

WPLYW KATIONÓW WAPNIA I MAGNEZU
NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA
ZANIECZYSZCZEŃ W PROCESIE KOAGULACJI.

Praca doktorska
mgr inż. **Dariusza Turkiewicza**

Promotor:
dr hab. inż. **Tadeusz Kowalski**, prof. nadzw. w Politechnice Wrocławskiej

słowa kluczowe: wapń, magnez
koagulacja,
wody zanieczyszczone,
stosunek molowy Ca/Mg

Spis Treści

I. WSTĘP	3
1. Fizyczno – chemiczne właściwości koloidów wód	5
1.1 Ładunek powierzchniowy cząstek koloidalnych w wodzie	7
1.2 Podwójna warstwa elektryczna cząstek koloidalnych w wodzie	8
1.3 Zjawisko barwności w wodzie.	9
2. Substancje humusowe	11
2.1 Struktura chemiczna substancji humusowych	13
2.1.1 Moment dipolowy substancji humusowych	15
2.1.2 Własności potencjometryczne substancji humusowych	15
2.1.3 Ładunek elektryczny cząstek humusowych	15
2.1.4 Własności optyczne substancji humusowych	16
2.2 Kwasy huminowe	16
2.3 Kwasy fulwowe	17
2.4 Kwasy hymatomelanowe	19
2.5 Huminy.	19
2.6 Substancje humusowe gleb	19
2.7 Substancje humusowe sztucznie wprowadzane do wód ze ściekami	22
2.8 Substancje humusowe występujące w środowisku wodnym	23
2.9 Kompleksy humusów z minerałami w wodach naturalnych	24
2.10 Wpływ odczynu wód na właściwości substancji humusowych	25
2.11 Interakcje pomiędzy substancjami humusowymi a metalami	25
2.12 Oddziaływanie substancji humusowych z zanieczyszczeniami organicznymi	29
2.13 Domieszki powodujące mętność wody	29
2.14 Wpływ substancji humusowych na jakość wód	29
3. Koagulacja	31
3.1 Mechanizm i kinetyka procesu	31
3.2 Wpływ temperatury na przebieg procesu koagulacji	35
3.3 Wpływ odczynu wód na przebieg procesu koagulacji	36
3.4 Stosowane koagulanty	37
3.4.1 Koagulacja solami glinu	38
3.4.2 Koagulacja solami żelaza	44
3.5 Koagulacja czystych roztworów substancji humusowych	45
3.6 Wpływ kationów na przebieg procesu koagulacji substancji humusowych	45
3.7 Wpływ anionów na przebieg procesu koagulacji substancji humusowych	47
3.8 Wpływ ozonowania na proces koagulacji	48
4 Wpływ zanieczyszczeń organicznych na właściwości fizyczno – chemiczne substancji humusowych i przebieg procesu koagulacji	48
4.1 Procesy biochemiczne i fizyczno – chemiczne przebiegające w wodach zanieczyszczonych	48
4.2 Równowaga wapniowo – magnezowa kompleksu humusowo – organicznego	53
4.3 Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skuteczność koagulacji i zjawiska towarzyszące procesowi.	54
II. Część badawcza	57
2.1 Cel i zakres pracy	57
2.2 Zakres badań	57
2.3 Metodyka badań	57

2.3.1	Właściwości fizyko - chemiczne badanych wód powierzchniowych	57
2.3.2	Sposób prowadzenia badań	58
2.3.3	Sposób wykonania testów koagulacji	58
2.3.4	Wykonywane oznaczenia	59
2.3.5	Obliczenie gradientu intensywności szybkiego mieszania	60
2.4	Wyniki badań	60
2.4.1	Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na równowagę wapniowo – magnezową zespołu humusowo – organicznego oraz destabilizację zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji siarczanem glinu wód Odry	60
2.4.2	Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na równowagę wapniowo – magnezową zespołu humusowo – organicznego oraz destabilizację zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji siarczanem glinu wód Oławy	65
2.4.3	Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Odry	69
2.4.4	Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Oławy	71
2.4.5	Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia oraz dawki koagulantu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji wód Odry	73
2.4.6	Wpływ gradientu intensywności szybkiego mieszania na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji na przykładzie wód Odry	77
2.5	Statystyczne opracowanie wyników badań	82
2.6	Dyskusja wyników	90
2.6.1	Zjawiska fizyczno – chemiczne towarzyszące procesom koagulacji	90
2.6.2	Procesy wymiany jonowej w koagulacji	91
2.6.3	Zjawiska fizyko – chemiczne w koagulacji solami glinu	91
2.6.4	Zjawiska fizyko – chemiczne w koagulacji solami żelaza	92
2.6.5	Wpływ zasadowości na przebieg procesu koagulacji	93
2.6.6	Wpływ soli wapnia i magnezu na koagulację solami glinu i żelaza	94
2.6.7	Wpływ dawki koagulantu i dawkowania obojętnych soli wapnia na wynik koagulacji	95
2.6.8	Wpływ gradientu prędkości szybkiego mieszania oraz dawki obojętnych soli wapnia na wynik koagulacji	96
3.	Wnioski	98
4.	Wnioski dla praktyki	100
5.	Kierunki dalszych badań	100
III.	Spis literatury	101
IV.	Spis tabel	104
V.	Spis rysunków	105
VI.	Załącznik nr 1. Tabele wyników	108
VII.	Załącznik nr 2. Opracowanie graficzne wyników badań	137

I. WSTĘP

Woda jest jednym z podstawowych czynników warunkującym życie na Ziemi. Ze względu na właściwości jako rozpuszczalnika jest czynnikiem określającym pobieranie składników pokarmowych przez rośliny, odpowiada za transport substancji chemicznych wewnątrz organizmów, jak również odgrywa ważną rolę w procesach chemicznego wietrzenia skał.

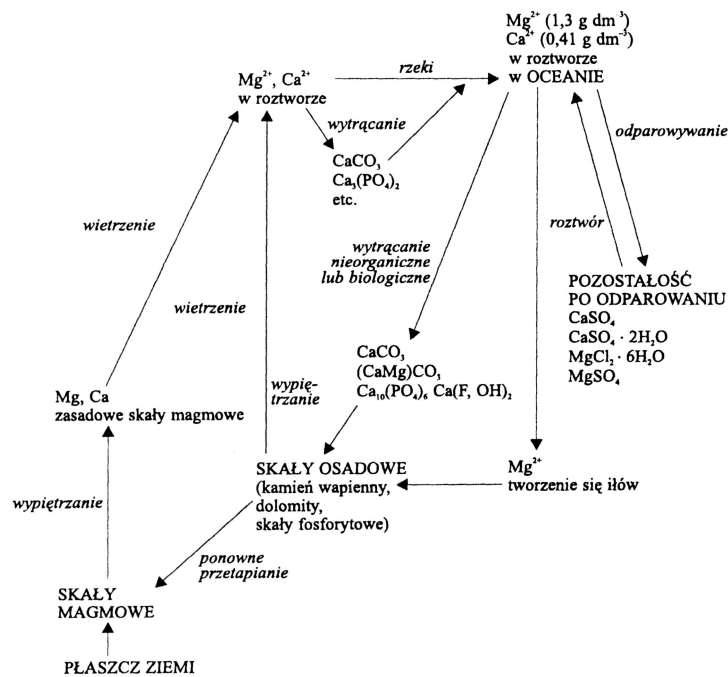
Woda w środowisku naturalnym jest roztworem soli, kwasów, zasad i gazów, a także cząstek nierozpuszczalnych. Składniki te nazywa się naturalnymi domieszkami. Pozostałe cząstki przedostające się do wód, a będące skutkiem działalności człowieka nazywamy zanieczyszczeniami.

Zanieczyszczenia mają niekorzystny wpływ na środowisko wodne oraz konsumentów wody, zarówno na faunę jak i florę, w tym też na człowieka.

Ze względu na miejsce występowania w skorupie ziemskiej, wody możemy podzielić na powierzchniowe i podziemne.

Wody powierzchniowe charakteryzują się, w zależności od zlewni, różnym składem fizyczno – chemicznym. W wodach morskich dominującym kationem są kationy sodu, magnezu i wapnia. W wodach tych obserwuje się wyraźne zmniejszenie proporcji wapnia w stosunku do magnezu ($\text{Ca}^{2+}=1,2\%$ rozpuszczonych ciał stałych, $\text{Mg}^{2+}=3,7\%$ rozpuszczonych ciał stałych). Spowodowane jest to mniejszą rozpuszczalnością węglanu wapnia (z których powstają rozległe złoża skał osadowych) w porównaniu z węglanem magnezu. Również mniejsza rozpuszczalność siarczanu wapnia sprawia, że wytrącają się one w pierwszej kolejności. Czas przebywania wapnia w wodach morskich szacuje się na $1 \cdot 10^6$ lat, a magnezu $15 \cdot 10^6$ lat. Czasy przebywania wapnia i magnezu w wodach morskich również wskazują na mniejszą rozpuszczalność wapnia. Rysunek 1.1 przedstawia cykle krążenia wapnia i magnezu na kuli ziemskiej. W wodach słodkich dominuje kation wapniowy nad magnezowym ($\text{Ca}^{2+}=20\%$ i $\text{Mg}^{2+}=3,7\%$ substancji rozpuszczonych).[1]

Składniki rozpuszczone w wodach rzecznych pochodzą z cząstek soli morskiej przenoszonych na ląd wraz z opadami, jak również częściowo z wietrzenia skał i gleb.



Rys. 1.1. Cykl pierwiastków wapnia i magnezu na kuli ziemskiej.[1]

Wody na terenach nizinnych, w przeciwieństwie do terenów górskich, posiadają z reguły jednorodny skład. Rzeki nizinne zasilane są głównie wodami opadowymi a procesy wietrzenia gleb i skał często dobiegły końca. Gleby te zawierają już jedynie najbardziej trwałe składniki mineralne. Stąd też duże podobieństwo składu wód opadowych do wód rzecznych danej zlewni.

Wody górskie zasilane są głównie wodami podziemnymi, a częściowo opadami atmosferycznymi. Na zawartość wód podziemnych mają wpływ głównie warstwy ziemi i skał przez które przepływają. Zlewnie rzek na terenach występowania skał wapiennych (ok. 31% Ca), zasadowych skał magmowych (7% Ca), czy piaskowców (1-2% Ca) będą wykazywać różne proporcje podstawowych kationów, anionów i substancji rozpuszczonych. Wody górskie zaliczane są do tzw. wód miękkich i kwaśnych, tj. charakteryzujących się niską temperaturą (271,5 – 291 K), niewielką zawartością związków mineralnych (ciała rozpuszczone 35 – 265 g/m³) i niską twardością (0,19 – 4^otw.), zasadowością (0 – 52 mgCaCO₃/dm³) oraz odczynem w granicach 3,2-7,3. Barwa tych wód jest zmienna i zależna od położenia pokładów torfów oraz okresów deszczowych, w czasie trwania, których zwiększa się poprzez wypłukiwanie materii organicznej z gleb. Utlenialność dla wybranych rzek górskich Sudetów waha się w zakresie 1,6 – 18,6 gO₂/m³, BZT₅ 0,4-24 gO₂/m³ [2].

Ważnymi składnikami wód naturalnych, zarówno powierzchniowych jak i coraz częściej wód podziemnych są związki organiczne. Spośród całego spektrum związków organicznych na szczególną uwagę zasługują substancje humusowe. Są to związki pochodzące m. in. z rozkładu roślin lub rozkładu zwierzęcych substancji białkowych, odgrywające ważną rolę w obiegu węgla na ziemi.

Coraz częściej obserwuje się ujemne skutki rozwoju cywilizacyjnego i coraz większe zanieczyszczenie wód, w tym również podziemnych.

Ostatnie przeobrażenia gospodarcze w kraju i na świecie wskazują na odwrócenie trendu ekspansji przemysłu z obszaru dewastacji środowiska w obszar intensywnej ochrony przyrody. Powstaje wiele nowoczesnych, zaawansowanych technologicznie aplikacji do oczyszczania wody, gazów i ścieków. Jest to jednak zjawisko, którego efekty będzie można obserwować dopiero za parę lat.

Do końca lat osiemdziesiątych w Polsce obserwowano wyraźny wzrost ilości wody dostarczanych odbiorcom przemysłowym i na cele usługowe i komunalne. W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się tendencję spadkową zużycia wody. W Górnośląskim Okręgu Przemysłowym, jednym z najbardziej wodochłonnych rejonów w Polsce, Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów w Katowicach zaobserwowało w 2000 r. 2,29-krotny spadek zużycia wody w stosunku do szczytowego okresu w roku 1988r. Tendencja ta, obserwowana również w pozostałych rejonach Polski, jest przejawem zmniejszenia się liczby odbiorców przemysłowych oraz zmianami w gospodarowaniu wodą przez odbiorców indywidualnych, na co składają się wzrost cen wody i opomiarowanie odbiorców. [3]

1. Fizyczno – chemiczne właściwości koloidów wód.

Koloidy to cząstki o wielkości od 1 do 200 nm. Jest wiele podziałów charakteryzujących koloidy i układy koloidowe opierających się na różnych kryteriach (cechach), które chcemy podkreślić.

Wśród nich można wyróżnić podział uwypuklający stany skupienia fazy rozpraszającej, czy stosunek fazy rozproszonej do ośrodka dyspersyjnego.

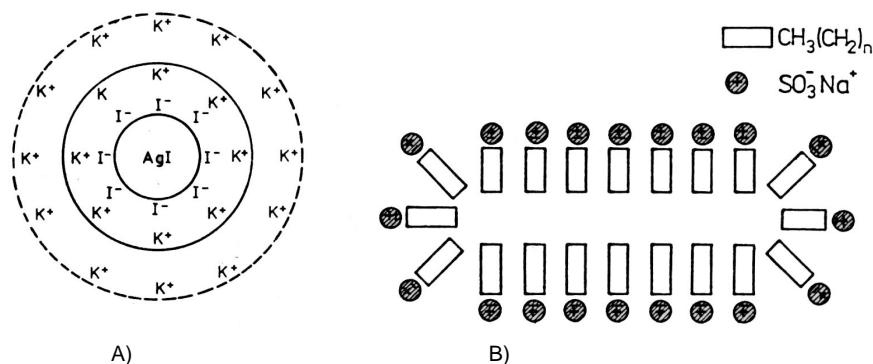
Przykłady układów koloidowych dla różnych stanów skupienia zarówno ośrodka rozpraszającego jak i fazy rozpraszanej obrazuje tabela 1 (wg Ostwalda) [4].

Tabela 1. Podział układów koloidowych dla różnych stanów skupienia. [4].

Ośrodek dyspersyjny	Faza zdyspergowana	Rodzaj układu	Przykład koloidu
Gaz	Gaz		
	Ciecz	Gazozole	Mgła, chmury,
	Ciało stałe	Gazozole	Kurz, dym
Ciecz	Gaz	Piany, zole	Piana mydlana
	Ciecz	Emulsje	Mleko, roztwór żelatyny
	Ciało stałe	Zole, suspensoidy	Roztwory wodorotlenków, zole metali
Ciało stałe	Gaz	Piany stałe	Pumeks
	Ciecz	Piany stałe	Kwarc mleczny
	Ciało stałe	Zole stałe	Barwione szkła i minerały

Klasyfikacja koloidów, charakteryzująca stosunek fazy rozpraszanej do rozpraszającej, obejmuje dwa typy koloidów liofilowe (hydrofilowe) i liofobowe (hydrofobowe).

Cząstki koloidowe posiadają złożoną budowę. Przykładem miceli koloidu hydrofobowego może być micela jodku srebrowego, której strukturę przedstawiono na rysunku 1.2.A.



Rys. 1.2 Przykłady koloidów: A) Budowa miceli jodku srebra – koloidu liofobowego;
B) koloid asocjacyjny [4]

Cząstka miceli zbudowana jest w centralnej części z jonów Ag^+ oraz I^- , które tworzą tzw. agregat. Otaczają go jony I^- , które spełniają rolę stabilizatora, a całość tworzy jądro miceli. Jądro jest otoczone pewną ilością $(n-x)$ dodatnich jonów K^+ , które tworzą warstwę adsorpcyjną. Wszystko razem tworzy cząstkę koloidalną. Pozostałe jony potasu (K^+) otaczające koloid, a zawarte w roztworze tworzą warstwę dyfuzyjną. Całość tworzy micelę.

Inną budową charakteryzuje się micela koloidu asocjacyjnego (rys. 1.2.B). Centralną częścią takiej miceli są cząsteczki posiadające część hydrofobową (łańcuch węglowodorowy) i grupy polarne (części hydrofilowe) jak np. $-\text{COOK}^+$ (dla mydła potasowego); $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ (dla detergentu). Te ostatnie grupy pozwalają gromadzić się w większe aglomeraty.

W roztworach koloidowych pomiędzy ośrodkiem dyspersyjnym a fazą rozproszoną występują zjawiska łączenia się cząstek substancji rozpraszanej z cząstkami ośrodka rozpraszającego. Takie zjawisko nosi nazwę solwatacji a koloidy oddziaływujące w ten sposób nazywamy liofilowymi. W środowisku wodnym takie interakcje nazywamy hydratacją, czyli otaczaniem się cząsteczkami wody, a koloidy wykazujące takie cechy hydrofilowymi.

Połączenia te sprawiają, że koloidy hydrofilowe (liofilowe) ulegają stabilizacji, stają się mniej podatne na działanie czynników koagulujących. Do tej grupy zaliczyć można białka i żelatynę.

Do cech koloidów hydrofilowych należą: duża trwałość, lepkość i zdolność do hydratacji. Posiadają też niewielki ładunek elektryczny, a koagulacja takich cząstek jest odwracalna. Właśnie duża zdolność koloidów do otaczania się cząstkami roztworu przy pomijalnym ładunku określa ich stabilność.

