,9 |
|      | 2 | 19,7 |
|      | 3 | 26,2 |
|      | 4 | 30,1 |
|      | 5 | 31,4 |
|      | 6 | 31,0 |
|      | 7 | 31,7 |
|      | 8 | 31,6 |
| 1073 | 1 | 44,5 |
|      | 2 | 45,3 |
|      | 3 | 45,7 |
|      | 4 | 45,6 |
|      | 5 | 45,6 |
|      | 6 | 45,8 |
|      | 7 | 45,8 |
|      | 8 | 45,6 |
| 1173 | 1 | 44,7 |
|      | 2 | 44,9 |
|      | 3 | 45,1 |
|      | 4 | 45,2 |
|      | 5 | 45,4 |
|      | 6 | 45,5 |
|      | 7 | 45,6 |
|      | 8 | 45,9 |

Tabela 14. Dekarbonizacja termiczna dolomitu  
ze złoża Żelatowa.

| Temperatura<br>dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Ubytek masy |
|-------------------------------|---------------------|-------------|
| K                             | h                   | %           |
| 773                           | 1                   | 0,6         |
|                               | 2                   | 0,6         |
|                               | 3                   | 1,0         |
|                               | 4                   | 1,2         |
|                               | 5                   | 1,2         |
|                               | 6                   | 1,4         |
|                               | 7                   | 1,7         |
| 873                           | 1                   | 0,7         |
|                               | 2                   | 0,9         |
|                               | 3                   | 1,3         |
|                               | 4                   | 1,8         |
|                               | 5                   | 2,1         |
|                               | 6                   | 2,2         |
|                               | 7                   | 3,0         |
|                               | 8                   | 4,5         |

Tabela 14. ciąg dalszy.

|      |   |      |
|------|---|------|
| 973  | 1 | 6,3  |
|      | 2 | 17,2 |
|      | 3 | 26,2 |
|      | 4 | 35,1 |
|      | 5 | 40,3 |
|      | 6 | 45,9 |
|      | 7 | 45,3 |
| 1073 | 1 | 9,5  |
|      | 2 | 35,2 |
|      | 3 | 42,1 |
|      | 4 | 45,2 |
|      | 5 | 45,5 |
|      | 6 | 45,3 |
|      | 7 | 45,4 |
| 1173 | 1 | 44,8 |
|      | 2 | 45,8 |
|      | 3 | 46,1 |
|      | 4 | 46,6 |
|      | 5 | 46,5 |

Tabela 15. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura<br>dekarbonizacji | Czas dekar-<br>bonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności<br>od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień<br>hydratacji<br>dolomitu |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|
|                               |                          | 1 : 1                                                             | 2 : 1               | 3 : 1               |                                   |
| K                             | h                        | deg s <sup>-1</sup>                                               | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                                 |
| 923                           | 1                        | 0,01                                                              | 0,02                | 0,02                | -                                 |
|                               | 2                        | 0,02                                                              | 0,05                | 0,05                | -                                 |
|                               | 3                        | 0,03                                                              | 0,03                | 0,05                | -                                 |
|                               | 4                        | 0,03                                                              | 0,08                | 0,05                | -                                 |
|                               | 5                        | 0,06                                                              | 0,09                | 0,06                | -                                 |
|                               | 6                        | 0,05                                                              | 0,03                | 0,10                | -                                 |
|                               | 8                        | 0,03                                                              | 0,05                | 0,06                | -                                 |



Tabela 16. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 973                        | 1                   | 0,06                                                           | 0,20                | 0,18                | -                           |
|                            | 2                   | 0,17                                                           | 0,68                | 0,52                | -                           |
|                            | 3                   | 0,23                                                           | 1,05                | 0,83                | 69,3                        |
|                            | 4                   | 0,35                                                           | 1,52                | 1,28                | -                           |
|                            | 5                   | 0,37                                                           | 1,83                | 1,34                | 72,8                        |
|                            | 6                   | 0,44                                                           | 1,67                | 1,61                | -                           |
|                            | 8                   | 0,49                                                           | 1,90                | 1,57                | 74,2                        |

Tabela 17. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 1023                       | 1                   | 0,18                                                           | 0,73                | 0,60                | -                           |
|                            | 2                   | 0,32                                                           | 2,20                | 1,27                | -                           |
|                            | 3                   | 0,40                                                           | 2,08                | 2,12                | 70,8                        |
|                            | 4                   | 0,32                                                           | 3,67                | 2,09                | -                           |
|                            | 5                   | 0,36                                                           | 1,75                | 1,76                | 78,6                        |
|                            | 6                   | 0,43                                                           | 1,82                | 1,51                | -                           |
|                            | 8                   | 0,29                                                           | 2,24                | 1,83                | 75,1                        |

Tabela 18. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 1073                       | 1                   | 0,32                                                           | 1,47                | 0,58                | -                           |
|                            | 2                   | 0,55                                                           | 3,00                | 0,47                | -                           |
|                            | 3                   | 0,57                                                           | 3,93                | 2,96                | 98,6                        |
|                            | 4                   | 0,74                                                           | 3,01                | 2,70                | 94,8                        |
|                            | 5                   | 0,78                                                           | 2,20                | 1,81                | 96,2                        |
|                            | 6                   | 0,54                                                           | 1,85                | 1,53                | 97,1                        |
|                            | 8                   | 0,55                                                           | 1,86                | 1,12                | 98,2                        |

Tabela 19. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 1123                       | 1                   | 0,28                                                           | 2,38                | 1,58                | 91,4                        |
|                            | 2                   | 0,42                                                           | 4,00                | 2,28                | -                           |
|                            | 3                   | 0,52                                                           | 1,97                | 2,34                | 96,6                        |
|                            | 4                   | 0,51                                                           | 1,75                | 1,91                | 96,4                        |
|                            | 5                   | 0,49                                                           | 2,24                | 1,97                | -                           |
|                            | 6                   | 0,45                                                           | 2,26                | 1,57                | 98,1                        |
|                            | 8                   | 0,50                                                           | 2,32                | 1,90                | 97,9                        |

Tabela 20. Reaktywność dolomitu ze złoża Rędziny w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura<br>dekarbonizacji | Czas dekar-<br>bonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności<br>od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień<br>hydratacji<br>dolomitu |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|
|                               |                          | 1 : 1                                                             | 2 : 1               | 3 : 1               |                                   |
| K                             | h                        | deg s <sup>-1</sup>                                               | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                                 |
| 1173                          | 1                        | 0,17                                                              | 2,95                | 1,08                | 94,2                              |
|                               | 2                        | 0,21                                                              | -                   | 1,33                | -                                 |
|                               | 3                        | 0,23                                                              | 1,77                | 1,26                | 89,1                              |
|                               | 4                        | 0,23                                                              | 1,77                | 0,65                | 93,6                              |
|                               | 5                        | 0,21                                                              | 1,70                | 0,48                | 94,1                              |
|                               | 6                        | 0,21                                                              | 1,70                | 0,43                | 92,8                              |
|                               | 8                        | 0,21                                                              | 1,67                | 0,43                | 96,8                              |

Tabela 21. Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 773                        | 1                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 2                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 3                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 4                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 5                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 6                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 7                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 8                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |

Tabela 22. Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 873                        | 1                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 2                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 3                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 4                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 5                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 6                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 7                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 8                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |

Tabela 23. Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 973                        | 1                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 2                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 3                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 4                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 5                   | -                                                              | 0,01                | 0,01                | -                           |
|                            | 6                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 7                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |
|                            | 8                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | -                           |



Tabela 24. Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 1073                       | 1                   | 0,00                                                           | 0,13                | 0,05                | -                           |
|                            | 2                   | 0,01                                                           | 0,42                | 0,23                | -                           |
|                            | 3                   | 0,03                                                           | 0,70                | 0,68                | 76,5                        |
|                            | 4                   | 0,04                                                           | 0,80                | 0,75                | 78,1                        |
|                            | 5                   | 0,01                                                           | 0,73                | 0,57                | -                           |
|                            | 6                   | 0,03                                                           | 0,72                | 0,51                | 80,3                        |
|                            | 7                   | 0,02                                                           | 0,82                | 0,39                | -                           |
|                            | 8                   | 0,01                                                           | 0,78                | 0,32                | 82,1                        |