Do grupy koloidów hydrofilowych (liofilowych) należy grupa koloidów cząsteczkowych. Tworzą je cząstki substancji wielkocząsteczkowych, wymiarem zbliżone do rozmiarów cząstek koloidowych, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach, do których wykazują powinowactwo. Do ich stabilizacji nie jest konieczne wytworzenie ładunku elektrycznego. [4]

Z kolei grupę koloidów nie posiadających zdolności łączenia się z cząstkami ośrodka dyspersyjnego nazywamy koloidami liofobowymi (hydrofobowymi). Nie ulegają one solwatacji, ale przechodzą procesy stabilizujące je dzięki posiadanemu ładunkowi

elektrycznemu. Zmniejszenie ładunku koloidów liofobowych (hydrofobowych) powoduje, że tracą one swoje właściwości stabilizacyjne, a koagulacja ich przebiega w nieodwracalnym kierunku.

Do tej grupy (koloidów liofobowych) zaliczyć można wodorotlenki metali, zole i sole metali. [4]

Istnieje także grupa koloidów, które mogą zmieniać znak ładunku elektrycznego. Nazywane są one amfoterycznymi.

Odpychanie elektrostatyczne pomiędzy równomiernie naładowanymi micelami jest przyczyną trwałości roztworów koloidalnych.

Trwałość koloidów zależna jest głównie od: pH, Eh (potencjału redoks, tj. miara aktywności elektronowej), temperatury, stężenia i rodzaju koloidu, obecności związków organicznych jako stabilizatorów koloidów oraz zasolenia wody.

Innym czynnikiem mającym wpływ na konfigurację cząsteczki koloidu jest moc jonowa roztworu. Wzrost stężenia elektrolitu prowadzi do zmniejszenia odpychań wewnątrz i międzycząsteczkowych. Przy dalszym wzroście stężenia elektrolitu, makrocząsteczki koloidowe są bardzo słabo hydratowane (solvatowane) i występuje efekt wysalania. Siły odpychania występujące między nimi zanikają i następuje strącanie pojedynczych cząstek lub asocjatyw cząsteczkowych koloidów [5].

1.1 Ładunek powierzchniowy cząstek koloidalnych w wodzie.

Ładunek powierzchniowy koloidy hydrofilowe zawdzięczają bardzo dużej powierzchni właściwej, która wynosi od $10\text{m}^2/\text{g}$ do $5.000\text{m}^2/\text{g}$. Taka powierzchnia gwarantuje możliwość zaadsorbowania dużej liczby atomów, jonów i cząstek zawartych w roztworze. W zależności od tego jakie jony będą zaadsorbowane na powierzchni jądra miceli, cała cząstka może przyjąć ładunek dodatni lub ujemny. Dzięki temu cząstka zyskuje ładunek elektryczny, który warunkuje jej trwałość.

Ładunek powierzchniowy cząstek koloidowych może zostać stworzony przez [6]:

- 1) przerwanie wiązania na krawędzi krysztalu np. typu M-O-M (M-metal, O-tlen), przy czym znak ładunku zależy od miejsca przzerwania;
- 2) izomorficzne podstawienie np. jonu krzemowego przez jon glinowy, czego efektem jest powstanie ładunku ujemnego;
- 3) niedoskonałość formy krysztalu, np. występowanie atomów tlenu wokół atomu glinu w układzie tetragonalnym a nie oktaedralnym, pociągając za sobą powstanie ładunku ujemnego;
- 4) adsorpcję specyficznych jonów, tzw. „jonów określających potencjał”, będących albo jonami samej substancji tworzącej koloid, albo produktem dysocjacji medium dyspersyjnego. Adsorpcja może zachodzić w wyniku tworzenia wiązania chemicznego, na drodze wymiany jonowej, lub wskutek działania sił Van der Waals'a;
- 5) dysocjacja grup funkcyjnych, np. karboksylowych i aminowych białek, lub karboksylowych i hydroksylowych humusów;

Mechanizmy od 1 do 4 odnoszą się do koloidów fazowych, fizycznie niejednorodnych i nie podlegających hydratacji (koloidy hydrofobowe). Ładunek powierzchniowy

powstały w ten sposób jest podstawowym czynnikiem decydującym o trwałości układu. [6]

Mechanizm 5 jest charakterystyczny dla koloidów cząsteczkowych, tj. makrocząsteczek lub ich agregatów, o rozmiarach koloidów. Posiadają one duże powinowactwo do ośrodka rozpraszającego, co jest przyczyną powstania otoczki hydratacyjnej (koloidy hydrofilowe). O ich trwałości stanowi zarówno ładunek powierzchniowy, jak i trwałość otoczki hydratacyjnej. [6]

Ładunek większości koloidów występujących w przyrodzie, w tym koloidów zawartych w wodzie posiada znak ujemny.

1.2 Podwójna warstwa elektryczna cząstek koloidalnych.

Cechą wspólną dla wszystkich koloidów, zarówno fazowych jak i cząsteczkowych, jest podwójna warstwa elektryczna na granicy jądro cząsteczki – roztwór.

Najprostszym modelem warstwy podwójnej jest model Helmholtza, w którym pojemność warstwy jest niezależna od potencjału.

Gouy i Chapman [7], z kolei definiują ją jako zwartą warstwę ładunku powierzchniowego, równoważoną rozmytą warstwą atmosfery jonowej, w której znajduje się nadmiar jonów o znaku przeciwnym niż ładunek powierzchniowy. Jony te powstrzymywane są ruchami cieplnymi przed przyłączeniem do powierzchni. W danym układzie cząstki koloidalne mają jednakowy znak ładunku. Oddziałują więc na siebie elektrostatycznymi siłami odpychania.

Modelem przyjętym w technologii wody jest model Sterna, który uwzględnia skończone wymiary cząstek, oddziaływania sił van der Waalsa i sił wiązań chemicznych, które mogą oddziaływać pomiędzy powierzchnią ciała stałego (cząstki koloidu) oraz cząstkami substancji rozpuszczonej.

Szybkość zmniejszania się potencjału odpychania cząstki (χ) opisuje równanie [7]:

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi e^2 n_0 Z^2}{DkT}} \quad (1)$$

Gdzie:

T- temperatura,

e- ładunek elektronu,

n_0 – stężenie poszczególnych rodz. jonów,

Z - wartościowość elektrolitu,

D – stała dielektryczna medium dyspersyjnego,

k – stała Boltzmanna

Z równania (1) wynika, że wzrost stężenia elektrolitu n_0 zmniejsza efektywny zasięg potencjału odpychania na tej zasadzie, że powoduje kompresję warstwy podwójnej. Wprowadzenie przez Sterna do modelu cząstki koloidalnej, adsorpcyjnej warstwy jonów, unieruchomionych na powierzchni jądra cząsteczki siłami dipolowymi przyciągania, najpełniej tłumaczy elektrokinetyczne własności koloidów. Jej ładunek nie równoważy jednak ładunku jądra. Obecne w roztworze jony o tym samym znaku tworzą dodatkową warstwę dyfuzyjną. Zawarte w niej jony wykazują pewną ruchliwość, która wzrasta z odległością od jądra. W warstwie adsorpcyjnej, rzędu

rozmiaru jonów, potencjał spada do wartości potencjału elektrokinetycznego zeta (ζ), który definiowany jest następująco:

$$\zeta = \frac{4\pi q}{\chi D} \quad (2)$$

q – ładunek cząstki,

D – stała dielektryczna ośrodka dyspersyjnego,

Pomiędzy warstwą adsorpcyjną, a ruchomą częścią warstwy dyfuzyjnej powstaje różnica potencjału elektrokinetycznego, tzw. potencjał zeta (ζ), którego wielkość związana jest ze spadkiem potencjału w warstwie dyfuzyjnej oraz określana jest poprzez ruchliwość elektroforetyczną cząstek. Ponieważ jony w warstwie dyfuzyjnej są ruchliwe, mogą one wymieniać się z jonami w roztworze. Grubość warstwy dyfuzyjnej rośnie ze spadkiem stężenia jonów w roztworze.

Ze wzrostem potencjału ζ wzrasta stabilność układu koloidowego. Przy wartościach $\pm 70\text{mV}$ układy koloidowe zalicza się do stabilnych, przy $\pm 30\text{mV}$ rozpoczyna się koagulacja cząstek, przy wartości $\zeta=0\text{ mV}$ zanika warstwa dyfuzyjna i ma miejsce szybka koagulacja.

Z równania (2) wynika, że obniżenie potencjału zeta można uzyskać przez neutralizację ładunku cząstki (q). Można to osiągnąć m. in. poprzez dodanie jonów, nie będących jonami określającymi potencjał w danym układzie i nie reagujących z przeciwjonami (jonami o odmiennym znaku) w warstwie podwójnej, lecz mających wpływ na nie (na przeciwjony) w warstwie Sterna oraz na kompresję warstwy podwójnej.

Koloidy mogą nadawać wodzie mętność lub barwę. Mętność powodują koloidy hydrofobowe (wodorotlenki glinowe i żelazowe). Barwę nadają wodzie koloidy hydrofilowe, najczęściej takie jak związki humusowe.

1.3 Zjawisko barwności wody.

Na mechanizm zabarwienia ciał składa się głównie pochłanianie i rozpraszanie światła oraz w niewielkim stopniu – selektywne odbicie.[8]

Jeżeli rozpraszanie światła zachodzi w głębszych warstwach ciała, barwa tego ciała jest identyczna w świetle przechodzącym jak i rozproszonym. Nie można wtedy stwierdzić, które z tych zjawisk jest przyczyną odbieranych wrażeń wizualnych. Wynika stąd konieczność określenia natury barwności wody (absorpcji, rozpraszania) aby określić mechanizm zabarwienia.

Barwnością ciała, w oparciu o absorpcję, określa się wybiórcze pochłanianie pewnych fal elektromagnetycznych, o określonej częstotliwości. Barwa ciała jest więc barwą widmową, składową wiązki rozszczepionej, która nie została przez te ciało zaabsorbowana. Na ogół jest to zbiór kilku barw widmowych. Zaabsorbowana energia zostaje zużyta do wzbudzenia cząstek. [8]

Zależność między stężeniem substancji absorbującej a zaabsorbowanym promieniowaniem uwzględniając molowy współczynnik absorpcji wyraża prawo Bouger'a – Lamberta – Beera. Fizyczna interpretacja tego prawa polega na tym,

iż światło może ulegać na skutek absorpcji jednakowym zmianom tylko wtedy, kiedy natrafia na swej drodze jednakową liczbę oddziałujących na nie cząstek materialnych. Zależność tą wykorzystuje się m. in. do określania stężeń czynnika pochłaniającego, znajdującego się w roztworze. [8]

Barwa ciał związana z rozpraszaniem światła przechodzącego jest wynikiem wybiórczej zdolności odbijania światła przez cząstki rozpraszające. Zjawisko rozpraszania światła występuje nie tylko w cieczach mętnych, ale również w ośrodkach przezroczystych. [8]

Podstawowe elementy teorii barwności wskazują na zależności pomiędzy budową chemiczną a barwą ciała. Za przyczynę barwności związków organicznych podaje się obecność swoistych ugrupowań atomów o charakterze nienasyconym w cząsteczkach tych związków, jak grupy chromoforowe. Mogą one mieć budowę prostą (np. etylenowa, karbonylowa, hydroksylowa) jak i stanowić bardziej złożone układy (np. chinoidowy, benzenowy, polietylenowy). Dla barwy danego związku istotna jest nie tylko obecność i rozmieszczenie chromoforów, lecz również ich stan (np. przejście chromoforu w stan jonowy powoduje pogłębienie barwności związku).[9]

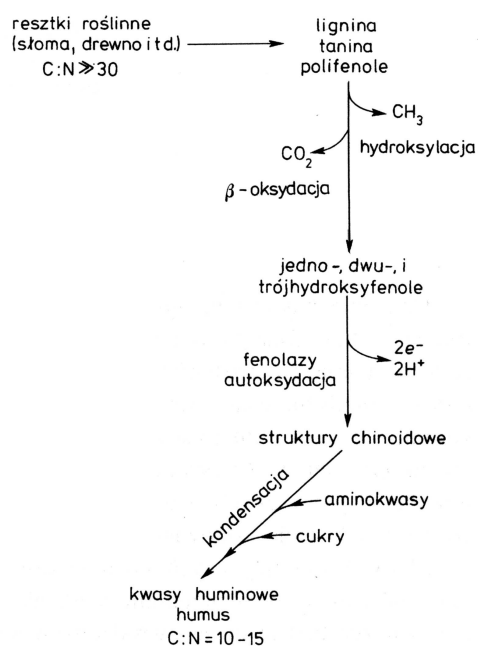
Zjawisko to obserwuje się np. w przypadku grup funkcyjnych humusów, gdzie podwyższenie odczynu pH powoduje dysocjację grup funkcyjnych, z jednoczesnym podwyższeniem barwy wody.

2. Substancje humusowe

Szacuje się, że humusy stanowią ok. 25% światowego całkowitego węgla organicznego, z czego ok. 50% znajduje się w wodach lądowych i oceanach.[1] Ze względu na złożoność procesów zachodzących w środowisku naturalnym, zagadnienia związane z ich usuwaniem w systemach wodociągowych stanowią ważny etap przy projektowaniu technologii uzdatniania wód.

Substancje humusowe są to złożone związki chemiczne, powstające pod wpływem fizycznych, chemicznych oraz biologicznych przemian obumarłych szczątków głównie pochodzenia roślinnego, rzadziej zwierzęcego wchodzące w skład tzw. humusu. Można wyróżnić humus glebowy i wodny.

W ich tworzeniu biorą udział białka, ligniny, pektyny, sacharydy, tłuszcze, woski, związki aromatyczne typu fenolowego i inne. Wśród procesów w których powstają substancje humusowe wyróżnić możemy reakcje syntezy, polimeryzacji i kondensacji, autolizy komórek roślin i mikroorganizmów, czy syntezy mikrobiologicznej (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Schemat tworzenia substancji humusowych.[10]

Zjawisko przekształcania szczątków roślinnych i zwierzęcych, czyli powstawania substancji humusowych nazywa się procesem humifikacji. Humusy wykazują znaczną oporność na mikrobiologiczny rozkład, stąd zakłada się, że proces humifikacji jest dosyć powolny, może zachodzić nawet do 3.000 lat. Wśród naukowców zajmujących się badaniem wieku poszczególnych frakcji istnieją rozbieżności, ponieważ część uważa, że najmłodsza jest frakcja kwasów fulwowych a inni, że poszczególne frakcje mogą mieć ten sam wiek. Obserwowana oporność związków humusowych na mikrobiologiczną degradację odnosi się w znaczącym

stopniu w stosunku do formacji stabilnych (trwałych) organicznych kompleksów z metalami i łożami.

Badanie właściwości chemicznych substancji humusowych sięga 200 lat wstecz, kiedy to r. F.K. Achard (1786)[4,11] dokonał pierwszych identyfikacji. Rozwoju metod ekstrakcyjnych dokonał J.J. Berzelius (1839)[4,12].

Jednymi z pierwszych, obserwowanych w glebie zjawisk, związanych z substancjami humusowymi była zdolność gleb do adsorpcji wody oraz roślinnych składników odżywczych. Gleby oraz osady zawierają dużą różnorodność materii organicznej, która może być pogrupowana w związki humusowe i niehumusowe.

Substancje humusowe posiadają charakterystyczne właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak ostry punkt topnienia, dokładny współczynnik załamania, elementarne składniki, zdefiniowane spektrum IR, itp., które dobrze definiują poszczególne ich składniki organiczne. Ważnym parametrem charakteryzującym te związki jest też absorbancja przy długości fali 260 nm.

W ich skład wchodzi aminokwasy, inne węglowodory zawierające grupy alkoholowe, metoksyłowe, fenolowe, karboksylowe, karbonyłowe, chinoidowe i zasadowe grupy pochodzenia aminokwasowego.

Ważną charakterystyką substancji humusowych jest ich zdolność, dzięki grupom karboksylowym i hydroksylowym grup fenoli, do tworzenia rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych wodnych kompleksów z jonami metali lub wodorotlenkami jak również interakcje z minerałami glin, łożów oraz składnikami organicznymi takimi jak alkany, ftalany alkilowe, pestycydy itp.

Substancje humusowe (SH) są to ciemnego koloru, kwasowe, w przeważającej mierze aromatyczne, hydrofilowe chemiczne kompleksy, jak polielektrolity których zakres masy cząsteczkowej zawiera się od paru set do paru tysięcy.

Oden[13] i Kononowa[13,14] byli jednymi z pierwszych, którzy dokonali podziału substancji humusowych wg kryteriów rozpuszczania.

A) Klasyfikacja wg Odena:

- kwasy fulwowe – rozpuszczalne w wodzie, alkaliach, alkoholu i kwasach mineralnych,
- kwasy huminowe – rozpuszczalne w wodnych roztworach alkaliów, szczawianu i fluorku sodowego,
- kwasy hymatomelanowe (uluminowe) – rozpuszczalne w alkaliach i alkoholu, nierozpuszczalne w kwasach,
- frakcja bitumiczna humusu, nierozpuszczalna w alkaliach.

B) Podział wg Kononowej:

- kwasy huminowe i uluminowe – rozpuszczalne w alkaliach,
- kwasy kreonowe i apokreonowe (kwasy fulwowe) - rozpuszczalne w wodzie;
- kwasy hymetomelanowe – rozpuszczalne w alkoholu;
- huminy i uluminy nierozpuszczalne.

Pomiędzy przyjętymi frakcjami (wg Odena) istnieją substancje o charakterze przejściowym, gdyż wymienione rozpuszczalniki nie działają ściśle wybiórczo w stosunku do poszczególnych frakcji. Powyższy podział ma więc charakter ściśle umowny.