Tabela 25. Reaktywność dolomitu ze złoża Stronie Śląskie w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 1173                       | 1                   | -                                                              | 0,14                | 0,15                | -                           |
|                            | 2                   | -                                                              | 0,17                | 0,16                | 86,2                        |
|                            | 3                   | -                                                              | 0,17                | 0,24                | -                           |
|                            | 4                   | -                                                              | 0,25                | 0,25                | 84,1                        |
|                            | 5                   | -                                                              | 0,23                | 0,17                | -                           |
|                            | 6                   | -                                                              | 0,11                | 0,16                | -                           |
|                            | 7                   | -                                                              | 0,10                | 0,10                | 87,2                        |
|                            | 8                   | -                                                              | 0,12                | 0,10                | 85,8                        |

Tabela 26. Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 773                        | 1                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 2                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 3                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 4                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 5                   | -                                                              | 0,00                | -                   | 1                           |
|                            | 6                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 7                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |

Tabela 27. Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 873                        | 1                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 2                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 3                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 4                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 5                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 6                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 7                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |
|                            | 8                   | -                                                              | 0,00                | 0,00                | 1                           |

Tabela 28. Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 973                        | 1                   | 0,00                                                           | 0,02                | 0,01                | -                           |
|                            | 2                   | 0,01                                                           | 0,41                | 0,27                | 32,1                        |
|                            | 3                   | 0,00                                                           | 0,66                | 0,56                | 36,2                        |
|                            | 4                   | 0,03                                                           | 0,70                | 0,39                | -                           |
|                            | 5                   | 0,07                                                           | 0,82                | 0,67                | -                           |
|                            | 6                   | 0,09                                                           | 0,75                | 0,70                | 78,2                        |
|                            | 7                   | 0,07                                                           | 0,67                | 0,61                | 79,6                        |

Tabela 29. Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 1073                       | 1                   | 0,01                                                           | 0,01                | 0,01                | -                           |
|                            | 2                   | 0,01                                                           | 0,02                | 0,01                | 38,4                        |
|                            | 3                   | 0,10                                                           | 0,20                | 0,17                | -                           |
|                            | 4                   | 0,55                                                           | 0,94                | 0,63                | 90,4                        |
|                            | 5                   | 0,58                                                           | 1,39                | 1,20                | 89,1                        |
|                            | 6                   | 1,08                                                           | 2,22                | 1,68                | 92,6                        |
|                            | 7                   | 1,03                                                           | 1,68                | 1,50                | 91,9                        |

Tabela 30. Reaktywność dolomitu ze złoża Żelatowa w zależności od warunków dekarbonizacji i hydratacji.

| Temperatura dekarbonizacji | Czas dekarbonizacji | Reaktywność dolomitu w zależności od stosunku wody do dolomitu |                     |                     | Stopień hydratacji dolomitu |
|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            |                     | 1 : 1                                                          | 2 : 1               | 3 : 1               |                             |
| K                          | h                   | deg s <sup>-1</sup>                                            | deg s <sup>-1</sup> | deg s <sup>-1</sup> | %                           |
| 1173                       | 1                   | 0,10                                                           | 0,98                | 0,55                | -                           |
|                            | 2                   | 0,10                                                           | 1,03                | 0,83                | 90,1                        |
|                            | 3                   | 0,21                                                           | 1,39                | 1,06                | -                           |
|                            | 4                   | 0,19                                                           | 2,18                | 1,12                | 96,8                        |
|                            | 5                   | 0,21                                                           | 1,78                | 0,83                | 95,5                        |

Tabela 31. Koagulacja koagulantem dolomitowym świeżo przygotowanym.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Zasadowość                       | Magnez               | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Mg m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 100                  | 150                              | 0,0                  | 9,8                           |
| 1        | 50                | 7,9  | 70                   | 175                              | 15,0                 | 7,4                           |
| 2        | 100               | 8,6  | 55                   | 235                              | 23,1                 | 6,1                           |
| 3        | 200               | 9,8  | 35                   | 260                              | 21,4                 | 5,4                           |
| 4        | 300               | 10,2 | 20                   | 270                              | 16,3                 | 4,5                           |
| 5        | 400               | 10,9 | 20                   | 250                              | 11,2                 | 4,0                           |
| 6        | 500               | 11,4 | 10                   | 235                              | 2,6                  | 3,8                           |



Tabela 32. Koagulacja koagulantem dolomitowym sezonowanym 10 dób.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Zasadowość                       | Magnez               | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Mg m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 100                  | 150                              | 0,0                  | 10,0                          |
| 1        | 50                | 7,9  | 70                   | 175                              | 14,3                 | 7,7                           |
| 2        | 100               | 8,8  | 55                   | 230                              | 22,6                 | 6,1                           |
| 3        | 200               | 10,0 | 35                   | 250                              | 19,6                 | 5,5                           |
| 4        | 300               | 10,5 | 20                   | 265                              | 20,0                 | 4,9                           |
| 5        | 400               | 11,1 | 20                   | 270                              | 12,8                 | 4,3                           |
| 6        | 500               | 11,3 | 20                   | 280                              | 3,2                  | 4,1                           |

Tabela 33. Koagulacja koagulantem dolomitowym sezonowanym 20 dób.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Zasadowość                       | Magnez               | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Mg m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 100                  | 150                              | 0,0                  | 9,9                           |
| 1        | 50                | 7,8  | 80                   | 180                              | 15,1                 | 7,3                           |
| 2        | 100               | 8,7  | 55                   | 235                              | 23,2                 | 5,9                           |
| 3        | 200               | 9,7  | 30                   | 250                              | 18,1                 | 5,8                           |
| 4        | 300               | 10,3 | 20                   | 270                              | 19,2                 | 4,2                           |
| 5        | 400               | 11,0 | 15                   | 275                              | 11,4                 | 3,8                           |
| 6        | 500               | 11,5 | 15                   | 275                              | 2,9                  | 3,8                           |

Tabela 34. Koagulacja koagulantem sezonowanym 30 dób.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Zasadowość                       | Magnez               | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Mg m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 100                  | 150                              | 0,0                  | 9,9                           |
| 1        | 50                | 8,0  | 75                   | 180                              | 14,8                 | 7,6                           |
| 2        | 100               | 8,8  | 45                   | 230                              | 23,6                 | 6,3                           |
| 3        | 200               | 9,7  | 30                   | 255                              | 20,1                 | 5,1                           |
| 4        | 300               | 10,4 | 20                   | 280                              | 18,1                 | 4,2                           |
| 5        | 400               | 11,0 | 20                   | 285                              | 10,3                 | 3,9                           |
| 6        | 500               | 11,3 | 15                   | 280                              | 2,9                  | 3,9                           |

Tabela 35. Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 2 %.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | Czas peptyzacji koagulantu dolomitowego |                               |                      |                               |                      |                               |
|----------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
|          |                   | 1 doba                                  |                               | 5 dób                |                               | 10 dób               |                               |
|          |                   | Barwa                                   | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  |
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$                    | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 100                                     | 9,8                           | 100                  | 9,8                           | 100                  | 9,8                           |
| 1        | 50                | 70                                      | 7,1                           | 70                   | 7,0                           | 65                   | 6,8                           |
| 2        | 100               | 50                                      | 6,2                           | 45                   | 6,2                           | 45                   | 5,5                           |
| 3        | 200               | 35                                      | 5,1                           | 30                   | 5,3                           | 30                   | 5,2                           |
| 4        | 300               | 25                                      | 4,9                           | 25                   | 5,0                           | 20                   | 4,7                           |
| 5        | 400               | 20                                      | 4,3                           | 20                   | 4,4                           | 20                   | 4,0                           |
| 6        | 500               | 20                                      | 3,9                           | 20                   | 4,0                           | 20                   | 3,8                           |

Tabela 36. Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 5 %.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | Czas peptyzacji koagulantu dolomitowego |                               |                      |                               |                      |                               |
|----------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
|          |                   | 1 doba                                  |                               | 5 dób                |                               | 10 dób               |                               |
|          |                   | Barwa                                   | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  |
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$                    | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 100                                     | 9,8                           | 100                  | 9,8                           | 100                  | 9,8                           |
| 1        | 50                | 65                                      | 6,6                           | 60                   | 5,9                           | 60                   | 5,8                           |
| 2        | 100               | 45                                      | 4,8                           | 45                   | 5,0                           | 50                   | 5,1                           |
| 3        | 200               | 30                                      | 4,6                           | 25                   | 4,6                           | 25                   | 4,5                           |
| 4        | 300               | 20                                      | 4,4                           | 15                   | 4,5                           | 15                   | 4,3                           |
| 5        | 400               | 15                                      | 4,4                           | 15                   | 4,2                           | 15                   | 4,0                           |
| 6        | 500               | 15                                      | 3,6                           | 15                   | 3,4                           | 15                   | 3,4                           |