Według Konowej [14] prekursorami podjednostek humusowych są składniki tkanek roślinnych w formie produktów bezpośredniego rozkładu (np. fenole) lub metabolitów albo produktów resyntezy (aminokwasy – peptydy – białko). Kondensacja tych produktów przebiega na drodze utleniania do chinonów i połączenia z aminokwasami i peptydami, a następnie przebiega proces polikondensacji. Tego typu proces humifikacji został udowodniony w warunkach naturalnych oraz na drodze modelowania humifikacji.

Kwasy fulwowe uważane są za najmłodsze, a kwasy hmatomelanowe, huminowe i huminy uważa się (poprzez systematykę wzrostu masy) za kolejne ogniwa łańcucha w „rozwoju” (przeobrażeniach) substancji humusowych, czego jednak nie potwierdzają badania radiowęglowe.[15]

Humus jest ważnym źródłem zaopatrzenia roślin w azot. Rocznie średnio ok. 3% humusu w glebach ulega mineralizacji, co dostarcza ok. 95 - 105 kg azotu na 1 ha. Proces zaopatrywania gleby do celów rolniczych w humus jest więc niezwykle ważny z punktu widzenia zachowania jej struktury i żyzności. [10]

Niektóre bakterie i grzyby wykazują zdolność do wykorzystywania SH jako źródeł węgla czy azotu.

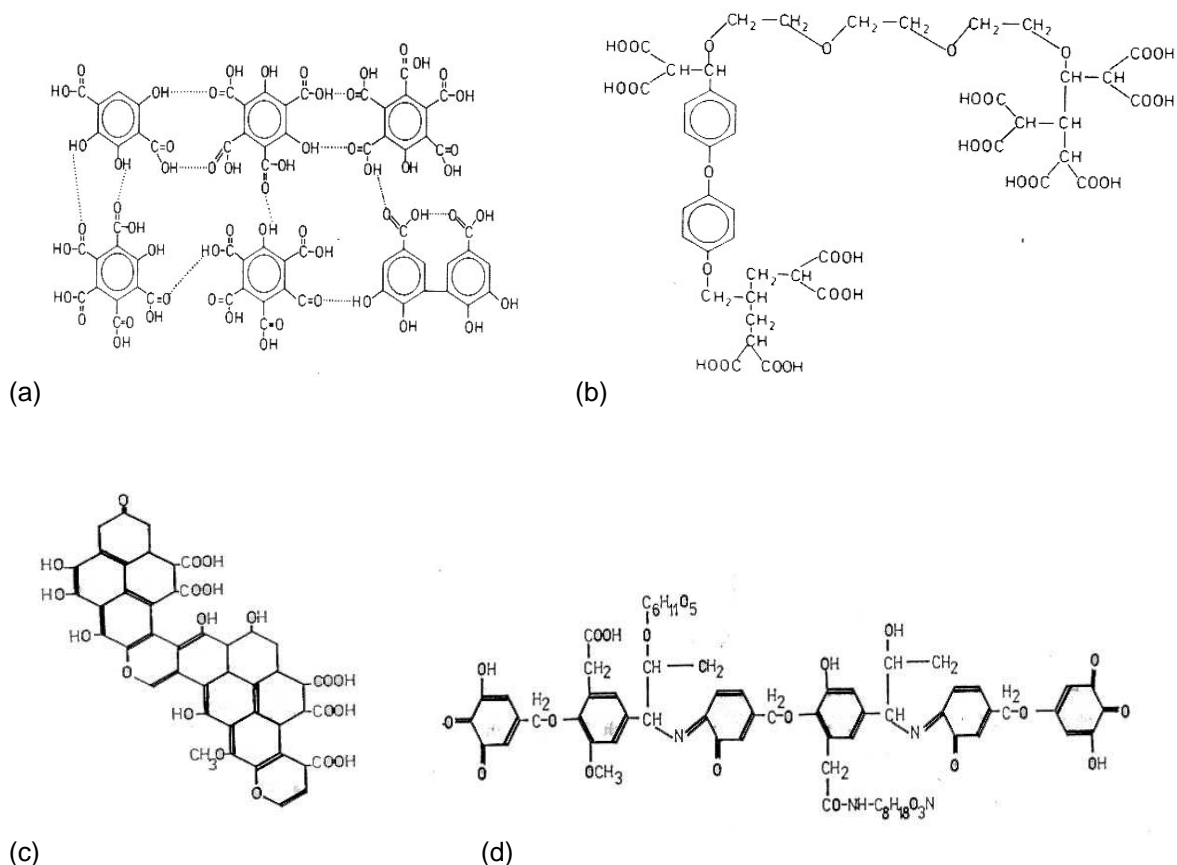
2.1 Struktura chemiczna substancji humusowych.

Pomimo wielu prac poświęconych zbadaniu struktury i właściwości związków humusowych nie udało się do dzisiaj jednoznacznie sprecyzować wszystkich cech tych cząstek. Znane są jedynie ogóle zasady budowy i skład elementarny.

Średnica pojedynczych cząstek humusowych wynoszą od 1 do 10 nm. W środowisku naturalnym łączą się one w większe skupiska o średnicach sięgających 100 nm. Dzieje się tak na skutek właściwości, które posiadają te cząstki. Hydrofilowy charakter, zdolności adsorpcyjne, jonowymienne i kompleksujące sprawiają, że nie występują na ogół w postaci czystej chemicznie, a w formie połączeń mineralno – organicznych, czy cząstek zhydratyzowanych. Poprzez zjawisko hydratacji (solwatacji) cząstki humusowe mogą zwiększyć swoje rozmiary nawet 3 razy, a objętość może wzrosnąć nawet do 25 razy.

Cząstki humusowe w wodach przy niskich pH występują w postaci zwojów lub kulistej, a przy wysokich wartościach pH w postaci rozwiniętego łańcucha, spowodowanego wewnątrz cząsteczkowym odpychaniem ładunków [16].

Substancje humusowe (SH) to cząstki o ciężarze od kilkuset do kilkuset tysięcy, skomplikowanej budowie i dużej zmienności. Tworzą je w czystej postaci głównie pierwiastki węgla, wodoru, tlenu i azotu, a także w niewielkich ilościach pierwiastki siarki, fosforu, i różnych metali. Przykładowe modele struktury substancji humusowych przedstawiono na rys.1.4.



Rys. 1.4. Modelesubstancji humusowych wg. (a) Schnitzera i Khana [17] , (b) Bergmana [20], c) Ludmiły i (d) Dragunowa [4].

Cząstki substancji humusowych zbudowane są:

- z pojedynczych struktur pierścieniowych zawierających 3 do 6 podstawników, tj. bocznych łańcuchów alkilowych oraz z grup karboksylowych, hydroksylowych i ketonowych,
- policyklicznych, pierścieniowych łańcuchów węglowych,
- alifatycznych łańcuchów węglowych.

W policyklicznych pierścieniowych strukturach wyróżnić możemy wielojądrowe cząstki aromatyczne, policykliczne aromatyczno – alifatyczne oraz połączone pierścienie złożone z cząstek takich jak furan i pirydyna.

Do 50% alifatycznej struktury w kwasach fulwowych (KF) i huminowych (KH) składa się z n-tłuszczowych kwasów estryfikowanych do grup fenolowych OH. Pozostała ilość alifatycznych związków jest zbudowana z kwasów tłuszczowych i alkanów, które wydają się być fizycznie adsorbowane na cząstkach humusowych, i które nie posiadają struktur składników humusów. Prawdopodobnie alifatyczne łańcuchy łączą się w aromatyczne pierścienie. [17]

Najważniejszymi produktami degradacji chemicznej kwasów fulwowych i huminowych są kwasy fenolowe i benzenokarboksylowe.

W strukturze SH wyróżnić możemy grupy funkcyjne:

- karboksylowe,
- wodorotlenowe OH⁻

- fenolowe OH⁻,
- metoksyłowe,
- karbonyłowe (w strukturach ketonowych),
- chinonowe.

Martin F. i inni [21] stwierdzili, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej wzrasta ilość grup hydroksylowych, maleje ilość grup karboksylowych, a karbonyłowych nie ulega zmianie.

2.1.1 Moment dipolowy substancji humusowych.

Struktury kwasów huminowych zaproponowane m. in. przez Fauchse'a i Dragunowa (rys.1.4.d) oraz model humusu gleby zaproponowany przez Finkle'go wykazują obecność grup polarnych, takich jak –COOH, -OH, -OCH₃, itp. Grupy te są przyczyną nierównomiernego rozmieszczenia ładunku w cząsteczce kwasu. Miarą nierównomierności jest moment dipolowy.

W środowisku wodnym cząstki humusów zorientowane są bardziej polarnymi fragmentami do cząstek ośrodka dyspersyjnego, również silnie polarnego, co tłumaczy ich hydrofilowy charakter. W kwaśnym środowisku substancje humusowe mają słabo polarny charakter i łatwo rozpuszczają się w słabo polarnych rozpuszczalnikach (np. w alkoholu amyłowym) co wykorzystuje się do ich ilościowego oznaczania.

2.1.2 Własności potencjometryczne substancji humusowych.

Wśród dominujących grup funkcyjnych, tj. –COOH, i –OH, pierwsze mają silnie kwaśny charakter. Stała dysocjacji grup –COOH jest rzędu $10^{-2} - 10^{-5}$, a grup –OH $10^{-9} - 10^{-11}$. Dysocjacja tych drugich grup zachodzi w alkalicznych obszarach pH. W miarę obniżania pH maleje ich stopień dysocjacji. O dysocjacji grup funkcyjnych można wnioskować z krzywych miareczkowania potencjometrycznego. Dla przykładu krzywe miareczkowania roztworów humusów Žačka [7] oraz Narkisa i Rebhun'a [18] wskazują na dwa punkty przegięcia, odpowiadające grupom –COOH (pH~ 4,5) i –OH (pH~ 8,0). Wynika stąd, że przy pH powyżej 8,0 wodne ekstrakty kwasów huminowych i fulwowych są całkowicie zdysocjowane. W świetle powyższych rozważań kwasy te można uważać za poliektrolity anionowe, a z wyników miareczkowania można wyliczyć sumę anionotwórczych grup funkcyjnych. Žaček [7] stwierdził, że wraz z obniżaniem odczynu rośnie hydrofobowy charakter cząstek humusów w wodzie.

2.1.3 Ładunek elektryczny cząstek humusowych.

Ładunek elektryczny cząstek substancji humusowych pochodzi ze zdysocjowanych grup funkcyjnych. Jego wielkość i znak zależy od pH. Zależność ładunku koloidów cząsteczkowych (a więc SH i ich potencjału zeta) od stopnia dysocjacji określa równanie [7]:

$$\Delta G = -kT \ln K_n - \frac{\delta G}{\delta n} \quad (3)$$

ΔG – zmiana wolnej entalpii cząsteczki pozbawionej ładunku,
 k – stała Boltzmanna, T – temperatura,
 K_n – stała równowagi cząsteczki n -krotnie zdysocjowanej,
 $\delta G/\delta n$ – zmiana wolnej entalpii zależnej m.inn. od kształtu cząsteczki itp.

Žaček [7] wyprowadził zależność pomiędzy stężeniem jonów wodorowych i absorbancją (lub inaczej wyrażoną funkcją barwy) a potencjałem zeta:

$$\zeta = \frac{k'}{[H^+] \sqrt[3]{A}} \quad (4)$$

k' - współczynnik wyznaczany eksperymentalnie.
 A – absorbancja

Z powyższego równania wynika, że ze wzrostem stężenia jonów wodorowych oraz absorbancji maleje potencjał zeta. Równanie to nie uwzględnia jednak innych czynników, od których zależy potencjał zeta jak temperatura, zasolenie itp.

2.1.4 Własności optyczne substancji humusowych .

Barwę substancji humusowych przypisuje się obecności grup chromoforowych, karboksylowych, hydroksylowych, skondensowanych pierścieni benzenowych oraz układów chinoidowych, powstałych przez utlenienie grup hydroksylowych w położeniu orto lub para. Zabarwienie wodnych układów humusowych zależy od odczynu pH oraz potencjału redukcyjno – oksydacyjnego.

Black i Christman [19] zaobserwowali, iż w wodach naturalnych występuje podwyższenie barwy ze wzrostem pH wód. Rozdzielając frakcje humusu z wód naturalnych stwierdzili, że kwasy huminowe posiadają wyraźnie niższą zdolność barwotwórczą niż kwasy fulwowe, skąd wnioskowano, że te drugie odpowiedzialne są za barwę w wodach naturalnych.

Substancje humusowe występują w wodach w postaci rozpuszczonej, koloidowej lub jako domieszki nierozpuszczone. Postać ich zależy głównie od wartości pH wody. W środowisku kwaśnym lub obojętnym występują głównie jako ujemne koloidy, a w alkalicznym w postaci zdysocjowanej.

Światło słoneczne i związane z nim procesy fotochemiczne powodują zmiany w strukturach substancji humusowych. Promieniowanie UV jest czynnikiem powodującym zmiany struktury humusów. Na skutek działania promieniami UV obniża się barwa wody, co jest najprawdopodobniej wynikiem niszczenia wiązań chinonowych.

2.2 Kwasy huminowe.

Kwasy huminowe to słabo dysocjujące wielozasadowe kwasy organiczne mające punkt równoważnikowy przy pH = 8 – 9 [14]. Masa cząsteczkowa oraz skład cząsteczkowy zależą od pochodzenia. Wg Steelinka masa cząsteczkowa wynosi od 2000 do 50000. Łatwo rozpuszczalne formy mają małą masę cząsteczkową, Kwasy

o dużej masie są słabo rozpuszczalne. Mają charakter koloidów o ładunku ujemnym, a w roztworach silnie alkalicznych tworzą roztwory rzeczywiste.

Całkowita kwasowość kwasów huminowych równa się sumie grup karboksylowych (COOH^-) i fenolowych (OH^-).

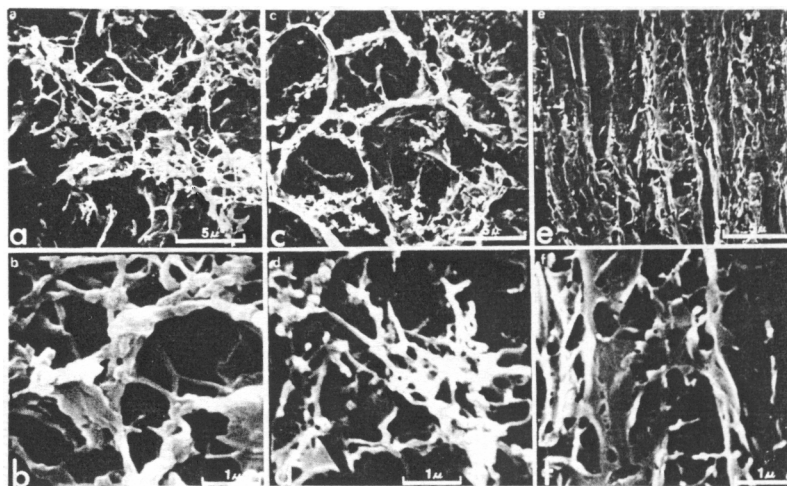
Cząstki kwasów huminowych posiadają porowatą strukturę (rys. 1.5), która decyduje o właściwościach sorpcyjnych.[17] Efekt solwatacji sprawia, że zwiększają one swoją objętość do 25 razy. Średnica cząstek wynosi 8–10 nm.

Badania widma IR wykazały obecność grup OH, C=O, C=C, C-O.

Zgodnie z podziałem Konowej i Odena kwasy huminowe są rozpuszczalne w alkaliach i w wodnych roztworach alkaliów.

Przyjmuje się, że kwasy te złożone są z [4]:

- 52 - 62 % węgla,
- 2,5 - 5,8 % wodoru,
- 30 - 39 % tlenu,
- 2,6 - 5,1% azotu.



Rys.1.5. Zdjęcie kwasów huminowych z mikroskopu elektronowego przy różnych wartościach pH: a,b przy pH=6; c,d przy pH=8; e,f przy pH=10.

2.3 Kwasy fulwowe.

Kwasy fulwowe cechują się większą hydrofilowością niż kwasy huminowe. Ocenia się, że stanowią 25-75% całkowitej materii organicznej [17]. Zawierają w swym składzie mniej węgla i więcej tlenu w stosunku do kwasów huminowych (tab.2). Podobnie jak kwasy huminowe są one wielozasadowymi kwasami, których punkt równoważnikowy leży w zakresie pH=8-9. Główne grupy funkcyjne to: karbonylowa, karboksylowa oraz wodorotlenowa (rys.1.4.a). Ich ilość decyduje o kwasowości ogólnej. Wg Mechta ich masy cząsteczkowe zawierają się w przedziale od 300 do 6000 [13]. Wg Schnitzera średnia masa cząsteczkowa wynosi 670.[17]

Wielkość cząstek kwasu fulwowego może ulegać zmianom w zmieniającym się w środowisku wodnym odczynie. Varney M.C. i inni [22] stwierdzili, że wraz ze zmianą odczynu wód promienie ich cząstek (kwasów fulwowych) zmieniają się od 0,65 nm przy pH=1,15 do 1,32 nm przy pH=9,26.

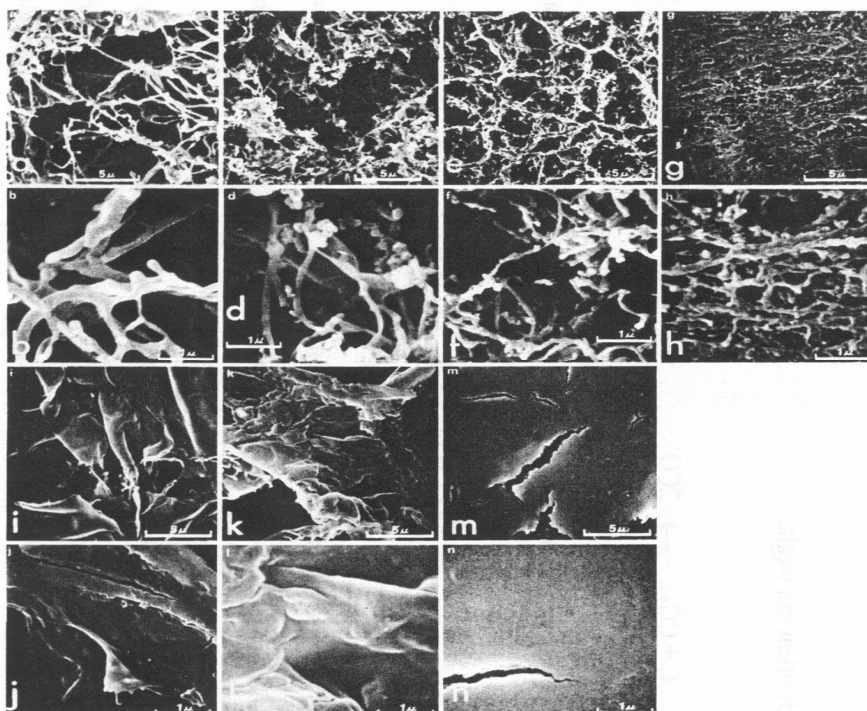
W przypadku kwasów fulwowych, całkowita kwasowość jest znacznie wyższa niż w przypadku HA, co spowodowane jest większą ilością grup karboksylowych (COOH⁻).

Tabela 2. Skład elementarny kwasów fulwowych (KF) i huminowych (KH) [17].

Pierwiątek (zaw.%)	KH	KF
C	56,2	45,7
H	4,7	5,4
N	3,2	2,1
S	0,8	1,9
O	35,5	44,8
SUMA	100,4	99,7
Grupy funkcyjne (meq/g)	KH	KF
Całkowita kwasowość	6,7	10,3
COOH ⁻	3,6	8,2
Fenolowe OH ⁻	3,9	3,0
Alkoholowe OH ⁻	2,6	6,1
Chinonoidowe - C=O	2,9	2,7
Ketonowe C=O		
-OCH ₃	0,6	0,8
E ₄ /E ₆	4,8	9,6

Na uwagę zasługuje tworzenie przez rozpuszczalne kwasy fulwowe (KF) połączeń z metalami toksycznymi oraz związkami organicznymi, które mogą podwyższać stężenia tych składników w roztworach glebowych i w naturalnych wodach do wartości daleko wyższych od ich naturalnych rozpuszczalności. Dla przykładu 1 gram kwasu fulwowego może utrzymać w stanie rozpuszczonym 85 mg Fe lub 40 mg Al, co powoduje wyługowanie takich ilości tych metali z gleb. [4]

Na rysunku 1.6 przedstawiono zdjęcia elektronowe kwasów fulwowych przy różnych wartościach pH. [17]



Rys. 1.6. Zdjęcia kwasów fulwowych z mikroskopu elektronowego przy różnych wartościach pH: a,b przy pH=2; c,d przy pH=4; e,f dla pH=6; g,h dla pH=7; i,j dla pH=8; k,l przy pH=9; m,n dla pH=10. [17]

Przyjmuje się, iż w wodach powierzchniowych najczęściej występuje frakcja rozpuszczona i koloidalna, czyli kwasy fulwowe i częściowo huminowe, które to głównie występują w wodach podziemnych oraz ich sole sodowe i potasowe.

2.4 Kwasy hymatomelanowe

Kwasy hymatomelanowe są to prawdopodobnie produkty wstępne w biosyntezie kwasów humionowych. Wg Kononowej [14] jest to frakcja kwasów huminowych rozpuszczalnych w alkoholu, bardzo trudno wyodrębniana z substancji próchnicowych. Masa cząsteczkowa tych substancji waha się od 210 do 800.

Kwasy hymatomelanowe, częściowo kwasy huminowe, połączenia mineralno-organiczne substancji humusowych i zawiesin mineralnych to główny składnik domieszek nierozpuszczalnych.

2.5 Huminy.

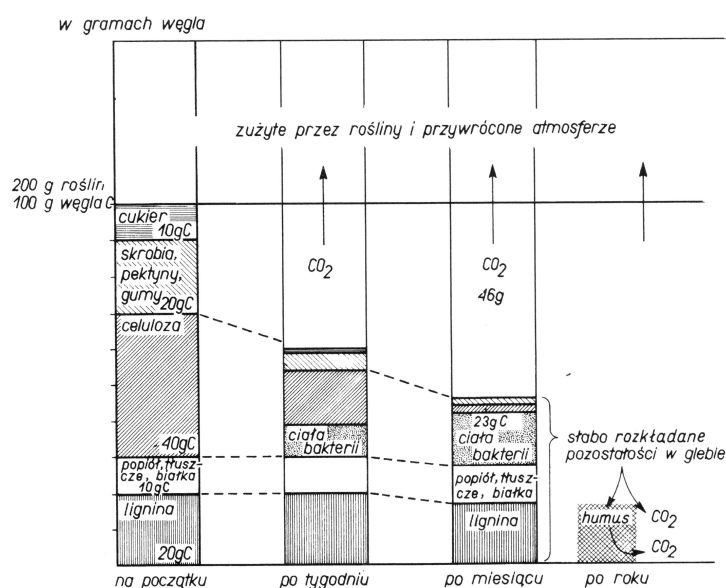
Huminy uznawane są za tzw. „węgiel humusowy”, czyli substancję pośrednią pomiędzy węglem a kwasem huminowym.

Frakcja bitumiczna humusów jest ilościowo najmniejsza. Huminy są mieszaniną nienasyconych i nasyconych węglowodorów i alkoholi z niewielką zawartością związków aromatycznych i kwasów, które zawierają grupy hydroksylowe, karbonylowe, metylenowe, łańcuchy alifatyczne i układy aromatyczne.

2.6. Substancje humusowe gleby.

W skład humusu glebowego, oprócz substancji humusowych, wchodzi nierozłożone pozostałości pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (celuloza, białka, lignina) oraz żywe i martwe ciała mikroorganizmów (jeszcze nie rozłożone). Jego zawartość w glebach zawiera się w przedziale od 5 do 75 %. Z kolei humus składa się średnio z 40 do 90% substancji humusowych. Daje to średnią zawartość substancji humusowych w glebie na poziomie 5%, a dla porównania w udział substancji humusowych w torfie sięga 55%[4].

W tworzeniu substancji humusowych gleby znaczącą rolę odgrywają grzyby oraz bakterie, z których na uwagę zasługują promieniowce. Na rys.1.7 przedstawiono proces powstawania humusu glebowego, z którego wynika, iż ze 100g węgla pochodzącego ze szczątków roślin może powstać ok. 20 g humusu. Procesowi biochemicznego rozkładu szczątków roślinnych towarzyszy ciągłe wydzielanie CO₂ do atmosfery.



Rys.1.7. Rozkład materii organicznej i powstanie humusu w glebie (wg Umbreita, 1962).[10]

Badania przeprowadzone przez Konową[14] określiły, że zawartość substancji humusowych w poszczególnych rodzajach gleb wynosi:

- w glebie tundrowej ok. 1,0 %,
- w glebach silnie zbielicowanych 2,5-3,0 %,
- w glebach darniowo – bielcowej 3,0 –4,0 %,
- w glebach szarych leśnych 4,0 - 6,0 %
- w glebach ciemnokasztanowych 3,0 – 4,0 %
- w glebach czarnoziemowych od 7,0 do 10 %
- w glebach górskich łąkowych 6,0 – 15,0 %
- w takyrze ok. 10,0 %

Badania Konowej wykazały również, iż ze zmianą głębokości zmienia się zawartość węgla organicznego oraz stosunek kwasów fulwowych do huminowych wraz z hymatomelanowymi. W czarnoziemach łąkowych wraz ze zwiększaniem się odległości od powierzchni zmienia się ilość węgla C_{org} z 7,35 % do 4,32 % przy głębokości 25-35cm oraz stosunek $(C_{KH} + C_{KHym})/C_{KF}$ z 1,62 na 2,13. W przypadkach ziem tundrowych, darniowych – zbielicowanych oraz kasztanowych wraz ze wzrostem głębokości maleje zawartość węgla organicznego oraz wzrasta ilość KF w stosunku do KH + KHym.

Wg Konowej[14] frakcje substancji humusowych o największej zdolności wymiennej są związane w glebie i nie podlegają wypłukiwaniu. Jednak te zawarte w wodach posiadają stosunkowo dużą pojemność wymienną.

Wg Beyera[23] grupy funkcyjne substancji humusowych gleb składają się z grup alkilowych, aromatycznych i karboksylowych.

W glebach zachodzą interakcje pomiędzy cząstkami mineralnymi oraz związkami humusowymi, w wyniku których powstaje koloid glebowy, nazywany kompleksem sorpcyjnym gleby. Jest on jedną z podstawowych jednostek strukturalnych gleby. Ma on duże znaczenie dla środowiska naturalnego gleb, ponieważ zapewnia im odpowiednią troficzność oraz pewną ilość związanej w nich wody. Pojedyncza cząstka koloidu glebowego składa się z cząstki mineralnej gleby

(głównie minerał ilasty), materii organicznej (substancji humusowych), kompleksu mineralno - organicznego. Charakterystyczną cechą tych koloidów jest posiadanie nadmiarowego ładunku ujemnego na ich powierzchni, co w kontakcie z wodą wywołuje istnienie tzw. elektrycznej warstwy podwójnej.

Charakterystycznymi dla gleb związkami są humiany i fulwiany. Tworzą się one w wyniku oddziaływania kwasów humusowych na rozpuszczalne sole alkaliczne lub obojętne sole pierwiastków alkalicznych albo ziem alkalicznych, wskutek podstawienia wodoru w grupach funkcyjnych (głównie COOH i OH) przez kationy Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ . Humiany i fulwiany występują w glebach najczęściej jako mieszanina z wodorotlenkami żelaza i glinu.

W glebie można wyróżnić dwa rodzaje minerałów ilastych różniących się strukturą przestrzenną, typu 1:1 i 2:1.

Struktura 2:1 jest charakterystyczna dla montmorylonitu i ilitu. Oznaczenie struktury bierze się stąd, że cząstka zbudowana jest z dwóch warstw krzemotlenowych (Si_2O_5) złączonych warstwą glinotlenową $Al_2O_4(OH)_2$. Pakiety złączone są ze sobą siłami van der Waalsa, których niezbyt duża siła pozwala cząstkom wody, metalom, substancjom humusowym i innym wchodzić w przestrzenie międzypakietowe i oddziaływać z wewnętrzną powierzchnią minerałów. Taka budowa powoduje pęcznienie tych minerałów w kontakcie z wodą. W przeciwieństwie do minerałów o strukturach 1:1 (kaolinit), gdzie jeden pakiet glinotlenowy połączony jest wiązaniami wodorowymi z warstwą krzemotlenową. Silne wiązania wodorowe nie pozwalają wodzie, substancjom humusowym i innym na wnikanie i oddziaływanie z wewnętrzną powierzchnią.

Wnikanie kwasów fulwowych w przestrzenie międzypakietowe montmorylonitu zostało udokumentowane przez Schnitzera i Kodamę (1967) oraz Thenga (1976). Adsorpcja taka zachodzi przy $pH < 5.5$. Kwasy huminowe natomiast są zbyt duże aby wnikać w przestrzenie międzypakietowe.

Tabela 3. Porównanie właściwości składników gleby.[24]

Właściwości	Montmorylonit	Illit	Kaolinit	Uwodnione tlenki Fe i Al	Kwasy huminowe	Kwasy fulwowe
Typ struktury warstwowej	2:1	2:1	1:1	-	-	-
Ładunek powierzchniowy	0,25 – 0,6	0,6 – 0,9	1.0			
Pojemność wymienna wzg. Kationów $cmol(+)/kg$	80-120	20-50	1-10	4	485-870	900-1400
Powierzchnia właściwa ($\times 10^3 m^2/kg$)	600-800	70-120	10-20		800-900	
Zależność od pH	Słaba	Średnia	Silna	Silna	Silna	

Koloidy glebowe wykazują ujemny ładunek powierzchniowy, który może pochodzić albo od części mineralnej lub organicznej kompleksu (Tab.3).

Ładunek cząstek mineralnych, ilastych tworzy się z dysocjacji grup hydroksylowych znajdujących się na krawędziach płaszczyzn minerałów. Zależne jest to od odczynu

roztworu glebowego i zdolność ta spada ze spadkiem pH. Może też tworzyć się on pod wpływem wymiany izomorficznej jonów w minerałach.

W przypadku kompleksów sorpcyjnych gleby, glin wnika w przestrzenie minerałów wciągając za sobą cząstki substancji humusowych, zwiększając w nich przestrzenie międzypakietowe. W ten sposób reguluje się selektywność adsorpcji i mogą być sorbowane atomy o dużym promieniu kowalencyjnym (Cs, Hg,...) oraz pestycydy i detergenty. Kompleksy te otaczają się kationami Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , jonami OH^- i cząsteczkami wody.

Humusy tworzą z jonami metali rozpuszczalne i nierozpuszczalne związki kompleksowe. Kompleksowe, a w szczególności wewnątrzkompleksowe związki substancji humusowych z metalami biorą udział zarówno w procesach wietrzenia, jak i w dalszych procesach, zachodzących w następujących stadiach rozwojowych gleb, a zwłaszcza w procesie bielicowania.

2.7 Substancje humusowe sztucznie wprowadzane do wód ze ściekami.

Źródłem związków organicznych i substancji humusowych w wodach naturalnych są także wody ściekowe (ścieki) z oczyszczalni ścieków bytowo – gospodarczych i przemysłowych.

Tabela 4. Skład ścieków miejskich.[25]

Grupa substancji organicznych	% ogólnego ChZT		
	Ścieki miejskie Złoże biologiczne	Ścieki miejskie Stawy stabilizacyjne	Ścieki miejskie Wysokoobciążony osad czynny
Białka	21,6	21,1	23,1
Węglowodany	5,9	7,8	4,6
Garbniki i ligniny	1,3	2,1	1,0
Detergenty anionowe	16,6	12,2	16,0
Substancje ekstrahowalne w eterze	13,4	11,9	16,3
Kwasy fulwowe	25,4	26,6	24,0
Kwasy huminowe	12,5	14,7	6,1
Kwasy hymatomelanowe	7,7	6,7	4,8
Ogólna ilość substancji humus.	45,6	48,0	34,9

Z tabeli 4 wynika, że w ściekach występują znaczne ilości kwasów fulwowych, huminowych i hymatomelanowych.

Znaczącym źródłem substancji humusowych wprowadzanych do wód naturalnych na skutek działalności człowieka są ścieki z zakładów przemysłowych.

Największymi ich producentami są zakłady z przemysłu:

- włókienniczego (włókien sztucznych) z marceryzacji celulozy,
- włókien naturalnych - zakłady lniarskie (roszarnie lnu i konopii)
- celulozowo - papierniczego (ścieki z ekstrakcji alkalicznej oraz korowalni drewna zawierają spore ilości kwasów humusowych, lignosulfonowych, hydrochinonu i flawonoidów),
- garbarni roślinnych (ścieki zawierają do $0,3 \text{ g/dm}^3$ związków taninowych),

- gorzelnie i drożdżownie (przede wszystkim oparte na przeróbce melasy),
- browary, cukrownie i zakłady przemysłu spożywczego.

2.8 Substancje humusowe występujące w środowisku wodnym.

Substancje humusowe, głównie kwasy huminowe i fulwowe przedostają się do wód w drodze ekstrakcji z torfu lub gleb bogatych w humus. Mogą się one również pojawić w wyniku rozkładu na drodze biochemicznej pewnych związków chemicznych takich jak ligniny, fenole wielowodorotlenowe oraz niektóre białka.

Ważnym źródłem materii organicznej są wypłukiwane z roślin garbniki a także plankton wodny. Grupę garbników tworzą związki wielkocząsteczkowe o strukturze aromatycznej, ciężarze od tysiąca do kilku tysięcy i różnej rozpuszczalności w wodzie. Ich właściwości, barwa, utleniałość i ChZT zależą od rośliny, z której pochodzą.

Z kolei plankton wodny dostarcza do wód powierzchniowych w okresie od wiosny do jesieni duże ilości materii organicznej, która w natlenionych wodach przekształca się w tzw. „humus planktonowy”.

Wg badań Biłozora [26] w wodach powierzchniowych dominują głównie kwasy fulwowe, a w podziemnych mioceńskich kwasy huminowe (tab.5).

Tabela 5 . Zawartość kwasów humusowych (g/m³) w wodach naturalnych na terenie Polski. [26]

Rodzaj wody	Kwasy fulwowe	Kwasy huminowe i hymatomelanowe	Kwasy humusowe
Woda rzeczna	2,7-4,3	0,2-1,4	3,9-4,9
Woda powierzchni.- zbiornik	3,7-4,1	0-0,3	3,7-4,4
Woda powierzchni. – torfowisko	38,5	19,5	58,0
Woda podziemna – miocen	1,0-9,5	15,0-252,0	16,0-255,0
Woda podziemna – infiltracyjna	2,2	0,5	2,7
Woda podziemna	2,1-2,5	0-0,4	2,1-3,0

Z tabeli 5 wynika, iż zawartość kwasów fulwowych w stosunku do ogólnej ilości substancji humusowych przedstawia się następująco:

- wody powierzchniowe 65,9 – 100 %,
- wody podziemne infiltracyjne 81,5-84 %
- wody podziemne mioceńskie 1,2 – 6,3 %
- powierzchniowe odcieki z torfowiska 66,4%

W badaniach tych stwierdzono również, że dla wód o dużym udziale kwasów fulwowych (powyżej 80%) stosunek barwy do ChZT waha się w przedziale od 0,75 do 2,11. Natomiast dla wody o zawartości kwasów fulwowych (w ogólnej ilości substancji humusowych) poniżej 9,7% stosunek barwy do ChZT mieści się w przedziale od 3,5 do 9,5.