Tabela 37. Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym chlorkiem magnezowym w ilości 10 %.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | Czas peptyzacji koagulantu dolomitowego |                               |                      |                               |                      |                               |
|----------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
|          |                   | 1 doba                                  |                               | 5 dób                |                               | 10 dób               |                               |
|          |                   | Barwa                                   | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  |
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$                    | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 100                                     | 9,8                           | 100                  | 9,8                           | 100                  | 9,8                           |
| 1        | 50                | 60                                      | 5,9                           | 60                   | 6,0                           | 60                   | 6,1                           |
| 2        | 100               | 45                                      | 5,3                           | 50                   | 5,7                           | 45                   | 5,6                           |
| 3        | 200               | 30                                      | 4,9                           | 25                   | 5,0                           | 25                   | 5,0                           |
| 4        | 300               | 25                                      | 4,0                           | 15                   | 4,0                           | 15                   | 4,1                           |
| 5        | 400               | 15                                      | 3,8                           | 15                   | 3,7                           | 15                   | 3,4                           |
| 6        | 500               | 15                                      | 3,7                           | 15                   | 3,4                           | 15                   | 3,5                           |

Tabela 38. Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym siarczanem magnezowym w ilości 2 %.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | Czas peptyzacji koagulantu dolomitowego |                               |                      |                               |                      |                               |
|----------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
|          |                   | 1 doba                                  |                               | 5 dób                |                               | 10 dób               |                               |
|          |                   | Barwa                                   | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  |
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$                    | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 100                                     | 9,6                           | 100                  | 9,6                           | 100                  | 9,6                           |
| 1        | 50                | 80                                      | 6,9                           | 80                   | 7,0                           | 70                   | 7,0                           |
| 2        | 100               | 55                                      | 6,3                           | 55                   | 6,2                           | 45                   | 6,1                           |
| 3        | 200               | 40                                      | 5,0                           | 45                   | 6,0                           | 40                   | 5,6                           |
| 4        | 300               | 30                                      | 4,9                           | 25                   | 5,1                           | 30                   | 5,0                           |
| 5        | 400               | 20                                      | 4,8                           | 20                   | 4,9                           | 20                   | 4,8                           |
| 6        | 500               | 20                                      | 4,3                           | 20                   | 4,4                           | 20                   | 4,5                           |

Tabela 39. Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym siarczanem magnezowym w ilości 5 %.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | Czas peptyzacji koagulantu dolomitowego |                               |                      |                               |                      |                               |
|----------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
|          |                   | 1 doba                                  |                               | 5 dób                |                               | 10 dób               |                               |
|          |                   | Barwa                                   | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  |
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$                    | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 100                                     | 9,6                           | 100                  | 9,6                           | 100                  | 9,6                           |
| 1        | 50                | 70                                      | 6,7                           | 65                   | 6,6                           | 65                   | 6,5                           |
| 2        | 100               | 45                                      | 6,0                           | 45                   | 6,2                           | 40                   | 6,1                           |
| 3        | 200               | 35                                      | 4,8                           | 30                   | 4,7                           | 35                   | 4,5                           |
| 4        | 300               | 20                                      | 4,5                           | 20                   | 4,6                           | 20                   | 4,2                           |
| 5        | 400               | 15                                      | 4,7                           | 15                   | 4,5                           | 15                   | 4,3                           |
| 6        | 500               | 15                                      | 3,6                           | 15                   | 3,9                           | 15                   | 3,8                           |



Tabela 40. Koagulacja koagulantem dolomitowym peptyzowanym siarczanem magnezowym w ilości 10 %.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | Czas peptyzacji koagulantu dolomitowego |                               |                      |                               |                      |                               |
|----------|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
|          |                   | 1 doba                                  |                               | 5 dób                |                               | 10 dób               |                               |
|          |                   | Barwa                                   | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  | Barwa                | Utlenialność                  |
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$                    | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 100                                     | 9,6                           | 100                  | 9,6                           | 100                  | 9,6                           |
| 1        | 50                | 70                                      | 7,1                           | 75                   | 7,0                           | 75                   | 7,1                           |
| 2        | 100               | 50                                      | 6,3                           | 45                   | 6,1                           | 40                   | 6,0                           |
| 3        | 200               | 35                                      | 5,0                           | 40                   | 5,3                           | 40                   | 5,3                           |
| 4        | 300               | 20                                      | 3,9                           | 20                   | 4,1                           | 20                   | 3,9                           |
| 5        | 400               | 15                                      | 4,1                           | 15                   | 4,0                           | 15                   | 3,9                           |
| 6        | 500               | 15                                      | 4,1                           | 15                   | 3,8                           | 15                   | 4,0                           |

Tabela 41. Koagulacja koagulantem (A) w roztworze modelowym I.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 100                  | 0                 | 150                              | 10,1                          |
| 1        | 100               | 8,8  | 55                   | 30                | 180                              | 6,4                           |
| 2        | 200               | 9,8  | 35                   | 50                | 240                              | 5,8                           |
| 3        | 250               | 10,1 | 30                   | 60                | 260                              | 5,2                           |
| 4        | 300               | 10,4 | 25                   | 60                | 240                              | 4,8                           |
| 5        | 400               | 10,9 | 20                   | 20                | 195                              | 4,5                           |
| 6        | 500               | 11,5 | 20                   | 10                | 155                              | 4,1                           |

Tabela 42. Koagulacja koagulantem (B) w roztworze modelowym I.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 100                  | 0                 | 150                              | 10,1                          |
| 1        | 100               | 8,6  | 45                   | 30                | 175                              | 5,7                           |
| 2        | 200               | 9,7  | 25                   | 60                | 245                              | 4,9                           |
| 3        | 250               | 10,0 | 20                   | 60                | 260                              | 4,6                           |
| 4        | 300               | 10,5 | 15                   | 30                | 255                              | 4,2                           |
| 5        | 400               | 10,9 | 10                   | 10                | 180                              | 4,1                           |
| 6        | 500               | 11,2 | 10                   | 10                | 150                              | 3,8                           |

Tabela 43. Koagulacja koagulantem (A) w roztworze modelowym II.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlentialność                 |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 50                   | 50                | 150                              | 9,8                           |
| 1        | 100               | 8,3  | 35                   | 50                | 175                              | 6,9                           |
| 2        | 200               | 9,6  | 20                   | 55                | 225                              | 7,1                           |
| 3        | 300               | 9,9  | 15                   | 60                | 265                              | 6,6                           |
| 4        | 400               | 10,5 | 15                   | 55                | 255                              | 6,4                           |
| 5        | 450               | 11,0 | 15                   | 10                | 190                              | 4,3                           |
| 6        | 500               | 11,3 | 15                   | 5                 | 165                              | 4,4                           |

Tabela 44. Koagulacja koagulantem (B) w roztworze modelowym II.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 50                   | 50                | 150                              | 9,8                           |
| 1        | 100               | 8,4  | 35                   | 50                | 170                              | 7,2                           |
| 2        | 200               | 9,7  | 20                   | 55                | 230                              | 6,9                           |
| 3        | 300               | 9,8  | 15                   | 55                | 265                              | 6,4                           |
| 4        | 400               | 10,4 | 10                   | 20                | 245                              | 5,7                           |
| 5        | 450               | 11,0 | 10                   | 10                | 200                              | 5,0                           |
| 6        | 500               | 11,4 | 10                   | 5                 | 165                              | 4,2                           |

Tabela 45. Koagulacja koagulantem (A) w roztworze modelowym III.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 0                    | 100               | 150                              |
| 1        | 100               | 8,1  | 0                    | 100               | 175                              |
| 2        | 200               | 9,7  | 0                    | 100               | 235                              |
| 3        | 300               | 10,0 | 0                    | 90                | 245                              |
| 4        | 400               | 10,4 | 0                    | 60                | 250                              |
| 5        | 500               | 11,0 | 0                    | 5                 | 180                              |
| 6        | 600               | 11,6 | 0                    | 3                 | 170                              |

Tabela 46. Koagulacja koagulantem (B) w roztworze modelowym III.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ |
| 0 .      | 0                 | 7,5  | 0                    | 100               | 150                              |
| 1        | 100               | 8,2  | 0                    | 100               | 180                              |
| 2        | 200               | 9,6  | 0                    | 100               | 230                              |
| 3        | 300               | 9,9  | 0                    | 60                | 235                              |
| 4        | 400               | 10,5 | 0                    | 10                | 255                              |
| 5        | 500               | 11,1 | 0                    | 3                 | 175                              |
| 6        | 600               | 11,6 | 0                    | 3                 | 180                              |

Tabela 47. Skład fizyczno-chemiczny wody z rzeki Odry.

| Oznaczenie       | Jednostka                           | W a r t o ś c i |         |       |
|------------------|-------------------------------------|-----------------|---------|-------|
|                  |                                     | min.            | średnie | maks. |
| Mętność          | $\text{g m}^{-3}$                   | 15              | 30      | 60    |
| Barwa            | $\text{g Pt m}^{-3}$                | 20              | 35      | 45    |
| pH               | -                                   | 6,9             | 7,2     | 7,4   |
| Zasadowość       | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$    | 100             | 140     | 145   |
| Tward. og.       | $^{\circ}\text{tw}$                 | 11,2            | 12,3    | 14,8  |
| Chlorki          | $\text{g Cl}^{-} \text{ m}^{-3}$    | 125             | 148     | 186   |
| Amoniak          | $\text{g N m}^{-3}$                 | 0,6             | 0,9     | 1,4   |
| Azotyny          | $\text{g N m}^{-3}$                 | 0,015           | 0,050   | 0,200 |
| Azotany          | $\text{g N m}^{-3}$                 | 0,1             | 2,0     | 3,9   |
| Utlenialność     | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$       | 5,6             | 10,2    | 21,5  |
| ChZT             | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$       | 6,4             | 12,2    | 19,6  |
| Ciała rozp.      | $\text{g m}^{-3}$                   | 528             | 723     | 924   |
| Siarczany        | $\text{g SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}$ | 125             | 130     | 162   |
| Zawiesiny og.    | $\text{g m}^{-3}$                   | 218             | 250     | 395   |
| BZT <sub>5</sub> | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$       | 4,2             | 6,7     | 12,6  |
| OWO              | $\text{g m}^{-3}$                   | 7,2             | 12,8    | 14,5  |
| Ekstr. eter.     | $\text{g m}^{-3}$                   | 6,2             | 8,4     | 13,1  |
| Wapń             | $\text{g Ca m}^{-3}$                | 64,3            | 67,8    | 83,6  |
| Magnez           | $\text{g Mg m}^{-3}$                | 9,4             | 12,0    | 13,3  |



Tabela 48. Skład fizyczno-chemiczny wody z rzeki  
Nysy Kłodzkiej.

| Oznaczenie       | Jednostka                           | W a r t o ś c i |         |       |
|------------------|-------------------------------------|-----------------|---------|-------|
|                  |                                     | min.            | średnie | maks. |
| Mętność          | $\text{g m}^{-3}$                   | 5               | 35      | 80    |
| Barwa            | $\text{g Pt m}^{-3}$                | 5               | 15      | 35    |
| pH               | -                                   | 7,0             | 7,5     | 8,0   |
| Zasadowość       | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$    | 50              | 75      | 110   |
| Tward. og.       | $^{\circ}\text{tw}$                 | 5,2             | 6,7     | 8,7   |
| Chlorki          | $\text{g Cl}^- \text{ m}^{-3}$      | 11              | 17      | 24    |
| Amoniak          | $\text{g N m}^{-3}$                 | 0,01            | 0,32    | 1,80  |
| Azotyny          | $\text{g N m}^{-3}$                 | 0,014           | 0,070   | 0,160 |
| Azotany          | $\text{g N m}^{-3}$                 | 0,2             | 2,4     | 4,0   |
| Utlenialność     | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$       | 3,2             | 5,4     | 15,5  |
| ChZT             | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$       | 7,3             | 9,3     | 21,2  |
| Ciała rozp.      | $\text{g m}^{-3}$                   | 178             | 240     | 344   |
| Siarczany        | $\text{g SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}$ | 32              | 45      | 62    |
| Zawiesiny og.    | $\text{g m}^{-3}$                   | 17              | 61      | 144   |
| BZT <sub>5</sub> | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$       | 0,6             | 4,5     | 7,4   |
| OWO              | $\text{g m}^{-3}$                   | 4,2             | 7,1     | 10,0  |
| Ekstr. eter.     | $\text{g m}^{-3}$                   | 4,1             | 4,9     | 5,8   |
| Wapń             | $\text{g Ca m}^{-3}$                | 33,6            | 42,8    | 54,3  |
| Magnez           | $\text{g Mg m}^{-3}$                | 2,1             | 3,0     | 4,7   |

Tabela 49. Koagulacja składników wody rzeki Odry siarczanem glinowym.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH  | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlentialność                 | OWO               |
|----------|-------------------|-----|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -   | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2 | 35                   | 30                | 125                              | 10,4                          | 13,6              |
| 1        | 20                | 7,1 | 20                   | 20                | 115                              | 7,2                           | 9,5               |
| 2        | 40                | 6,9 | 10                   | 10                | 95                               | 6,1                           | 6,2               |
| 3        | 60                | 6,7 | 5                    | 5                 | 85                               | 4,9                           | 5,5               |
| 4        | 80                | 6,4 | 5                    | 5                 | 80                               | 4,0                           | 4,5               |
| 5        | 100               | 6,3 | 5                    | 5                 | 70                               | 4,1                           | 4,3               |
| 6        | 200               | 5,9 | 5                    | 3                 | -                                | 3,5                           | 3,7               |
| 7        | 300               | 5,7 | 5                    | 3                 | -                                | 3,3                           | 3,6               |

Tabela 50. Koagulacja składników wody rzeki Odry siarczanem glinowym.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH  | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlentialność                 | OWO               |
|----------|-------------------|-----|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -   | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,4 | 35                   | 35                | 110                              | 9,2                           | 12,8              |
| 1        | 20                | 7,3 | 15                   | 25                | 105                              | 6,4                           | 8,4               |
| 2        | 40                | 7,1 | 10                   | 15                | 85                               | 4,9                           | 5,0               |
| 3        | 50                | 6,8 | 5                    | 10                | 80                               | 4,1                           | 4,5               |
| 4        | 60                | 6,6 | 5                    | 5                 | 80                               | 3,9                           | 3,6               |
| 5        | 70                | 6,4 | 5                    | 5                 | 70                               | 3,9                           | 3,3               |
| 6        | 80                | 6,3 | 5                    | 3                 | 65                               | 3,8                           | 3,3               |

Tabela 51. · Koagulacja składników wody rzeki Odry siarczanem glinowym.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH  | Barwa                | Zasadowość.                      | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|-----|----------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -   | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,0 | 40                   | 100                              | 14,7                          |
| 1        | 10                | 6,6 | 35                   | 100                              | 12,6                          |
| 2        | 20                | 6,5 | 20                   | 100                              | 10,4                          |
| 3        | 40                | 6,3 | 10                   | 90                               | 8,6                           |
| 4        | 60                | 6,0 | 5                    | 85                               | 7,9                           |
| 5        | 80                | 5,9 | 5                    | 70                               | 6,4                           |
| 6        | 100               | 5,8 | 5                    | 60                               | 5,7                           |

Tabela 52. Koagulacja składników wody rzeki Odry wapnem.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  | OWO               |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,0  | 40                   | 40                | 110                              | 14,0                          | 17,8              |
| 1        | 50                | 8,5  | 30                   | 70                | 105                              | 10,6                          | 14,3              |
| 2        | 100               | 9,3  | 20                   | 85                | 120                              | 4,8                           | 11,7              |
| 3        | 200               | 10,4 | 15                   | 25                | 165                              | 3,9                           | 8,9               |
| 4        | 300               | 11,1 | 10                   | 5                 | 230                              | 3,8                           | 7,6               |
| 5        | 400               | 11,3 | 5                    | 3                 | 340                              | 3,6                           | 7,4               |
| 6        | 500               | 11,3 | 5                    | 3                 | 460                              | 3,6                           | 6,9               |

Tabela 53. Koagulacja składników wody rzeki Odry wapnem.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| --       | $\text{g m}^{-3}$ | --   | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,0  | 25                   | 30                | 100                              | 13,0                          |
| 1        | 50                | 8,4  | 20                   | 50                | 105                              | 12,1                          |
| 2        | 100               | 9,2  | 15                   | 80                | 105                              | 10,0                          |
| 3        | 150               | 9,5  | 10                   | 80                | 105                              | 8,1                           |
| 4        | 200               | 9,8  | 10                   | 60                | 130                              | 6,8                           |
| 5        | 250               | 10,1 | 10                   | 25                | 160                              | 5,7                           |
| 6        | 300               | 11,4 | 5                    | 5                 | 170                              | 5,0                           |