Porównując poszczególne frakcje substancji humusowych pochodzących z gleb oraz wód widać, że wyekstrahowane z wód wykazują niższy stopień aromatyczności i zawierają mniejsze ilości węgla, azotu i fenolowych grup funkcyjnych (OH⁻), większą zaś zawartość tlenu i grup karboksylowych [27,28]. Różnice te mają jednak

niewielkie znaczenie i wyniki badań substancji humusowych wyekstrahowane z gleb i torfów można odnosić do związków humusowych zawartych w wodach.

2.9 Kompleksy humusów z minerałami w wodach naturalnych.

Połączenia substancji humusowych z cząstkami minerałów mają duże znaczenie dla określania postaci substancji humusowych i ich skutecznego usuwania z wód.

Substancje humusowe występujące w wodach posiadają ujemny ładunek podobnie jak cząstki minerałów.

Substancje humusowe obecne w wodzie zawierającej cząstki mineralne działają jak koloidy ochronne. Biorąc pod uwagę rozmiary cząstek humusów i cząstek mineralnych, występuje tu rodzaj działania ochronnego, który można określić ochroną przez otaczanie. Cząstki chronione pozostają w tym przypadku tak oddalone od siebie, że nawet utrata ładunku wskutek dodania elektrolitu nie powoduje koagulacji.

Wiązania łączące minerał z substancją humusową mogą być dwójakiego rodzaju [13]:

- 1) za pomocą mostka kationowego, tj. przez wiązanie anionu organicznego przez wymienny kation minerału. Odpowiednia grupa anionowa (np. $-\text{COOH}$) usuwa tu cząsteczkę wody z płaszcza hydratacyjnego kationu. Ładunek tej grupy zobojętniany jest ładunkiem kationu.
- 2) za pomocą tzw. mostka wodorowego. Występują tu siły adsorpcji, które tworzą się między anionami organicznymi w miejscach pozbawionych ładunku elektrycznego, a odpowiednio dopasowaną przestrzennie powierzchnią cząstki minerału. Siły te mają naturę wiązań wodorowych, w których biorą udział cząsteczki wody z powłoki koordynacyjnej kationów. Wiązania te tworzą się również za pośrednictwem wymiennego kationu.

Innymi rodzajami wiązań mineralno – organicznych są:

- 3) adsorpcja anionów; przy $\text{pH} < 8,0$ wodorotlenki metali ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) mają centra o dodatnim znaku i mogą przyciągać aniony organiczne, ten rodzaj adsorpcja jest odwracalny (poprzez wpływ jonów Cl^- , NO_3^-),
- 4) wymiana ligandów – polega na penetracji anionu do powłoki koordynacyjnej atomu Al lub Fe. Proces jest najskuteczniejszy przy pH zbliżonym do pK humusów. Tego typu połączenia nie ulegają rozerwaniu pod wpływem elektrolitów,
- 5) dyfuzja substancji humusowych do struktur minerałów ilastych.

Wiązania (1,2) występują głównie w przypadku materiału ilastego typu montmorylonitu. W środowisku kwaśnym (przy $\text{pH} \leq 4,0$) ok. 50% kwasów fulwowych, posiadających wtedy ładunek dodatni lub obojętny, adsorbują się na powierzchni montmorylonitu, pozostałe zaś wiążą się w przestrzeniach międzypakietowych.

Wg Greenlanda [13] nie występują w układach wodnych humusowo – mineralne wiązania spowodowane działaniem sił van der Waalsa, gdyż stabilność takiego

układu adsorpcyjnego miałyby miejsce dopiero po całkowitym usunięciu z niego cząsteczek wody.

O'Melia [29] sugeruje, że adsorpcja posiadających ładunek materii organicznej w tym substancji humusowych, na cząstkach minerałów wpływa na stabilizację koloidów przez wspólne elektrostatyczne i przestrzenne interakcje, które oddzielnie są trudne do oszacowania.

2.10 Wpływ odczynu wód na właściwości substancji humusowych.

Obniżanie pH roztworu zawierającego substancje humusowe powoduje zmniejszenie ich stopnia dysocjacji i obniżenie potencjału ζ układu koloidowego.

Przy niskich wartościach pH kwasy huminowe i fulwowe mają tendencję do agregacji, tworzenia podłużnych oraz powijanych włókien.

Wzrost pH stabilizuje układ koloidowy, zwiększa stopień dysocjacji grup funkcyjnych i pogłębia barwę wody, ale zmniejsza utlenialność.

Schnitzer i Kodama [30] określili, że przy wartościach pH=4,0 cząstki substancji humusowych są obojętne. W niższych wartościach odczynu mogą posiadać ładunek dodatni, a przy wyższych od 4,0 ładunek ujemny.

Dysocjacja jonów wodorowych z grup funkcyjnych ma wpływ na kolor wody.

Badania przeprowadzone na wyizolowanych SH z torfu, czarnoziem, wody odrzańskie pokazują, że zależność pomiędzy stężeniem SH a barwą i utlenialnością pozostają przy stałym pH w liniowych korelacjach [31].

2.11 Interakcje pomiędzy substancjami humusowymi a metalami.

Cząstki humusowe mogą oddziaływać w różny sposób z jonami, tlenkami i wodorotlenkami metali.

W wodach naturalnych jony metali są w całości skoordynowane przez cząsteczki wody. Dlatego kombinacja jonów metali z donorami organicznych grup ligandów, i innych ligandów, wymaga, dla skutecznego przyłączenia koordynacyjnego jonu metalu, wyparcia jednej lub więcej cząstek wody, zależnie od liczby grup donorów ligandów.

Kwasy huminowe i fulwowe posiadają zdolność tworzenia trwałych kompleksów z jonami metali, tlenkami metali, wodorotlenkami i minerałami. Interakcje pomiędzy substancjami humusowymi i jonami metali można opisać reakcjami wymiany jonowej, adsorpcji powierzchniowej, chelatowania, koagulacji i peptyzacji.

W reakcjach przyłączania metali biorą udział głównie grupy karboksylowe $-\text{COOH}$ oraz hydroksylowe (fenolowe) $-\text{OH}$. Jak już wcześniej wspomniano grupy karboksylowe reagują w niższych przedziałach odczynu, grupy hydroksylowe w obojętnych i alkalicznych zakresach pH.

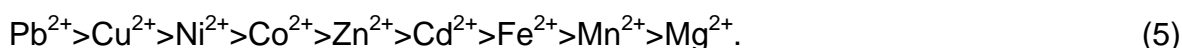
Substancje humusowe obecne w wodach posiadają dużą pojemność wymienną. Stężenie soli w roztworze może mieć wpływ na zdolność przyłączania metali przez humusy, przy wysokim stopniu zasolenia proces ten może być utrudniany,

co występuje w wodach morskich. Jednak zjawisko tego typu nie jest jednakowe dla wszystkich kationów metali.

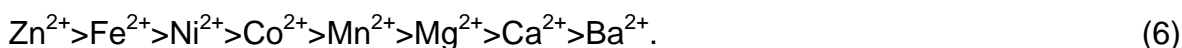
W przypadkach interakcji SH z niektórymi metalami jak m.in. Fe, Al., Mn, Zn, Cu stwierdzono istnienie różnego typu kompleksów. Część to tzw. kompleksy „wewnątrzhumusowe” o stosunkowo dużej sile wiązania, a pozostałe wiążą metale znacznie słabiej [32].

W kwasach fulwowych istnieją grupy karboksylowe o różnych własnościach kwasowych i różnym powinowactwie do jonów metali. Posiadają one większą zdolność kompleksowania metali od kwasów huminowych.

Irving-Williams (1948) opracował szereg trwałości kompleksów różnych metali z SH, w którym metale uszeregowane są następująco:



Van Dijk (1971) stworzył podobny szereg dla kompleksów metal - kwas humusowy przy odczynie pH=5:



Stałe trwałości kompleksów kwasów fulwowych z metalami badali również Schnitzer i Hansen [17]. Przedstawili oni stałe trwałości kompleksów, z których wynika że jon Fe^{3+} tworzy najbardziej stabilne kompleksy z kwasami fulwowymi (tab.6).

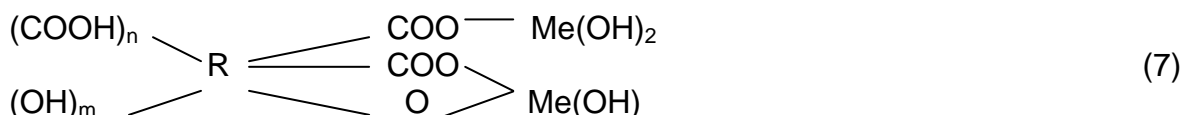
Tabela 6. Stałe trwałości ($\log K$) kompleksów metal – kwas fulwowy [17].

Metal	PH 3,0		PH 5,0	
	CV	IE	CV	IE
Cu^{2+}	3,3	3,3	4,0	4,0
Ni^{2+}	3,1	3,2	4,2	4,2
Co^{2+}	2,9	2,8	4,2	4,1
Pb^{2+}	2,6	2,7	4,1	4,0
Ca^{2+}	2,6	2,7	3,4	3,3
Zn^{2+}	2,4	2,2	3,7	3,6
Mn^{2+}	2,1	2,2	3,7	3,7
Mg^{2+}	1,9	1,9	2,2	2,1
Fe^{3+}	6,1 (pH1,7)	-	-	-
Al^{3+}	3,7 (pH=2,35)	3,7 (pH=2,35)	-	-

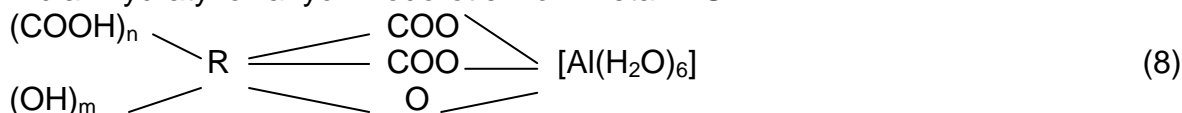
Wyniki w tabeli 6 obliczono metodami wariacji ciągłej (ang. continuous variations, CV) oraz równowagowej wymiany jonowej (IE).

Lewaszkiewicz [33] zaproponował następujące typy wiązań:

- dla wodorotlenków metali (wodorotlenków żelaza i glinu) z substancjami humusowymi



- dla zhydratyzowanych wodorotlenków metali z SH:



Lewaszkiewicz [33] wykazał, że połączenia substancji humusowych z wodorotlenkiem glinu są bardziej trwałe niż z wodorotlenkiem żelaza.

Schmitt i inni (1996) stwierdzili, iż jony miedzi i żelaza przyłączane są do substancji humusowych w różne miejsca aktywne. Badając flokulację substancji humusowych podczas miareczkowania roztworów jonami żelaza (III) oraz miedzi (II) stwierdzili występowanie zjawiska flokulacji ze wzrostem stężenia jonów metali w roztworze. Co było następstwem wiązania ich przez grupy karboksylowe i fenolowe humusów i zmniejszeniem się sił odpychania między cząstkami humusowymi. Miareczkowanie jonami miedzi wykazało zmiany we właściwościach elektroforetycznych w niskich stężeniach metalu przed flokulacją, podczas gdy dodawanie jonów żelaza wykazało powstawanie flokulacji w szerokim zakresie miareczkowania bez wykazania znaczących zmian w zakresach średniej elektroforetycznej ruchliwości substancji humusowych.

Substancje humusowe tworzą ponadto kompleksy z metalami ciężkimi. Z badań przeprowadzonych przez M. Świdorską – Bróz [34] nad wpływem humusów na usuwanie metali ciężkich z wód wynika, że przy wartościach $\text{pH} < 8,0$ kompleksy związków humusowych z ołowiem i miedzią zwiększały stopień ich usuwania. W zakresach alkalicznych uwidoczniła się stabilizacja humusów i proces usuwania zanieczyszczeń został w pewnym zakresie zahamowany. Natomiast obecność humusów nie miała praktycznego znaczenia na usuwanie niklu i cynku, ponieważ nie następowało ich wiązanie.

Ładunek (netto) cząstek humusowych, zależny jest od ilości miejsc aktywnych, tj. zdolnych do przyłączeń protonów i jonów metali. Ma on duże znaczenie ze względu na duży wpływ na rozpuszczalność oraz aktywność powierzchniową cząstki.

Jednym z najpopularniejszych modeli opisujących interakcje substancji humusowych z kationami metali jest model V Tippinga [35]. Model oszacowuje efektywny udział ładunku jonowego w kompensacji ładunku substancji humusowych. Powyższy model ma zastosowanie do opisywania kompleksowania glinu przez substancje humusowe, przyłączania protonów i kationów metali, obliczania ładunku humusu oraz przyłączania innych metali. Model ten zakłada skończoną ilość miejsc adsorpcyjnych. Cztery typy miejsc związane są z grupami karboksylowymi, a stałej dysocjacji pK_A i cztery typy z grupami fenolowymi o stałej dysocjacji pK_B . Zakłada się, że jon może oddziaływać z każdym z miejsc z osobna lub z dwoma, ale nie w każdej kombinacji. Schemat modelu przedstawiony na rys. 1.8.

Cząstka SH modelu V składa się z trzech warstw:

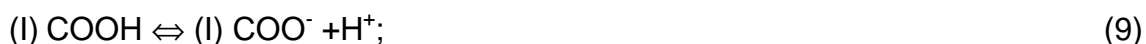
1. cząstka humusu (**H**), grupy funkcyjne zdolne są do kompleksowania protonów i jonów metali,
2. część dyfuzyjna warstwy podwójnej (**D**),
3. roztwór właściwy (**S**).

	H	D	S
(I)-COOH			
(II)-COOH			
(I)-COO ⁻		H ⁺	H ⁺
(II)-COO ⁻			
WAH			
(I)-COO } Al ³⁺ , AlOH		Al ³⁺	Al ³⁺
(II)-COO } Al ³⁺ , AlOH		AlOH ²⁺	AlOH ²⁺
(I)-COO } Al ³⁺ , AlOH		Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₂ ⁺
WA } Al ³⁺ , AlOH			
(II)-COO } Al ³⁺ , AlOH			
WA } Al ³⁺ , AlOH			
(I)-COO } Ca		Ca ²⁺	Ca ²⁺
(II)-COO } Ca			
(I)-COO } Ca		Na ⁺	Na ⁺
WA } Ca			
(II)-COO } Ca			x ⁻
WA } Ca			

Rys. 1.8 . Budowa cząstki humusowej. [35]

W modelu określono, że w reakcjach kompleksowania istotne są grupy karboksylowe (dwa typy I i II) i słabo kwasowe (WA), w których dominują grupy fenolowe OH. Grupy słabo kwasowe są zdolne do wymiany protonów przy pH<7 tylko w drodze wymiany na jony metali. Zakres reakcji kompleksowania jest determinowany przez kombinację stałej wewnętrznej równowagi i modyfikowalnej wartości e^{2wzZ} , w której 'z' jest ładunkiem kationu, 'Z' ładunkiem cząsteczki humusu, 'w' współczynnikiem oddziaływań elektrostatycznych. To wyrażenie stanowi opis elektrostatycznych oddziaływań pomiędzy cząstką humusu a innymi jonami. [35]

Dysocjacja protonu z grupy typu (I) (-COOH) opisana jest w tym modelu następującym wyrażeniem:



$$K_1(Z) = \frac{[(I)\text{COO}^-]\{\text{H}^+\}}{[(I)\text{COOH}]} = K_1 e^{2wzZ} \quad (10)$$

gdzie nawiasy kwadratowe [] oznaczają stężenie, a klamrowe { } aktywność w czystym roztworze (warstwa S). Efektywna, zależna od ładunku, stała równowagi została opisana jako $K_1(Z)$, a wewnętrzna stała równowagi jako K_1 . Z – ładunek cząstki humusu, z – ładunek kationu.

Stężenie jonów w warstwie dyfuzyjnej jest opisane równaniem Donnana:

$$\frac{[H^+]_D}{[H^+]_S} = \frac{[M^+]_D}{[M^+]_S} = \left(\frac{[M^{2+}]_D}{[M^{2+}]_S} \right)^{1/2} = \left(\frac{[M^{3+}]_D}{[M^{3+}]_S} \right)^{1/3} \quad (11)$$

gdzie: M – jony metali lub dodatnio naładowane kompleksy typu AlF^{2+} .

Wynika stąd, że o obecności i stężeniu kationów w warstwie dyfuzyjnej koloidu humusowego decyduje jego stężenie w roztworze.

Równie popularnym modelem opisującym interakcje substancji humusowych z jonami metali jest model nieidealnej adsorpcji konkurencyjnej de Wita. Model ten

w przeciwieństwie do poprzedniego zakłada nieskończoną ilość miejsc adsorpcji charakteryzowanych przez nieskończoną liczbę stałych wiązania.[24]

2.12 Oddziaływanie substancji humusowych z zanieczyszczeniami organicznymi.

Substancje humusowe mogą tworzyć połączenia ze związkami organicznymi, zawartymi w glebach lub obecnymi w wodach.

Substancje humusowe łącząc się z pestycydami tworzą rozpuszczalne połączenia w środowisku wodnym, co prowadzi do wzrostu ich stężenia w wodach. Proces ten zależy od temperatury oraz odczynu wód i wzrasta ze wzrostem tych parametrów.

Procesy wiązania związków organicznych przez materię humusową nie są do końca poznane, ale ważną rolę mogą odgrywać wiązania wodorowe, wymiana jonowa, adsorpcja, wymiana ligandów i chemisorpcja.

Substancje humusowe mogą łączyć się (adsorbować) również z prostymi związkami stosowanymi w rolnictwie typu sole amonowe lub mocznik. Powstają wtedy połączenia, które mogą ulegać polimeryzacji i zmieniać własności substancji humusowych.

Substancje humusowe mogą również przyłączać do siebie związki fosforu. Dzieje się tak najczęściej poprzez skompleksowane z SH jony Fe^{3+} , Al^{3+} czy Mn^{2+} . Takie połączenia dają możliwość przyłączania związków fosforu poprzez resztę kwasu fosforowego PO_4^{3-} lub inne fragmenty fosforoorganiczne. Przyłączony w ten sposób fosfor może być częściowo zużywany przez florę obecną w wodzie [36].

Uwalnianie fosforu z połączeń z humusami może następować na drodze hydrolizy w obecności słabych zasad lub poprzez reakcje fotochemiczne, polegające na redukcji pod wpływem promieniowania słonecznego jonów Fe^{3+} i uwalnianie reszt kwasowych PO_4^{3-} [37].

2.13 Domieszki powodujące mętność wody.

Wśród koloidów powodujących mętność dominują hydrofobowe (cząstki zawiesin nieorganicznych i bezwodne tlenki metali), a powodujących barwę – hydrofilowe (cząstki organiczne, mikroflora żywa i obumarłe szczątki oraz uwodnione tlenki metali). Naturalne składniki koloidów hydrofobowych to glinokrzemiany, cząstki krzemionki koloidalnej, iłów, oraz koloidalne formy niektórych związków wytrącających się w środowisku wodnym jak np. $CaCO_3$.

2.14 Wpływ substancji humusowych na jakość wód.

Substancje humusowe w „czystej” postaci nie stanowią zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Normy jakości wód dla potrzeb bytowo – gospodarczych nie określają ich maksymalnych stężeń. Jedynie określona jest dopuszczalna barwa wody, która wynosi 15 oraz zalecana utlenialność, wynosząca $5gO_2/m^3$.

Niemniej występowanie tych substancji może mieć wpływ na zwiększoną ilość innych związków niepożądanych w wodach.

Obecność substancji humusowych w wodach naturalnych ma wpływ na następujące jej parametry:

- 1) barwa wody,
- 2) pogorszenie smaku i zapachu wody,
- 3) możliwość wtórnego rozwoju bakterii w wodach wodociągowych,
- 4) zwiększoną korozyjność wód,
- 5) zakłócenia w procesach demineralizacji w instalacjach jonitowych i na membranach jonowymiennych (zagniwanie),
- 6) prekursor THM-ów,
- 7) prekursor innych halogenoorganicznych związków (ang. DBP)
- 8) tworzenie szkodliwych połączeń z metalami ciężkimi, pestycydami i innymi szkodliwymi związkami pochodzenia organicznego, mikrozanieczyszczeń oraz wpływ na ich transport w środowisku wodnym,
- 9) zwiększoną zdolność wody do pienienia.

Należy więc procesy uzdatniania wód projektować tak, aby osiągnąć wysoką skuteczność usuwania tych substancji z wód przeznaczonych do użytku bytowo – gospodarczego.

3. Koagulacja substancji humusowych zawartych w wodach naturalnych

Koagulacja jest procesem oczyszczania wód polegającym na zmniejszaniu stopnia dyspersji fazy rozproszonej układu koloidalnego. Zachodzące zjawiska łączenia się pojedynczych cząstek w większe skupiska powodują, że pod wpływem sił ciężkości usuwane są one podczas sedymentacji. Proces ten stosuje się w przypadkach wód zawierających koloidy i zawiesiny trudno opadające, a głównie do wód powierzchniowych, rzadziej do podziemnych i infiltracyjnych [31].

Coraz częściej ze ściekami trafiają do wód koloidy tzw. obce, najczęściej hydrofilowe jak skrobia, białka, celuloza, barwniki organiczne, itp. Powodują one stabilizację naturalnych koloidów i utrudniają przez to ich destabilizację.

Właściwie przebiegająca koagulacja zapewnia nie tylko duży stopień usuwania koloidów i zawiesin trudno opadających, ale również zasocjowanych z nimi zanieczyszczeń, w tym również mikrozanieczyszczeń. A więc efektem skutecznej koagulacji jest zmniejszenie mętności, barwy, wskaźników zanieczyszczeń, głównie występujących w oczyszczanej wodzie w postaci form rozpuszczalnych lub asocjatów z cząstkami stałymi.

W wypadku metali tworzących połączenia z ligandami organicznymi stopień usuwania tych metali jest wprost proporcjonalny do skuteczności zmniejszania zawartości ligandów, gdyż zanieczyszczenia te są usuwane łącznie. Najlepsze efekty uzyskuje się przy wartościach pH optymalnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych, a zwykle są one $\leq 6,0$.

Koagulacja jest skomplikowanym procesem. Jej przebieg oraz skuteczność są uzależnione od wielu parametrów, m. in. od składu chemicznego wody, rodzaju i stężeń zanieczyszczeń, odczynu, temperatury, potencjału zeta, rodzaju i dawki koagulantu, czasu mieszania szybkiego i wolnego, stosowanych środków wspomagających proces, tzw. flokulantów. Często optymalne warunki procesu znajdują się w wąskim przedziale zakresu wartości temperatury, odczynu, dawki koagulantu.

Opracowując technologię procesu koagulacji należy dobierać środki i parametry tak aby dążyć do jak największego zwiększenia zakresu tych czynników, przy których osiąga się pożądane efekty.

3.1 Mechanizm i kinetyka procesu koagulacji.

Koagulację można prowadzić w następujący sposób przez [31]:

- dodanie koloidu o znaku przeciwnym do znaku koloidów obecnych w oczyszczanej wodzie,
- dodatnie elektrolitu zmniejszającego potencjał ζ cząstek
- działanie promieni β i γ ,
- podwyższanie temperatury wody,
- działania mechaniczne, np. wytrząsanie,

- dehydratację spowodowaną środkami odwadniającymi,
- wymrażanie,
- działanie prądu elektrycznego.

Zastosowanie na skalę przemysłową znalazły jedynie dwa pierwsze sposoby, które wymagają dodawania do oczyszczanej wody koloidów lub elektrolitów. Rolę koloidów o przeciwnym znaku do występujących w wodach oraz elektrolitów odgrywiają koagulanty.

Koagulacja substancjami, których produkty hydrolizy powodują koagulację elektrolitem oraz koagulację koloidem o znaku przeciwnym, zachodzi w dwóch fazach:

- w pierwszej, bezpośrednio po dodaniu koagulantu, przebiegają procesy fizyko - chemiczne prowadzące do destabilizacji cząstek koloidalnych,
- w drugiej, zwanej flokulacją, w wyniku transportu i zderzeń cząstek zdestabilizowanych powstają kłaczkę, które mogą być skutecznie usuwane z wody.

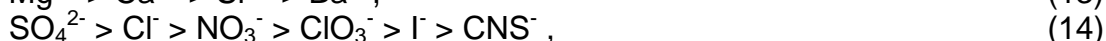
Koagulację elektrolitem można wywołać również dawkując do oczyszczanej wody mocne kwasy lub zasady, co jednak nie znalazło powszechnego zastosowania w technologii oczyszczania wody.

Na działanie elektrolitów szczególnie wrażliwe są koloidy hydrofobowe. Wprowadzając do roztworu cząstki elektrolitu o znaku przeciwnym do cząstek koloidów następuje zobojętnianie ich, i zanikanie sił odpychania, tj. sił stabilizujących koloidy. Prowadzi to do łączenia się cząstek w większe skupiska i ich sedymentacja pod wpływem sił ciężkości.

Najmniejsze stężenie elektrolitu, które jest niezbędne do całkowitego skoagulowania zolu jest miarą jego trwałości i nazywa się wartością koagulacyjną. Zależy ona od wartościowości jonów powodujących koagulację. Zgodnie z regułą Schulza – Hardy'ego w miarę wzrostu wartościowości tych jonów zmniejsza się ich ilość wymagana do spowodowania koagulacji.

Proces koagulacji koloidów hydrofilowych jest trudniejszy ponieważ wymagane są większe ilości elektrolitów do usunięcia trwałych powłok hydratacyjnych. Zachodzi tu więc zjawisko odwadniania koloidów przez sole koagulantu. Wysalanie stanowi więc jeden z procesów koagulacji koloidów hydrofilowych.

Zdolność do wysalania zależy od typu jonu, i anionu soli i ich promieni jonowych. Hofmeister badając koagulację białek ułożył kationy i aniony w odpowiednie szeregi, tzw. szeregi Hofmeistera lub liotropowe, które przedstawiają się następująco[4]:



Do przeprowadzania tego procesu nadają się szczególnie łatwo rozpuszczalne sole, których jony ulegają wysokiej hydratacji jak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , Na_2SO_4 .

Koagulacja koloidów hydrofobowych przebiega w jednym kierunku, a jej skutki są nieodwracalne. W przypadku zaś koloidów hydrofilowych można przeprowadzić proces odwrotny (peptyzację) poprzez zmieszanie z ośrodkiem rozpraszającym.

Destabilizację koloidów powodują jony i produkty hydrolizy koagulantów. Powstające w wyniku hydrolizy koloidalne wodorotlenki destabilizują koloidy obecne w oczyszczanej wodzie sorbując się na ich powierzchni. Destabilizująca rola jonów koagulantów polega na neutralizowaniu ładunku elektrycznego i zagęszczaniu warstwy podwójnej usuwanych koloidów.

Proces ten może przebiegać w sposób ciągły, lub poprzez nieciągłe procesy łączenia cząstek koloidalnych w zolu.

Kinetyka procesu koagulacji

W teorii klasycznej koagulacji, zgodnie z regułą Schulza – Hardy’ego, skuteczność destabilizującą jonu wiąże się z wielkością jego ładunku.

Łączenie poszczególnych cząstek w większe agregaty wypadające z roztworu jest efektem wspólnego działania odpychających sił wywołanych obecnością ładunków elektrycznych i sił dyspersji van der Waalsa.

Ciągłe zmniejszanie stopnia dyspersji nazywane jest krystalizacją wtórną i wiąże się z większą rozpuszczalnością mniejszych cząstek. Przyczynia się to wzrostu większych cząstek znajdujących się w układzie. Proces ten opisuje równanie termodynamiczne Oswald’a [38]:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{D_2}{D_1} = \frac{2\delta'}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (15)$$

R, - stała gazowa,

T – temperatura,

r_1, r_2 – promienie cząstek „1” i „2”,

D_1, D_2 – rozpuszczalność cząstek o promieniu „1” i „2” ,

ρ – gęstość roztworu,

δ' – napięcie powierzchniowe ciała stałego (cząstek).

Równanie to przyjmuje wartości dodatnie, kiedy $r_1 < r_2$, a cząstki mniejsze mają większą rozpuszczalność niż cząstki większe.

Nieciągłe zmniejszanie stopnia dyspersji roztworu koloidalnego zachodzi na drodze łączenia się pojedynczych cząstek w większe agregaty. Proces ten przechodzi przez dwie fazy:

- koagulację skrytą – w czasie, której procesowi koagulacji nie towarzyszą widoczne zmiany (barwy, mętności, itp.)
- koagulację jawną - w czasie której postępujące zmniejszanie dyspersji można stwierdzić wizualnie.

Kowal i Sozański [39] zestawili liczbowe wartości energii przyciągania i odpychania dla cząstek koloidalnych. Z zestawienia tego wynika, że przy potencjale powierzchniowym od 0 do $-12,8$ mV nie występuje zjawisko odpychania cząstek i zachodzi koagulacja szybka.

Ilości elektrolitów powinny być tak dobrane, aby nie doprowadzić do adsorpcji nadmiaru jonów o przeciwnym znaku. Sytuacja taka spowodować może, że powstaną ponownie siły odpychania między cząsteczkami koloidu i żel przejdzie ponownie w zol.

Koagulacja zaczyna się gdy potencjał elektrokinetyczny cząstek koloidów jest mniejszy od wymaganego progu. Dla większości koloidów za próg przyjmuje się wartość potencjału zeta $\pm 30\text{mV}$, od którego rozpoczyna się koagulacja powolna, tj. taka przy której tylko część zderzeń jest skuteczna.

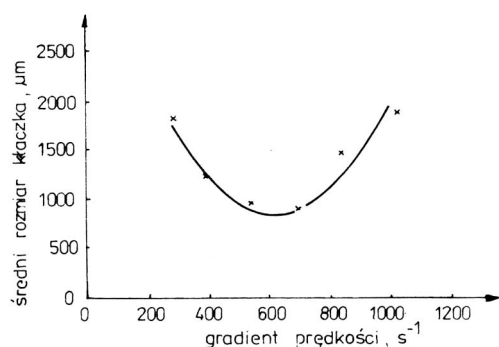
Zwiększanie stężenia elektrolitu w roztworze zwiększa szybkość koagulacji. Po osiągnięciu wartości potencjału zeta $\zeta=0\text{mV}$ następuje rozpoczęcie koagulacji szybkiej. Dalszemu wzrostowi stężenia elektrolitu nie towarzyszy już zmiana szybkości destabilizacji cząstek. W koagulacji szybkiej efektem każdego zbliżenia cząstek na odległość mniejszą od strefy przyciągania jest agregacja.

Przy odpowiedniej liczbie cząstek w jednostce objętości do przeniesienia cząstek na odpowiednią odległość wystarczą procesy dyfuzji cieplnej (ruchy Browna), a koagulacja wywołana tymi procesami określana jest wg Wiegnera mianem koagulacji perykinetycznej. Jeśli koagulacja zachodzi pod wpływem działania siły w określonym kierunku (np. mieszania), jest to koagulacja ortokinetyczna. W procesach uzdatniania wody odgrywa ona zasadniczą rolę, ponieważ w przeciwieństwie do koagulacji perykinetycznej może być sterowana przez projektanta.

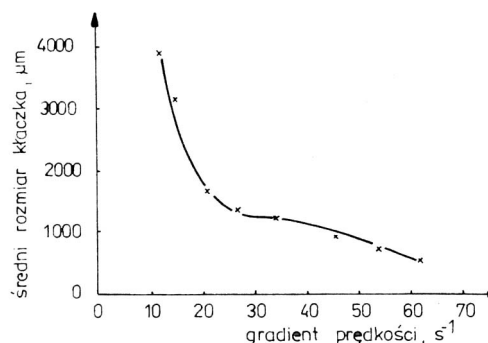
Dla układów monodispersyjnych szybkiej koagulacji perykinetycznej (każde zderzenie jest skuteczne) prawdopodobieństwo, że cząstka na swej drodze napotka inną jest tym większe, im większe jest przesunięcie w wyniku ruchów Browna w jednostce czasu i im większy jest promień przyciągania cząstek o tych samych promieniach.

Gradient prędkości wolnego i szybkiego mieszania winien być tak dobrany, by zapewniał kolizje cząstek indukowane ruchami hydrodynamicznymi, lecz jednocześnie by siły ścinające wywołane tymi ruchami nie powodowały rozpadu powstałych agregatów (rys. 1.9, 1.10) [40].

Jako optymalne dla wolnego mieszania przyjmuje się wartości gradientu (G) od 25 s^{-1} do 65 s^{-1} . Mniejsze z wartości gradientu intensywności wolnego mieszania stosuje się przy stosowaniu koagulantów glinowych, a wyższe przy stosowaniu koagulantów żelazowych oraz po dawkowaniu polielektrolitów. Gradient wolnego mieszania powinien zapewniać agregację kłaczków oraz zapobiegać ich sedymentacji.

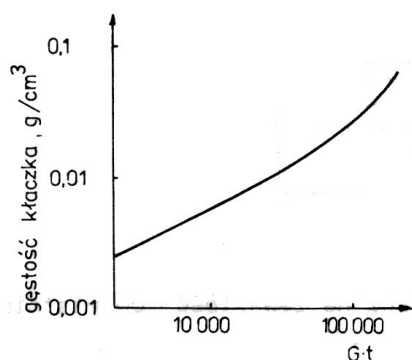


Rys.1.9. Wpływ gradientu szybkiego mieszania na rozmiar kłaczków [40].

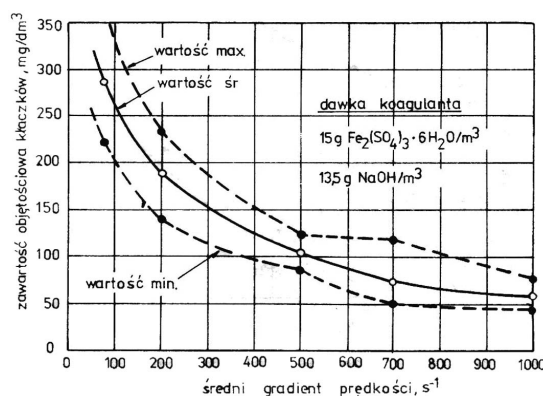


Rys.1.10. Wpływ gradientu wolnego mieszania na rozmiar kłaczków [40].

Ważnym kryterium flokulacji, związanym z gradientem prędkości jest liczba Campa, tj. iloczyn gradientu prędkości i czasu flokulacji (rys.1.11). Przy określaniu skuteczności procesu flokulacji nie należy brać jedynie liczby Campa jako jednoznacznego kryterium, ponieważ przy zbyt krótkich czasach flokulacji nie nastąpi powstanie kłaczków, a z kolei przy zbyt intensywnym mieszaniu dominować będzie ich rozbijanie nad agregacją.



Rys.1.11. Gęstość kłaczków w zależności od liczby Campa [40].