Tabela 54. Koagulacja składników wody rzeki Odry wapnem.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  | OWO               |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2  | 35                   | 30                | 125                              | 10,4                          | 13,6              |
| 1        | 50                | 8,2  | 30                   | 60                | 125                              | 8,7                           | 12,2              |
| 2        | 100               | 9,2  | 20                   | 15                | 90                               | 5,9                           | 8,8               |
| 3        | 200               | 10,2 | 20                   | 10                | 100                              | 5,2                           | 6,8               |
| 4        | 250               | 10,8 | 15                   | 5                 | 175                              | 5,1                           | 6,4               |
| 5        | 300               | 11,1 | 15                   | 3                 | 230                              | 4,5                           | 5,2               |
| 6        | 400               | 11,4 | 10                   | 3                 | 335                              | 3,6                           | 4,5               |
| 7        | 500               | 11,8 | 5                    | 0                 | 460                              | 3,3                           | 4,5               |

Tabela 55. Koagulacja składników wody rzeki Odry koagulantem dolomitowym (A) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2  | 30                   | 30                | 120                              | 10,2                          |
| 1        | 50                | 7,9  | 20                   | 50                | 120                              | 7,5                           |
| 2        | 100               | 9,0  | 15                   | 80                | 110                              | 6,9                           |
| 3        | 200               | 9,8  | 10                   | 60                | 90                               | 5,9                           |
| 4        | 300               | 10,5 | 5                    | 10                | 125                              | 5,0                           |
| 5        | 400               | 10,8 | 5                    | 5                 | 250                              | 4,5                           |
| 6        | 500               | 11,1 | 5                    | 5                 | 340                              | 4,3                           |



Tabela 56. Koagulacja składników wody rzeki Odry koagulantem dolomitowym (A) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,1  | 20                   | 25                | 115                              | 9,6                           |
| 1        | 100               | 8,9  | 20                   | 40                | 110                              | 6,6                           |
| 2        | 200               | 9,7  | 15                   | 60                | 65                               | 5,7                           |
| 3        | 300               | 10,7 | 10                   | 10                | 55                               | 5,4                           |
| 4        | 400               | 10,9 | 5                    | 5                 | 90                               | 4,9                           |
| 5        | 500               | 11,2 | 5                    | 5                 | 140                              | 4,6                           |
| 6        | 600               | 11,5 | 5                    | 3                 | 265                              | 4,2                           |

Tabela 57. Koagulacja składników wody rzeki Odry koagulantem dolomitowym (A) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  | OWO               |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2  | 35                   | 30                | 120                              | 10,4                          | 13,6              |
| 1        | 50                | 7,8  | 30                   | 45                | 120                              | 7,9                           | 10,5              |
| 2        | 100               | 8,6  | 25                   | 100               | 105                              | 6,6                           | 9,2               |
| 3        | 200               | 9,7  | 20                   | 30                | 95                               | 5,7                           | 7,8               |
| 4        | 250               | 10,0 | 10                   | 20                | 75                               | 5,2                           | 6,7               |
| 5        | 300               | 10,2 | 5                    | 10                | 130                              | 4,7                           | 6,2               |
| 6        | 400               | 10,9 | 5                    | 3                 | 260                              | 4,4                           | 6,0               |
| 7        | 500               | 11,3 | 5                    | 3                 | 335                              | 4,1                           | 5,9               |

Tabela 58. Koagulacja składników wody rzeki Odry koagulantem dolomitowym (B) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlennalność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,0  | 40                   | 40                | 120                              | 14,3                          |
| 1        | 100               | 8,7  | 30                   | 70                | 90                               | 9,5                           |
| 2        | 200               | 9,7  | 25                   | 80                | 85                               | 7,1                           |
| 3        | 300               | 10,3 | 10                   | 10                | 90                               | 5,2                           |
| 4        | 400               | 11,2 | 5                    | 10                | 115                              | 4,0                           |
| 5        | 500               | 11,3 | 0                    | 5                 | 150                              | 2,8                           |
| 6        | 600               | 11,5 | 0                    | 0                 | 165                              | 2,5                           |

Tabela 59. Koagulacja składników wody rzeki Odry koagulantem dolomitowym (B) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  | OWO               |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,1  | 35                   | 50                | 120                              | 11,6                          | 14,2              |
| 1        | 100               | 8,6  | 25                   | 80                | 80                               | 7,6                           | 9,1               |
| 2        | 200               | 9,4  | 20                   | 100               | 80                               | 6,3                           | 6,7               |
| 3        | 300               | 10,2 | 5                    | 10                | 85                               | 4,9                           | 5,0               |
| 4        | 400               | 11,3 | 5                    | 5                 | 110                              | 3,4                           | 4,2               |
| 5        | 500               | 11,3 | 0                    | 0                 | 150                              | 3,0                           | 4,1               |
| 6        | 600               | 11,4 | 0                    | 0                 | 170                              | 2,8                           | 3,9               |

Tabela 60. Koagulacja składników wody rzeki Odry koagulantem dolomitowym (B) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  | OWO               |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2  | 35                   | 30                | 110                              | 10,4                          | 13,6              |
| 1        | 50                | 8,0  | 30                   | 50                | 125                              | 7,7                           | 10,0              |
| 2        | 100               | 8,5  | 25                   | 90                | 100                              | 6,7                           | 8,7               |
| 3        | 200               | 9,6  | 20                   | 60                | 90                               | 5,4                           | 6,5               |
| 4        | 250               | 10,1 | 10                   | 10                | 80                               | 4,9                           | 5,7               |
| 5        | 300               | 10,4 | 10                   | 5                 | 145                              | 3,9                           | 4,7               |
| 6        | 400               | 11,0 | 5                    | 3                 | 265                              | 3,0                           | 4,1               |
| 7        | 500               | 11,2 | 5                    | 3                 | 340                              | 2,8                           | 4,0               |

Tabela 61. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej siarczanem glinowym.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH  | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|-----|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -   | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,3 | 20                   | 40                | 85                               | 8,5                           |
| 1        | 10                | 7,2 | 20                   | 25                | 75                               | 5,0                           |
| 2        | 20                | 7,1 | 20                   | 20                | 75                               | 5,4                           |
| 3        | 30                | 7,0 | 15                   | 10                | 75                               | 5,0                           |
| 4        | 40                | 6,8 | 10                   | 5                 | 65                               | 4,4                           |
| 5        | 50                | 6,7 | 5                    | 3                 | 65                               | 3,8                           |
| 6        | 60                | 6,5 | 5                    | 0                 | 60                               | 3,6                           |

Tabela 62. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej siarczanem glinowym.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH  | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|-----|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -   | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,4 | 10                   | 15                | 55                               | 3,4                           |
| 1        | 5                 | 7,0 | 10                   | 10                | 50                               | 2,1                           |
| 2        | 10                | 7,0 | 5                    | 3                 | 50                               | 1,6                           |
| 3        | 15                | 6,9 | 5                    | 0                 | 45                               | 1,6                           |
| 4        | 20                | 6,8 | 5                    | 0                 | 40                               | 1,6                           |
| 5        | 25                | 6,6 | 5                    | 0                 | 35                               | 1,3                           |
| 6        | 30                | 6,4 | 5                    | 0                 | 30                               | 1,3                           |

Tabela 63. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej koagulantem dolomitowym (A) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2  | 10                   | 10                | 60                               | 4,8                           |
| 1        | 100               | 10,8 | 10                   | 5                 | 120                              | 2,4                           |
| 2        | 150               | 10,9 | 10                   | 5                 | 150                              | 2,4                           |
| 3        | 200               | 11,2 | 10                   | 5                 | 175                              | 2,6                           |
| 4        | 250               | 11,3 | 10                   | 0                 | 210                              | 2,5                           |
| 5        | 300               | 11,5 | 10                   | 0                 | 250                              | 1,8                           |
| 6        | 350               | 11,7 | 10                   | 0                 | 285                              | 1,8                           |



Tabela 64. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej koagulantem dolomitowym (A) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,7  | 10                   | 50                | 60                               | 4,6                           |
| 1        | 40                | 9,5  | 10                   | 40                | 70                               | 4,2                           |
| 2        | 60                | 9,8  | 10                   | 45                | 70                               | 2,3                           |
| 3        | 80                | 10,1 | 10                   | 50                | 85                               | 2,7                           |
| 4        | 100               | 10,9 | 10                   | 5                 | 105                              | 2,6                           |
| 5        | 150               | 11,1 | 5                    | 5                 | 110                              | -                             |
| 6        | 200               | 11,3 | 5                    | 5                 | 135                              | 2,0                           |

Tabela 65. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej koagulantem dolomitowym (A) .