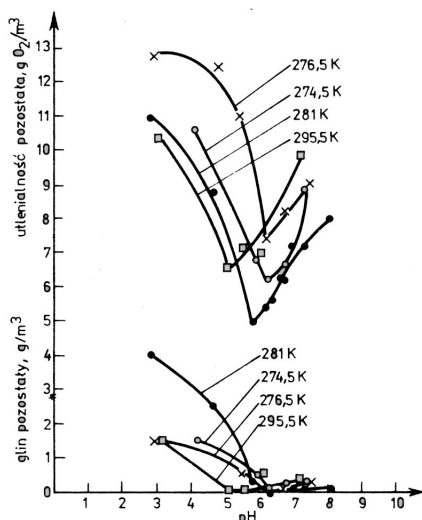
Rys.1.12. Zawartość objętościowa kłaczków w funkcji gradientu prędkości [40].

Zawartość objętościowa kłaczków maleje wraz ze wzrostem gradientu prędkości (rys.1.12) [40].

3.2 Wpływ temperatury wód na przebieg procesu koagulacji.

Temperatura uzdatnianej wody ma istotne znaczenie na maksymalizowanie efektów usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesach koagulacji. Camp stwierdził, że niskie temperatury hamują proces hydrolizy, co skutkuje obniżeniem sprawności procesu koagulacji – flokulacji [40]. Przyczyny takich niekorzystnych zjawisk są mało poznane, jednak wiąże się je ze zmianą składu fizyczno – chemicznego wody. Najlepsze efekty koagulacji objętościowej uzyskano przy temperaturach bliskich pokojowych $T=22,5^{\circ}\text{C}$. Obniżenie temperatury powoduje spadek wydajności procesu. W przypadku stosowania koagulantu glinowego można dla każdej z temperatur wyznaczyć optymalne warunki prowadzenia procesu.

Niekorzystny wpływ temperatury oczyszczanej wody, podczas koagulacji objętościowej można zmniejszyć poprzez korektę odczynu (rys.1.13). Daje to możliwości optymalizowania procesu w skali technicznej. [40]



Rys.1.13 . Wpływ temperatury i odczynu wody na zmniejszenie utlenialności w procesie koagulacji siarczanem glinu [40].

Dla procesów koagulacji kontaktowej i powierzchniowej temperatura ma również niekorzystny wpływ, jednak nie tak wielki jak dla koagulacji objętościowej.

3.3 Wpływ odczynu wód na przebieg procesu koagulacji.

Ustalenie odpowiedniego odczynu prowadzenia procesu koagulacji ma istotny wpływ na jego skuteczność i wielkość zużywanych dawek koagulantu. Korekta odczynu do optymalnych wartości wpływa korzystnie na przebieg procesu w skali technicznej niwelując, jak wcześniej wspomniano, niekorzystny wpływ niskich temperatur. Stężenie jonów wodorowych w wodzie ma wpływ na rodzaj i ładunek produktów hydrolizy koagulantów, a tym samym na ich skuteczność destabilizacji układów koloidowych, oraz na znak i ładunek zanieczyszczeń organicznych, czyli ich stabilność.

Dla odczynu wody poniżej $\text{pH} < 6,0$ zachodzi dysocjacja protonów z grup karboksylowych substancji humusowych, a produkty hydrolizy koagulantów posiadają ładunki dodatnie. Stwarza więc to korzystne możliwości prowadzenia skutecznej koagulacji na drodze oddziaływań elektrostatycznych z maksymalnymi efektami destabilizacji cząstek koloidalnych oraz istnieją stechiometryczne zależności pomiędzy stężeniem koloidów organicznych, a ilością kationów i produktów hydrolizy koagulantów.

Wraz ze wzrostem pH wzrasta znaczenie procesów sorpcji substancji humusowych na wodorotlenkach żelaza i glinu. Dla odczynów powyżej $\text{pH} > 6,25$ (lub 7,0) adsorpcja decyduje głównie o usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, rośnie też podatność na koagulację koloidów o zwiększającej się masie cząsteczkowej (kwasy huminowe).

W zakresie pH pomiędzy 6,0 a 8,0 stężenie glinu pozostałego po koagulacji jest zbliżone. W pozostałym zakresie pH jest gwałtownie rośnie. W przypadku stosowania

koagulantów żelazowych, stężenie żelaza pozostałego maleje ze wzrostem pH. Stosowanie koagulantu żelazowego wykazuje większą skuteczność od glinowego przy odczynie wód wyższym niż $\text{pH} > 8,0$ [31].

Badania koagulacji wód z rzeki Odry oraz modelowego, przeprowadzone przez M. Świdorską – Bróź [41] wykazały istnienie trzech regionów usuwania kwasów humusowych:

I region obejmował zakres pH 2 – 5, który charakteryzował się strącaniem kwasów huminowych i hymatomelanowych,

II region przy odczynie w zakresie pH 5 – 9 charakteryzował się niską skutecznością koagulacji, poprzez pozostawianie substancji humusowych w formach koloidów rozpuszczonych, drobno zdyspergowanych cząstek, które trudno sedymentowały,

III region (przy $\text{pH} > 9,0$) charakteryzował się wysoką skutecznością procesu, zwłaszcza w obszarze współstrącania humusów z CaCO_3 , a głównie z $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Korekta wartości pH powyżej 11,0 pozwalała obniżać stężenie związków humusowych do wartości poniżej $1,0 \text{ g/m}^3$.

Z powyższego wynika, że do usuwania tych zanieczyszczeń konieczne jest zachowanie optymalnego pH procesu, które wynosi ok. $\text{pH} = 6,0$ lub $\text{pH} > 10,0$. W pozostałym zakresie stężenia jonów H^+ kwasy fulwowe są stabilne w wodzie.

Hydroliza soli koagulantów jest reakcją odwracalną. Na jej stopień ma wpływ stężenie jonów wodorowych. Zwiększenie stężenia jonów wodorowych (obniżenie odczynu wody) hamuje hydrolizę soli glinu i żelaza. Dla właściwego przebiegu procesu, aby prawidłowo przebiegał następny stopień hydrolizy, jony H^+ muszą być usuwane. W wodach naturalnych następuje to przez obecne jony HCO_3^- , które wiążą jony wodorowe w niezdisocjowane cząsteczki kwasu węglowego (H_2CO_3). Ich ilość, tj. zasadowość wody, limituje proces dysocjacji i hydrolizy koagulantów. Brak jonów wodorowęglanowych (przy $\text{pH} < 4,6$) w wodzie, w wodach miękkich lub przy stosowaniu nadmiernych dawek koagulantu, może powodować zatrzymanie procesów dysocjacji i hydrolizy, a co za tym idzie hamować proces skutecznej koagulacji. [42]

3.4 Stosowane koagulanty.

Do najczęściej stosowanych koagulantów w oczyszczaniu wody należą sole glinu i żelaza tworzące, w wyniku procesów dysocjacji i hydrolizy, dodatnio naładowane hydrokompleksy. Destabilizują one skutecznie zanieczyszczenia koloidalne obecne w oczyszczanej wodzie.

Wymienić tu należy związki, które są powszechnie stosowane w skali technicznej, takie jak:

- | | |
|-------------------------------|---|
| - siarczan glinowy | - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; |
| - siarczan glinowo – potasowy | - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; |
| - siarczan żelazowy | - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; |
| - siarczan żelazawy | - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; |
| - glinian sodowy | - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$; |
| - chlorek żelazowy | - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; |
| - chlorek glinu | - AlCl_3 ; |

- polimeryzowane sole glinu i żelaza - jak PACI, PAX, PIX, FLOKOR ;
- oraz inne

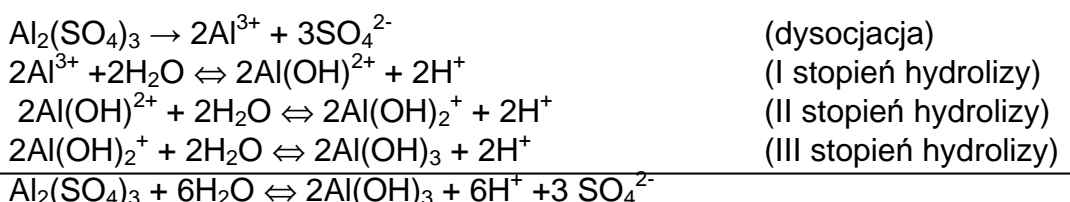
O wyborze koagulantu decyduje przede wszystkim jego przydatność do koagulowania usuwanych koloidów oraz pewność tworzenia trwałych, trudno rozpuszczalnych i podatnych na usuwanie z wody kłaczków.

3.4.1 Koagulacja solami glinu.

Najczęściej stosowanym koagulantem glinowym jest siarczan glinu $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$, który może być stosowany do usuwania zanieczyszczeń powodujących barwę jak i mętność. Jest on jednak wrażliwy na niską temperaturę, co można minimalizować prowadzeniem procesu w optymalnym zakresie pH.

Zgodnie z regułą Schulza – Hardy’ego, wiążącą skuteczność destabilizującą jonu z wielkością jego ładunku najlepsze zdolności koagulujące ma jon glinowy Al^{3+} . Dlatego w pierwszym etapie koagulacji, przez proces szybkiego mieszania stwarza się warunki umożliwiające szybki kontakt jonów Al^{3+} z cząsteczkami koloidalnymi, gdyż w wyniku procesu hydrolizy tworzą się kolejno produkty o niższym ładunku $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ i inne [43]. Powstający w wyniku hydrolizy wodorotlenek glinowy, destabilizuje te cząsteczki koloidalne, które wcześniej nie kontaktowały się z jonem glinowym. Następuje również sorpcja koloidów na powierzchni wytrąconego wodorotlenku glinu. Efekt koagulacji uzależnia się więc od likwidacji potencjału zeta (ξ) lub obniżenia go poniżej wartości krytycznej, wynoszącej dla większości koloidów ± 30 mV.

Dysocjacja i hydroliza soli glinu na przykładzie siarczanu glinowego przebiega następująco:



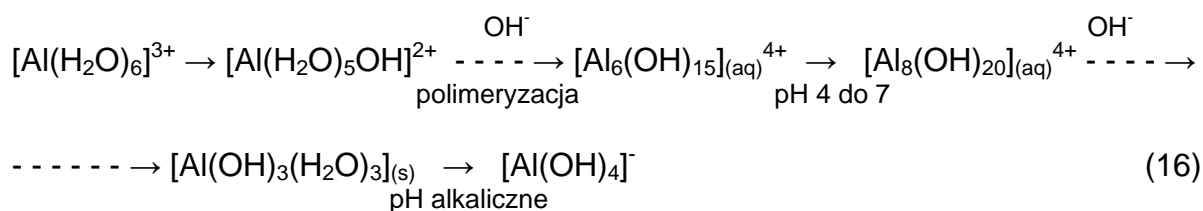
W warunkach uzdatniania wód jon glinowy, a właściwie jon $Al(H_2O)_6^{+3}$, może istnieć tylko w bardzo rozcieńczonych roztworach. Przy pH wód naturalnych proces hydrolizy siarczanu glinu zachodzi bardzo szybko, a jej produkty łączą się pomiędzy sobą tworząc związki o różnej rozpuszczalności zwane hydroksykompleksami, polikationami lub hydroksypolimerami.

Procesy hydrolizy przebiegające w układach rzeczywistych są jednak bardziej skomplikowane. Koagulant glinowy hydrolizuje po dodaniu do wody do różnych postaci:

- monomerów $[Al]^{3+}$, $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al(OH)_4]$,
- polymerów $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$, $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$,

- oraz cząstek nierozpuszczalnych $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Przekształcanie jonu glinowego w formy polimeryczne przebiegające w procesach koagulacji można przedstawić następująco [44]:



Dodatkowo naładowane polihydroksykompleksy jak $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ są w zakresie pH 4 do 7 skutecznymi cząstkami flokulującymi.

Przesycenie roztworu koagulantem i tworzenie amorficznych wodorotlenków $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_{(\text{s})}$ powoduje rozpoczęcie procesu sieciowania cząstek koloidowych i przejście koagulacji w powierzchniową koagulację [52].

Występowanie poszczególnych form jonów glinowych zależy od wielu czynników, jak już wcześniej wspomniano od odczynu roztworu wodnego, oraz czasu reakcji. Dowiedziono dla większości form monomerycznych, że przekształcenie monomerów w inne formy trwa poniżej 10^{-4} s. Kinetyka reakcji polimeryzacji i strącania $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ może prowadzić do dominacji tych reakcji przy wyższych stężeniach jonu glinowego.

Wiele wzorów polimerów glinu zaproponowano w formach zhydrolizowanych. Występowanie wielu polimerów jak np. $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (nazywane jako Al_{13}) zostało zbadane w badaniach rentgenowskiej krystalografii czy magnetycznym rezonansie jądrowym. Obecność innych struktur polimerowych wykazano w badaniach pośrednich, np. struktura $\text{Al}_8(\text{OH})_{24}^{4+}$ została zbadana przez Haydena Rubina [45] w procesach miareczkowania potencjometrycznego.

Wielu badaczy proponuje formy polimerów w analogii do $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Ze wzrostem polimerów form heksagonalnych następuje kondensacja i zdolność do tworzenia dwuwymiarowych płaszczyzn. Płaszczyzny wiążą się za pomocą mostków wodorowych i oddziaływania van der Waalsa do ewentualnych trójwymiarowych amorficznych $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (rys. 1.17).

Brosset i inni [46] opierając się na pomiarach potencjometrycznych zaproponowali najpierw jako formę najbardziej uprzywilejowaną $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$, a następnie całą serię typu $\text{Al}[\text{Al}_2(\text{OH})_5]_n^{3+n}$. Matijewic i inni [47] badając koagulację halogenków srebra, proponowali istnienie struktury $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$.

Zmiany pomiędzy formami monomerycznymi glinu są bardzo szybkie. Proces kompleksowania pomiędzy materia organiczną a monomerami glinu wydaje się być kilka rzędów wolniejszy [48]. Strącanie $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ w przypadku mętności może wynosić 1 sekundę [49].

Zarówno polimeryzacja jak i strącanie posiadają pośredni etap jakim jest dimeryzacja. Holmes i inni [50] określili stałą szybkości dimeryzacji na $10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ w wodzie o temp. 25°C przy założeniu, że jon Al^{3+} jest dominującym monomerem. Następnie Owens i Eyring [51] zbadali, że stała szybkości dimeryzacji dla podobnego

metal (galu) wynosi $3,4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Wyniki te sugerują, że połowiczny czas dimeryzacji glinu wynosi ok. 1 s (przy stężeniu $\text{Al}_{\text{całk}} 10^{-3} \text{ M}$) (tab.7). Stwierdzono ponadto, że prowadzenie szybkiego mieszania ze zbyt niską intensywnością mieszania (prowadzące do koncentracji heterogenów), wyższe pH lub wyższe stężenie glinu może prowadzić do gwałtownej dimeryzacji i przez to szybszej polimeryzacji i strącania. Kwasy fulwowe reagują z jonami glinu szybciej niż kationy glinu z cząstkami nieorganicznymi.

Wartości szybkości reakcji tworzenia różnych postaci glinu pokazuje tabela 7.

Tabela 7. Wartości kinetyki reakcji hydrolizy koagulantów glinowych.[52]

Reakcje	Wartość $t_{1/2}$ (sekundy)
Tworzenie monomerycznych produktów hydrolizy	$< 10^{-4}$
Kompleksowanie Al – KF oraz Fe (III) –KF ⁽¹⁾	< 1
Dimeryzacja glinu	1
Tworzenie Al_{13}	Minuty
Wytrącanie (strącanie) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorficzny)	od poniżej 1 sek do lat
Krystalizacja $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	miesiące - lata

¹ – dane uzyskane przy stężeniu Al i Fe całkowitym 10^{-4} M

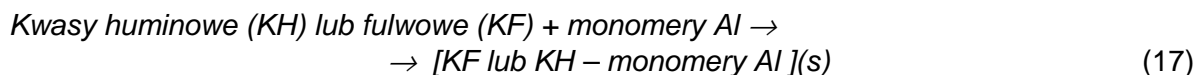
Jak już wcześniej wspomniano usuwanie substancji humusowych w koagulacji solami glinu zależy od pH, przy których to różnych zakresach wartości mamy do czynienia ze strącaniem lub adsorpcją na powierzchni wodorotlenków. Zależności te można przedstawić w następujący sposób:

Dla wartości odczynu wód w zakresie pH= (4 – 6) usuwanie kwasów humusowych polega na strącaniu zanieczyszczeń przez kationy koagulantów żelazowych i glinowych [52].

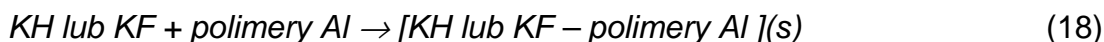
Przy $\text{pH} < 6,0$, tj. w zakresie dysocjacji grup karboksylowych istnieją dodatnio naładowane produkty hydrolizy koagulantów, w ilościach niezbędnych do usuwania kwasów humusowych. W tym zakresie $\text{pH}=4,0-6,0$ istnieje stechiometryczna zależność między stężeniem koloidów organicznych i destabilizujących je kationów oraz dodatnio naładowanych produktów hydrolizy koagulantów.

Zakres odczynu $\text{pH}=4 - 6$ możemy podzielić na dwa ($\text{pH}=4$ do 5 oraz $\text{pH}=5$ do 6) obszary [52].

- W niższym zakresie pH (4-5) dominują procesy strącania substancji humusowych przez monomery glinu zgodnie z reakcją:



- w zakresie $\text{pH}= 5 -6$ procesy usuwania związków humusowych polegają na strącaniu zanieczyszczeń przez zhydrolizowane, polimerowe formy glinu wg reakcji:

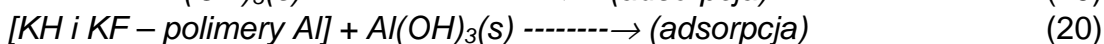
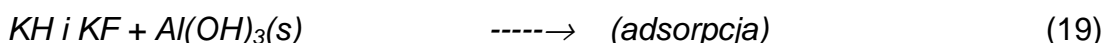


W zakresie odczynu naturalnego wody ($\text{pH}=6-7$) mechanizm usuwania zanieczyszczeń jest podobny do kompleksowania. W przypadku siarczanu glinu, w powyższym zakresie, istnieją niestabilne polimery glinu. Ilość koagulantu

niezbędna, w tym zakresie, do usunięcia kwasów fulwowych jest zależna bardziej od rodzaju kwasów fulwowych niż od ich stężenia. [52].