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2  | 20                   | 35                | 90                               | 8,6                           |
| 1        | 40                | 9,6  | 15                   | 40                | 120                              | 5,2                           |
| 2        | 60                | 9,9  | 10                   | 45                | 145                              | 5,0                           |
| 3        | 80                | 10,2 | 10                   | 50                | 150                              | 4,7                           |
| 4        | 100               | 10,6 | 10                   | 15                | 135                              | 4,3                           |
| 5        | 150               | 10,9 | 5                    | 15                | 120                              | 3,9                           |
| 6        | 200               | 11,2 | 5                    | 5                 | 165                              | 3,6                           |

Tabela 66. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej wapnem.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,0  | 15                   | 10                | 60                               | 6,8                           |
| 1        | 200               | 11,1 | 10                   | 5                 | 135                              | 3,6                           |
| 2        | 250               | 11,3 | 10                   | 3                 | 130                              | 3,0                           |
| 3        | 300               | 11,5 | 10                   | 0                 | 180                              | 2,4                           |
| 4        | 350               | 11,6 | 10                   | 0                 | 270                              | 2,1                           |
| 5        | 400               | 11,7 | 10                   | 0                 | 295                              | 2,4                           |
| 6        | 500               | 11,7 | 10                   | 0                 | 415                              | 1,8                           |

Tabela 67. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej wapnem.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,5  | 10                   | 15                | 50                               | 4,6                           |
| 1        | 40                | 10,8 | 10                   | 30                | 90                               | 4,4                           |
| 2        | 60                | 11,1 | 10                   | 25                | 115                              | 3,3                           |
| 3        | 80                | 11,3 | 10                   | 20                | 140                              | 2,9                           |
| 4        | 100               | 11,5 | 10                   | 15                | 150                              | 2,4                           |
| 5        | 150               | 11,5 | 10                   | 5                 | 230                              | 2,6                           |
| 6        | 200               | 11,6 | 10                   | 3                 | 325                              | 2,5                           |

Tabela 68. Koagulacja składników wody rzeki Nysy Kłodzkiej wapnem.

| Nr próby | Dawka koagulantu  | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                       | Utlenialność                  |
|----------|-------------------|------|----------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| -        | $\text{g m}^{-3}$ | -    | $\text{g Pt m}^{-3}$ | $\text{g m}^{-3}$ | $\text{g CaCO}_3 \text{ m}^{-3}$ | $\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$ |
| 0        | 0                 | 7,2  | 20                   | 35                | 90                               | 8,6                           |
| 1        | 40                | 10,0 | 15                   | 30                | 150                              | 5,6                           |
| 2        | 60                | 10,2 | 10                   | 20                | 160                              | 5,1                           |
| 3        | 80                | 10,8 | 10                   | 15                | 125                              | 5,0                           |
| 4        | 100               | 11,1 | 5                    | 15                | 145                              | 4,8                           |
| 5        | 150               | 11,3 | 5                    | 5                 | 180                              | 4,2                           |
| 6        | 200               | 11,3 | 5                    | 0                 | 255                              | 4,0                           |

Tabela 69. Koagulacja składników wody rzeki Odry koagulantem dolomitowym (B)  
w układzie przepływowym.

| Rodzaj próby wody                                               | pH   | Barwa                | Mętność           | Zasadowość                          | Utlenialność                     | OWO               |
|-----------------------------------------------------------------|------|----------------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| -                                                               | -    | g Pt m <sup>-3</sup> | g m <sup>-3</sup> | g CaCO <sub>3</sub> m <sup>-3</sup> | g O <sub>2</sub> m <sup>-3</sup> | g m <sup>-3</sup> |
| Woda surowa                                                     | 7,2  | 35                   | 40                | 120                                 | 12,1                             | 13,2              |
| Woda po koagulacji<br>dawką 300 g m <sup>-3</sup>               | 10,5 | 10                   | 5                 | 135                                 | 4,3                              | 5,2               |
| Woda po koagulacji<br>dawką 200 g m <sup>-3</sup>               | 9,9  | 20                   | 30                | 90                                  | 7,3                              | -                 |
| Woda po koagulacji<br>dawką 250 g m <sup>-3</sup>               | 10,2 | 10                   | 5-10              | 95                                  | 4,7                              | 5,4               |
| Woda po koagulacji jw.<br>oraz po rekarbonizacji<br>i filtracji | 8,2  | 10                   | 0                 | 105                                 | 4,3                              | -                 |

## 11. LITERATURA

- [1] Szczegielniak C., Wołoszyn J., Stan aktualny, potrzeby i ocena możliwości wyrównania odpływu powierzchniowego na Dolnym Śląsku za pomocą zbiorników retencyjnych. Materiały z Sesji Naukowej PAN "Wykorzystanie i ochrona środowiska ziem południowo-zachodnich Polski", Wrocław (1974) 195-203.
- [2] Koblak E., Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków a ochrona wód przed zanieczyszczeniem. Materiały z I Międzynarodowej Sesji Naukowej "Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków", Kraków (1975) 3-19.
- [3] Kucharski J., Moniuszko A., Oczyszczanie wód i ścieków przemysłowych metodą koagulacji. WNT, Warszawa 1967.
- [4] Kononowa M.M., Substancje organiczne gleby, ich budowa, własności i metody badań. PWRiL, Warszawa 1968.
- [5] Trojanowski J., Przemiany substancji organicznych w glebie. PWRiL, Warszawa 1973.
- [6] Black A.P., and R.F. Christman, Characteristics of Colored Surface Waters. J.Am.Wat.Wks.Ass., 55 (1963) 753-770.
- [7] Black A.P., and R.F. Christman, Chemical Characteristics of Fulvic Acids. J.Am.Wat.Wks.Ass., 55 (1963) 897-912.
- [8] Stumm W., and J.J. Morgan, Chemical Aspects of Coagulation J.Am.Wat.Wks.Ass., 54 (1962) 971-992.
- [9] Sonntag H., Koloidy. PWN, Warszawa 1982.
- [10] Kowal A.L., Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
- [11] Chojnacki A., Technologia wody i ścieków. PWN, Warszawa 1972.
- [12] Kliaczko W.A., A.A. Kastalskij, Oczistka wody dla przemysłowego wodosnabżenia. Strojizdat, Moskwa 1950.
- [13] Black A.P., Split-Treatment Water Softening at Dayton. J.Am.Wat.Wks.Ass., 58 (1966) 97-107.
- [14] Larson T.E., R.W. Lane, and C.H. Neff, Stabilization of Magnesium Hydroxide in the Solids-Contact Process. J.Am. Wat.Wks.Ass., 51 (1959) 1551-1559.

- [15] Pourbaix M., Wykłady z korozji elektrochemicznej. PWN, Warszawa 1978.
- [16] Black A.P., and R.F. Christman, Electroforetic Studies of Sludge Particles Produced in Lime-Soda Softening. J. Am.Wat.Wks.Ass., 53 (1961)737-747.
- [17] Folkman Y., and A.M. Wachs, Removal of Algae from Stabilization Pond Effluents by Lime Treatment. Water Res., 7 (1973)419-435.
- [18] Fricke R., R. Schnabel, K. Beck, Oberfläche und Wärmeinhalt beim Kristallisierten Magnesiumhydroxyd. Ztschr. Elektrochem., 42 (1936)881-889.
- [19] Black A.P., and C.G. Thompson, Magnesium Carbonate, A Recycled Coagulant for Water Treatment. EPA Grant Project (1971)12120 ESW.
- [20] Singley J.E., and A.P. Black, Water Quality and Treatment: Past, Present and Future. J.Am.Wat.Wks.Ass., 64 (1972)6-11.
- [21] Thompson C.G., J.E. Singley, and A.P. Black, Magnesium Carbonate - a Recycled Coagulant. J.Am.Wat.Wks.Ass., 64 (1972)11-20.
- [22] Thompson C.G., J.E. Singley, and A.P. Black, Magnesium Carbonate - a Recycled Coagulant. J.Am.Wat.Wks.Ass., 64 (1972)93-100.
- [23] Judkins J.F., and R.H. Wynne Jr., Crystal-Seed Conditioning of Lime-Softening Sludge. J.Am.Wat.Wks.Ass., 64 (1972)306-309.
- [24] Mulbarger M.C., E. Grossman III, R.B. Dean, and O.L. Grant Lime Clarification, Recovery, Reuse, and Sludge Dewatering Characteristics. J.Wat.Poll.Contr.Fed., 41 (1969)2070-2085.
- [25] Calkins R.J., and J.T. Novak, Characterization of Chemical Sludges. J.Am.Wat.Wks.Ass., 65 (1973)423-428.
- [26] Toczyłowska B.A., Badania nad efektywnością wybranych nowych środków stosowanych w procesie koagulacji zanieczyszczeń w wodzie. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1978.
- [27] Dzięgielewski B., A.M. Dziubek, A.L. Kowal, Wykorzystanie wodorotlenku magnezowego w koagulacji wody i ścieków. Gaz Woda, LIV (1980)186-189.



- [28] Dzięgielewski B., A.M. Dziubek, A.L. Kowal, Wykorzystanie palonych dolomitów jako koagulantów. Materiały z VII Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej PZITS "Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi", Poznań (1980) 242-250.
- [29] Dziubek A.M., A.L. Kowal, O możliwości wykorzystania dolomitu w technologii uzdatniania wody. Materiały z Seminarium projektantów wodociągów, Szczecin (1981) 136-152.
- [30] Kowal A.L., B. Dzięgielewski, A.M. Dziubek, Efektywność wybranych metod oczyszczania wód dołowych z KWB Turów II. Materiały z Sesji Naukowej PAN "Ochrona środowiska w górnictwie odkrywkowym Dolnego Śląska", Turoszów (1977) 157-163.
- [31] Mennell M., D.T. Merrill, and R.M. Jorden, Treatment of Primary Effluent by Lime Precipitation and Dissolved Air Flotation. J.Wat.Poll.Contr.Fed., 46 (1974) 2471-2485.
- [32] Bernhoff R., Die Rolle von Kalk und Dolomit bei der Reinigung Hauslicher Abwässer. Abwassertechnik, 4 (1975) 18-24.
- [33] Cavagnaro P.V., S.W. Work, E.R. Bennett, and K.D. Linstedt, Enhancement of Phosphorus Removal through Iron Coagulation Following Lime Precipitation. J.Wat.Poll.Contr.Fed., 50 (1978) 95-100.
- [34] Jenkins D., J.F. Ferguson, and A.B. Menar, Chemical Processes for Phosphate Removal. Water Res., 5 (1971) 369-388.
- [35] Kowal A.L., B. Dzięgielewski, A.M. Dziubek, Wpływ wodorotlenku magnezowego na efektywność oczyszczania ścieków metodą koagulacji wapnem. Materiały z II Międzynarodowej Sesji Naukowej "Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków", Kraków (1978) 519-536.
- [36] Merrill D.T., and R.M. Jorden, Lime-Induced Reactions in Municipal Wastewaters. J.Wat.Poll.Contr.Fed., 47 (1975) 2783-2808.
- [37] Kurbiel J., Procesy odnowy wody i perspektywy ich stosowania. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Sanitarnej i Wodnej Politechniki Wrocławskiej nr 10, Seria: Studia i Materiały nr 9, Wrocław (1971) 45-62.
- [38] Tofflemire T.J., and L.J. Hetling, Treatment of a Combined Wastewater by the Low-Lime Process. J.Wat.Poll.Contr.Fed., 45 (1973) 210-220.

- [39] Parker D.S., E. de la Fuente, L.O. Britt, M.L. Spealman, R.J. Stenquist, and F.J. Zadick, Lime Use in Wastewater Treatment: Design and Cost Data. EPA Report (1975) 600/2-75-038.
- [40] Kowal A.L., D. Krasniewska, A.M. Dziubek, Usuwanie mikro-zanieczyszczeń organicznych w procesach odnowy wody. Materiały z Konferencji Naukowo-Technicznej PZITS "Mikro-zanieczyszczenia wody", Wrocław (1978) 28-32.
- [41] Narkis N., M. Rebhun, and R. Offer, Ferric Chloride or Lime for Chemical Treatment. Wat. and Sew.Wks., 122 (1975) 43-46.
- [42] Leentvaar J., and M. Rebhun, Effect of Magnesium and Calcium Precipitation on Coagulation-Flocculation with Lime. Water Res., 16 (1982) 655-662.
- [43] Minton G.R., and D.A. Carlson, Primary Sludges Produced by the Addition of Lime to Raw Waste Water. Water Res., 7 (1973) 1821-1847.
- [44] Koziorowski B., Oczyszczanie ścieków przemysłowych. WNT, Warszawa 1975.
- [45] Meinck F., H. Stooß, H. Kohlschütter, Ścieki przemysłowe. Arkady, Warszawa 1975.
- [46] Oldham W.K., and R.J. Rusch, Color Removal in Kraft Mill Wastewaters with Magnesium. J.Wat.Poll.Contr.Fed., 50 (1978) 40-45.
- [47] Chojnacki A., Badania nad usuwaniem ze ścieków olejów ze-mulgowanych. Materiały z I Międzynarodowej Sesji Naukowej "Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków", Kraków (1975) 201-216.
- [48] Nosek J., J. Křepelka, Čiřeni textilních odpadních vod chloridem hořčnatým. Vodní Hosp., (1959) 556-557.
- [49] Szmidt L.I., Oczistka stocznych wod suspenzionnych polistirokow ot kolloidnych czastic. Žurnal Prikladnoj Chimii, XLVI (1973) 1763-1766.
- [50] McClanahan M.A., and K.H. Mancy, Effect of pH on Quality of Calcium Carbonate Film Deposited from Moderately Hard and Hard Water. J.Am.Wat.Wks.Ass., 66 (1974) 49-53.

- [51] Kołaczkowski A., Wytwarzanie przeciwkorozyjnych powłok ochronnych w wodociągach za pomocą dolomitu częściowo zdekarbonizowanego. *Gaz Woda*, XXXV (1961) 365-368.
- [52] Kowal A.L., B. Dzięgielewski, A.M. Dziubek, Zastosowanie całkowicie zdekarbonizowanego dolomitu do odkwaszania wody w zakładach wodociągowych. *Materiały z VI Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej PZITS "Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi"*, Poznań (1978) 183-189.
- [53] Schierholz P.M., J.D. Stevens, and J.L. Cleasby, Optimum Calcium Removal in Lime Softening. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 68 (1976) 112-116.
- [54] Burris M.A., K.W. Cosens, and D.M. Mair, Softening and Coagulation Sludge-Disposal Studies for a Surface Water Supply. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 68 (1976) 247-257.
- [55] Wood F.O., Selecting a Softening Process. *J.Am.Wat.Wks.Ass.* 64 (1972) 820-824.
- [56] Gomółka E., A. Szaynok, *Chemia wody i powietrza*. Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1982) 188-195.
- [57] Kowal A.L., *Badania nad usuwaniem żelaza i manganu z wody w procesach jej oczyszczania dla celów wodociągowych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej nr 213, Inżynieria Sanitarna XVIII, Wrocław 1969.
- [58] Maruyama T., S. Hannah, and J.M. Cohen, Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes. *J.Wat.Poll. Contr.Fed.*, 47 (1975) 962-975.
- [59] Świderska-Bróż M., *Występowanie, toksyczność i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 38, Seria: Monografie nr 13, Wrocław 1978.
- [60] Berg G., R.B. Dean, and D.R. Dahling, Removal of Poliovirus 1 from Secondary Effluents by Lime Flocculation and Rapid Sand Filtration. *J.Am.Wat.Wks.Ass.*, 60 (1968) 193-197.
- [61] Riehl M.L., H.H. Weiser, and B.T. Rheins, Effect of Lime-Treated Water upon Survival of Bacteria. *J.Am.Wat.Wks. Ass.*, 44 (1952) 466-470.

- [62] Chaudhuri M., and R.S. Engelbrecht, Removal of Viruses from Water by Chemical Coagulation and Flocculation. J.Am.Wat.Wks.Ass., 62 (1970) 563-567.
- [63] Wentworth D.F., R.T. Thorup, and O.J. Sproul, Poliovirus Inactivation in Water-Softening Precipitation Processes. J.Am.Wat.Wks.Ass., 60 (1968) 939-946.
- [64] Farrel J.B., J.E. Smith, S.W. Hathaway, and R.B. Dean, Lime Stabilization of Primary Sludges. J.Wat.Poll.Contr. Fed., 46 (1974) 113-122.
- [65] Sproul O.J., Virus Inactivation by Water Treatment. J.Am. Wat.Wks.Ass., 64 (1972) 31-35.
- [66] Grabow W.O.K., N.A. Grabow, and J.S. Burger, The Bactericidal Effect of Lime Flocculation/Flotation as a Primary Unit Process in a Multiple System for the Advanced Purification of Sewage Works Effluent. Water Res., 3 (1969) 943-953
- [67] Thayer S.E., and O.J. Sproul, Virus Inactivation in Water-Softening Precipitation Processes. J.Am.Wat.Wks.Ass., 58 (1966) 1063-1074.
- [68] York D.W., and W.A. Drewry, Virus Removal by Chemical Coagulation. J.Am.Wat.Wks.Ass., 66 (1974) 711-716.
- [69] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31.05.77. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Dziennik Ustaw PRL nr 18 z 15.06.77.
- [70] Culp R.L., G.M. Wesner, and G.L. Culp, Handbook of Advanced Wastewater Treatment. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1978.
- [71] Dzięgielewski B., A.M. Dziubek, and A.L. Kowal, Treatment of Wastewater from Hydraulic Transport of Ash in Power Plants. Physicochemical Methods for Water and Wastewater Treatment, Pergamon Press, Oxford and New York (1980) 283-288.
- [72] Kowal A.L., B. Dzięgielewski, A.M. Dziubek, Sposób neutralizacji wód i ścieków o odczynie zasadowym. Patent PRL nr 114971.

- [73] Dziubek A.M., and A.L. Kowal, Treatment of Alkaline Wastewater from Lignite-Fired Power Plants. Proc. of Int. Conf. "Coal Fired Power Plants and the Aquatic Environment", Copenhagen (1982) 330-337.
- [74] Dzięgielewski B., A.M. Dziubek, A.L. Kowal, O możliwościach zagospodarowania wód odprowadzanych z kompleksów energetycznych. Materiały z III Konferencji Naukowo-Technicznej PZITS "Problemy jakościowe w systemowej gospodarce wodnej" Kraków (1979) 101-109.
- [75] Kempa E.S., Systematyka osadów ściekowych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 35, Seria: Monografie nr 12, Wrocław 1976.
- [76] Lawrence C.H., Lime-Soda Sludge Recirculation Experiments at Vandenberg Air Force Base. J.Am.Wat.Wks.Ass., 55 (1963) 177-192.
- [77] Eidsness F.A., and A.P. Black, Carbonation of Water Softening Plant Sludge. J.Am.Wat.Wks.Ass., 49 (1957) 1343-1351.
- [78] Novak J.T., and D.C. Calkins, Sludge Dewatering and Its Physical Properties. J.Am.Wat.Wks.Ass., 67 (1975) 42-45.
- [79] Czuba R., Z. Jaśkowski, Nawożenie magnezem. PWRiL, Warszawa 1975.
- [80] Aleksandrowicz J., Wiedza stwarza nadzieję. WP, Warszawa 1975.
- [81] Aleksandrowicz J., Magnez nasz obrońca. Polityka, 29 (1981) 14.
- [82] Praca zbiorowa, Geologia i surowce mineralne Polski. WG, Warszawa 1970.
- [83] Helan B., K. Klement, Wapno, produkcja i zastosowanie. Arkady, Warszawa 1964.
- [84] Skalmowski W., Chemia materiałów budowlanych. Arkady, Warszawa 1971.
- [85] System Udostępniania Ewidencji Danych o złożach surowców mineralnych w Polsce. CUG, Warszawa 1978.
- [86] Machalica A., Dekarbonizacja krajowych dolomitów. Mat.Ogn. XVIII (1966) 49-54.

- [87] Gabzdyl W., T. Kapuściński, R. Pałubicki, Charakterystyka petrograficzna i własności dolomitów ze złoża w Żelatowej. Mat.Ogn., XXVII (1975) 49-51.
- [88] Schmalzried H., Reakcje w stanie stałym. PWN, Warszawa 1978.
- [89] Carr R.L., Limestone to Lime to Slaked Lime. Wat. and Sew. Wks., Ref. No., (1966) R61-R70.
- [90] Carr R.L., Wet-Slaking Speeds Lime Reactivity. Wat.and Sew.Wks., 8 (1976) 82-85.
- [91] Carr R.L., Wet-Slaking Speeds Lime Reactivity. Wat.and Sew.Wks., 9 (1976) 92-94
- [92] Machalica A., Badanie hydratacji krajowych dolomitów. Mat. Ogn., XIX (1967) 1-8.
- [93] Brunauer S., P.H. Emmet, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J.Am.Chem.Soc., 60 (1938) 309-319.

## WYKAZ ODBIORCÓW

|                                                | egz. |
|------------------------------------------------|------|
| 1. Promotor                                    | 1    |
| 2. Recenzenci                                  | 2    |
| 3. Biblioteka Główna Politechniki Wrocławskiej | 1    |
| 4. Biblioteka i OINT I-15                      | 1    |
| 5. Autor                                       | 2    |
| <hr/>                                          |      |
| Razem                                          | 7    |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |              |                             |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------|---|---|----------------------|---|---|----------|---|-------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |              | 1                           | 2 | 3 | 4                    | 5 | 6 | 7        | 8 | 9                 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | * N *        |                             |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |              | N                           | N | S | Δ                    | N | Δ | Δ        | N | 1 0 0 1           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Rozpocz. pr. | Zakończ. pr.                |   |   | Opubl. pr.           |   |   | Instytut |   | Nr tematu.        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1 2 7 9      | 0 5 8 3                     |   |   |                      |   |   | I 1 5    |   | 0 7 1 9 Δ Δ Δ 0 0 |
| Nr zlecenia.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |              | Nr archiwalny               |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |              | I 1 5 / - 53 / 83 *         |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
| Symbol UKD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |              | Chemiczne oczyszczanie wody |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
| 628.162                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |              |                             |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
| Opis bibliograficzny.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |              |                             |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
| <p>Dziubek Andrzej</p> <p>Zastosowanie krajowych dolomitów do koagulacji składników wód.</p> <p>Raporty Inst.Inż.Ochr.Środow.PWr.<br/>1983 ser. PRE nr 53</p> <p>207 s. 69 tab. 47 wykr. bibliogr. 93 poz.<br/>/maszyn. powiel./</p> <p>Rozprawa doktorska</p> <p>Politechnika Wrocławska, Instytut<br/>Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław</p> <p>Promotor: prof.dr hab.inż. Apolinary Kowal</p> <p>207,7</p> |              |                             |   |   |                      |   |   |          |   |                   |
| Charakter pracy: stosowana                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |              |                             |   |   | Rozpowszechnienie: - |   |   |          |   |                   |
| Materiały odpłatne:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |              |                             |   |   |                      |   |   |          |   |                   |



# Analiza dokumentacyjna

**(D)** Przeprowadzono ocenę i analizę zjawisk zachodzących podczas usuwania wybranych składników z wód powierzchniowych w środowisku alkalicznym. Określono efektywność usuwania barwy, mętności oraz związków organicznych z roztworów modelowych i naturalnych wód powierzchniowych w procesie koagulacji-adsorpcji. Badania przeprowadzono w układzie nieprzepływowym, metodą testu naczyniowego oraz w układzie przepływowym w osadniku z warstwą osadu zawieszonego. Do koagulacji stosowano koagulant dolomitowy otrzymany poprzez termiczną dysocjację oraz hydratację składników krajowego surowca - dolomitu. Podano zależności pomiędzy dawką optymalną koagulantu a składem wody oraz pomiędzy dawką koagulantu a pH wody po koagulacji. Wyprowadzono równanie izotermy adsorpcji opisujące przebieg usuwania związków organicznych z wody.

Imię i Nazwisko autora analizy

Andrzej Dziubek

Słowa kluczowe

**(S)** dolomit, koagulacja, adsorpcja.

**\*\*0480 \* 00\* 01.9.3.3.2.**

**(A.0.8.0.6.5.5.\*B. . . . . \*C. . . . . \*D. . . . .**

**\*E. . . . . \*F. . . . . \*G. . . . . \*H. . . . . ←**

|                     |       |     |             |                         |                                  |                                                       |
|---------------------|-------|-----|-------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| <del>WYB. PRX</del> | CINTE | APW | Podpis red. | Podpis asyst. d/s badań | Potwierdzenie przyjęcia poprawki | Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji |
| WPB                 |       |     |             |                         |                                  |                                                       |
| NIE                 |       |     |             |                         |                                  |                                                       |
| Wpisać TAK lub NIE  |       |     |             |                         |                                  |                                                       |