Przy $\text{pH} < 7,50$ wód dominują głównie dodatnie wodorotlenki glinu i żelaza. O skuteczności usuwania koloidów w tym zakresie decyduje głównie sorpcja koloidów na ich powierzchni, a sorpcja zaczyna dominować nad neutralizacją ładunku wraz ze wzrostem pH . Wymagana dawka koagulantu jest większa niż przy wodach o odczynie $\text{pH} < 6,0$. Jest to wynikiem rosnącego stopnia dysocjacji kwasów humusowych oraz zmniejszenia ilości kationowych produktów hydrolizy koagulantu destabilizujących aniony organiczne. Przy $\text{pH} > 6,25$ sprawność usuwania SH zwiększa się z ich masą cząsteczkową (czyli podatnością do adsorpcji). Skuteczniej usuwane są więc kwasy huminowe (frakcja barwna). [53]

- obecność wodorotlenków glinu w produktach końcowych flokulacji (dla $\text{pH} > 7,0$) wskazuje, iż usuwanie humusów z wody przebiega w wyniku adsorpcji kwasów fulwowych i huminowych z wytworzonymi zhydratowanymi polimerami glinu z jednoczesną adsorpcją zanieczyszczeń na wytworzonych równocześnie wodorotlenkach glinu zgodnie z reakcjami.



Dzieje się tak zapewne dlatego, że reakcje kwasów humusowych z postaciami monomerycznymi i polimerycznymi glinu są kinetycznie szybsze niż proces wytrącania wodorotlenku glinu. Wydaje się być zatem wielce prawdopodobnym mechanizm polegający na wytrącaniu się kompleksów humusowo – glinowych, które mogą być adsorbowane na cząstkach $Al(OH)_3(s)$ i w ten sposób cały aglomerat będzie usuwany w dalszych procesach oczyszczania.

Dla wodorotlenków glinu i żelaza (III) istnieje pewna proporcjonalność pomiędzy wielkością optymalnej dawki a stężeniem barwnych koloidów. Odwrotna zależność występuje w przypadku koagulacji koloidów powodujących mętność, ponieważ ze wzrostem ich stężenia poprawia się stopień aglomeracji, a więc i efekty zmniejszania mętności.

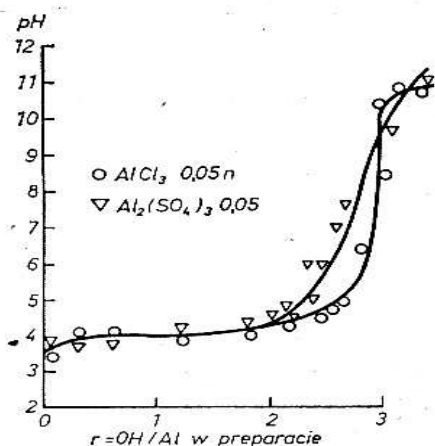
Całkowite usunięcie substancji humusowych powoduje spadek wartości całkowitego węgla organicznego w wodzie o ~50%. Ze względu na lepsze usuwanie cząstek o większej masie cząsteczkowej niecelowe jest stosowanie utleniania przed procesami koagulacji ponieważ, rozbite cząstki są trudniej usuwane z wody i istnieje możliwość powstawania THM-ów.

Huang i Siu [54] w badaniach stwierdzili, że usuwanie zanieczyszczeń organicznych jest bezpośrednio związane z masą cząsteczkową substancji humusowych, a wyniki potwierdzają stechiometryczną zależność pomiędzy początkowym stężeniem kwasów humusowych a optymalną dawką koagulantu.

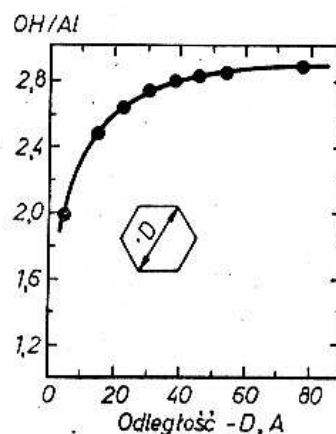
Polimerowe koagulanty glinowe.

Produkuje się je na skalę przemysłową. Techniki ich otrzymywania są różne, jednak najczęściej polegają one na neutralizacji soli glinowych jak: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ roztworami $\text{Na}(\text{OH})$, Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Podstawowym mechanizmem polimeryzacji jest reakcja polegająca na wytworzeniu mostków hydroksylowych między jonami glinu. Po czym następuje tworzenie się pierścieni heksagonalnych, które można określić wzorem ogólnym $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, a polimery tworzą się w wyniku sieciowania tych pierścieni. Pierścienie łączą się w pomiędzy sobą w miarę wzrostu stosunku molowego ($r=\text{OH}/\text{Al}$) do wartości 3 (rys.1.14, 1.15), np. dwa pierścienie $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{12}^{8+}$, trzy pierścienie $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{30}^{9+}$, zbliżając się do struktury wodorotlenku glinowego (rys.1.17) [43].

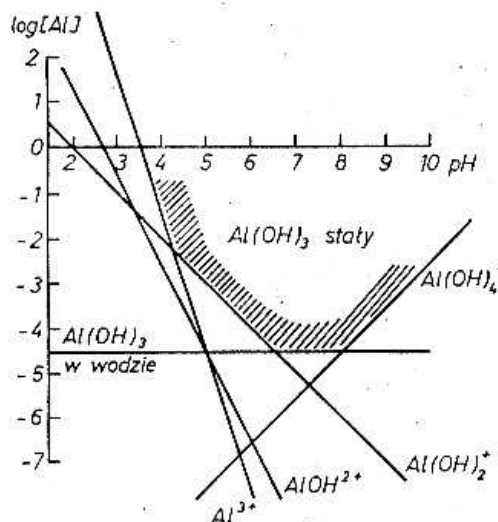


Rys.1.14. Wpływ stosunku molowego $r=\text{OH}/\text{Al}$ na odczyn preparatów hydroksyglinowych [43].



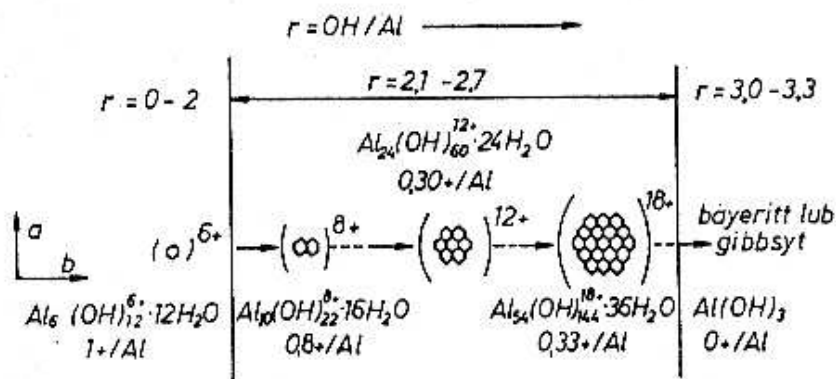
Rys.1.15. Zależność pomiędzy rozmiarem polimerów a stosunkiem $r=\text{OH}/\text{Al}$. (Smith i Hem, 1972) [43].

Z badań prowadzonych nad przygotowywaniem roztworów koagulantów przypuszcza się, że wartość stosunku molowego $r=\text{OH}/\text{Al}$ określa rozmiar utworzonego polimeru lub stężenie formy uprzywilejowanej (rys.1.16, 1.18.a) [43].



Rys. 1.16. Wpływ pH i stężenia glinu na występowanie różnych form hydroksyglinowych. [43]

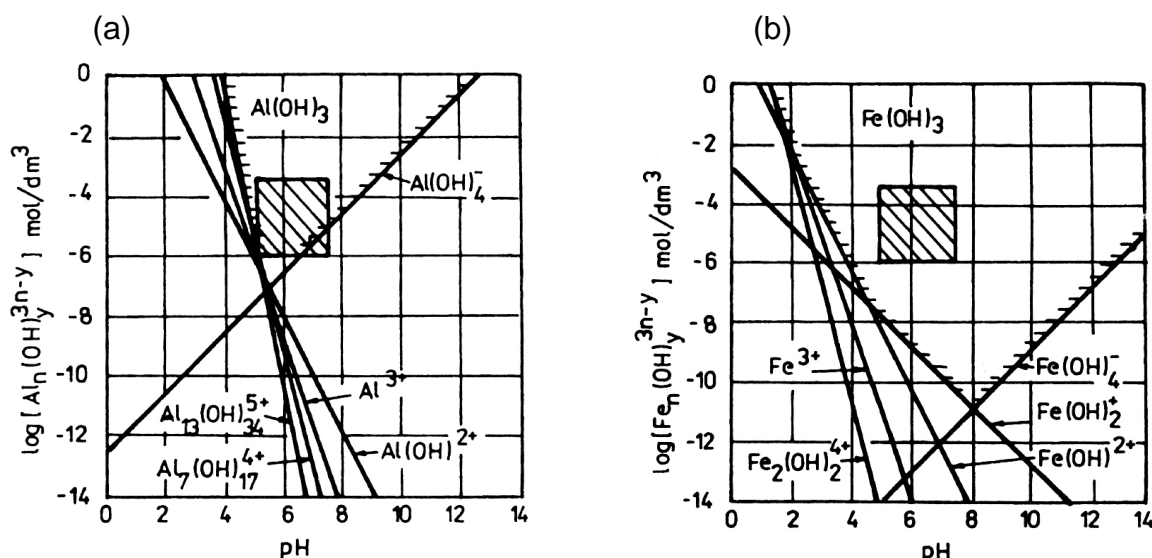
Z rys.1.14 wynika, że dla wartości $r \leq 2$ odczyn jest praktycznie niezmienny. Wzrostowi pH towarzyszy obniżenie ilości rozpuszczalnych połączeń glinu co powoduje wytrącanie wodorotlenku glinowego, początkowo w formie bezpostaciowej, a następnie krystalicznej (rys.1.16 i 1.18.A).



Rys. 1.17 Model tworzenia się wodorotlenku glinowego (Hsu i in., 1964) [43]

Badania przeprowadzone przez Hsu (1964) [43,55] wykazały, iż klarowne roztwory chlorku glinowego (AlCl_3) istniały do wartości $r=2,7$ (rys.1.17). Natomiast w przypadku alkalizacji siarczanu glinowego, osad wytrącał się już przy wartościach $r=1,5$ co świadczy, że w przypadku istnienia w roztworze jonów siarczanowych następuje wcześniejsze wytrącanie osadów.

Glinian sodowy jest koagulantem znacznie rzadziej stosowanym. Wykazuje on dużą przydatność w oczyszczaniu wód miękkich i mających niską temperaturę [31]. Nie powoduje wzrostu stężenia jonów siarczanowych czy chlorkowych.



Rys.1.18. Równowaga jonów (a) glinowych i (b) żelazowych w roztworze.[2]

3.4.2 Koagulacja solami żelaza.

Koagulanty żelazowe są skuteczniejsze od koagulantów glinowych w szerszym przedziale pH, nie są również tak, jak koagulanty glinowe, wrażliwe na niską temperaturę. Do podstawowych wad tych koagulantów należy jednak niebezpieczeństwo powstawania barwnych i rozpuszczalnych w wodzie połączeń związków kompleksowych [31]. Dominująca postać jonów żelaza(III) w wodzie zależy w dużej mierze od odczynu wód (rys.1.18.b).

W środowisku naturalnych wód powierzchniowych jony żelaza (II) są utleniane do żelaza (III) i występują w postaci wodorotlenku żelaza (III). Wytrącony wodorotlenek żelaza, jest zazwyczaj galaretowatym, uwodnionym tlenkiem żelaza (III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), który stopniowo z upływem czasu ulega odwodnieniu do Fe_2O_3 . Proces ten może trwać latami. Świeżo wytrącona, uwodniona, postać żelaza (III) charakteryzuje się dużą powierzchnią (jednak mniejszą od powierzchni właściwej wodorotlenku glinu), zakłóconą równowagą ładunku elektrycznego i może łatwo ulegać rozpuszczeniu. [1]

Do najpopularniejszych koagulantów żelazowych zalicza się: siarczan żelaza (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), chlorek żelaza (III) oraz sole żelaza (II) utleniane chlorem do form trójwartościowych.

Badania M. Świdorskiej – Bróz [41] przydatności siarczanu żelaza (III) wykazały, iż w przedziale pH 6 – 10 skuteczność usuwania humusów była niska a dodatkowo zaobserwowano wzrost barwy do 260%.

A. Dziubek i J. Maćkiewicz [56] dowiedli przydatność chlorku i siarczanu żelaza (III) w usuwaniu zanieczyszczeń z wody Odry. Analiza skuteczności wykazała, iż lepszym, w zakresie usuwania barwnych zanieczyszczeń, okazał się wodny roztwór FeCl_3 . Badania wykazały, iż korygując odczyn oczyszczanej wody do wartości optymalnej, tj. pH= 6,6-6,7, można było zwiększyć skuteczność koagulantów. Natomiast zmniejszanie wartości pH powodowało zwiększenie pozostałego stężenia jonów Fe^{3+} .

Sole żelazowe hydrolizują analogicznie jak sole glinu. Sumaryczne równania obrazujące dysocjację i hydrolizę chlorku oraz siarczanu żelazowego przedstawiają się następująco:

- dla chlorku żelaza (III):



- dla siarczanu żelaza (III):



Powinowactwo jonu żelaza (III) z anionami przedstawia się następująco [57]:



Dennett i inni [58] badali wpływ chlorku żelaza (III) na procesy koagulacji rozpuszczonej materii organicznej (ang. DOM) z dwóch różnych rzek. Przy wysokich wartościach pH i niskich dawkach koagulantu obserwowano w odpływie układu badawczego cząstki o masie do 1000 daltonów. Przy niskich wartościach pH i wysokich dawkach koagulantu obserwowano w odpływie jedynie cząstki o masie do 750 daltonów.

Aguiar i inni [59] (1996) badając koagulację chlorkiem żelaza (III) określili, iż optymalne pH zawiera się w przedziale pH=4 – 5 dla wód zawierających zanieczyszczenia organiczne. W przypadkach konieczności uzyskania najniższych wartości żelaza w wodach po koagulacji zbadano, iż optymalnym jest odczyn w przedziale pH=5,0 – 6,0. Określono również optymalną dawkę $d_{Fe,opt}=2,1 \pm 0,2$ mgFe/mgC [OWO] przy pH=5,5. Dla powyższych parametrów uzyskano skuteczność substancji humusowych w granicach 60 do 80 %. Stosowanie dawek poniżej optymalnych dawało podwyższenie żelaza w odpływie.

3.5 Koagulacja czystych roztworów substancji humusowych.

Naturalne domieszki powodujące barwę to m. in. substancje humusowe. Powierzchniowy ładunek elektryczny SH jest wynikiem sorpcji na ich powierzchni kationów i anionów obecnych w wodzie lub dysocjacji grup funkcyjnych obecnych w koloidach. Mechanizm koagulacji polega więc na:

- 1) oddziaływań elektrostatycznych dodatnio naładowanych cząstek koagulantu do ujemnie naładowanych miejsc substancji humusowych w wyniku czego powstają nierozpuszczalne kompleksy,
- 2) adsorpcji humusów na wytrączanych wodorotlenkach metali.

Pierwszy mechanizm dominuje w niskich dawkach koagulantu i niskich wartościach pH roztworu i przy koagulacji wstępnie polimeryzowanymi koagulantami.

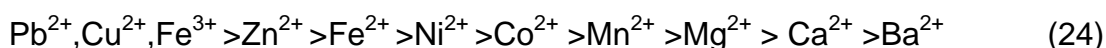
Drugi mechanizm dominuje przy wysokich dawkach koagulantu i wysokich wartościach pH. Krasner i inni [60] określili, iż powstające w wodach wodorotlenki żelaza lub glinu nie mogą strącać SH dopóki większość związków humusowych nie zostanie skompleksowana. Przy wartościach pH występujących w wodach naturalnych ładunek powierzchniowy wodorotlenków ma znak dodatni. Określono również, że wartość pH dla punktu izoelektrycznego ładunku wodorotlenków glinu i żelaza (mierząc potencjał zeta) wynosi odpowiednio 8,0 dla $Al(OH)_3(s)$ oraz 8,5 dla $Fe(OH)_3(s)$.

Tambo i inni [61] stwierdzili, że stopień usuwania substancji humusowych w koagulacji jest wynikiem interakcji i strącania tych zanieczyszczeń przez kationy oraz dodatnio naładowane produkty hydrolizy koagulantów, wymiany jonowej, kompleksowania powierzchniowego i adsorpcji na kłaczkach $Al(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$.

3.6 Wpływ kationów na przebieg procesu koagulacji substancji humusowych.

Jak już wcześniej wspomniano zanieczyszczenia organiczne w tym, kompleksy humusowe zdolne są do przyłączania kationów metali na drodze wymiany protonów w grupach funkcyjnych oraz neutralizacji ładunku powierzchniowego cząstek w warstwie podwójnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań uszeregowano kationy w kolejności energii wejścia do kompleksu kwasu humusowego przy pH=5,0 [62]:



Energię wyjścia z kompleksu przedstawia szereg w kierunku odwrotnym.

Jony wapnia i magnezu występujące w znaczących ilościach w wodach naturalnych odgrywają znaczącą rolę w neutralizacji ładunku kompleksów humusowych, a co za tym idzie odgrywają znaczącą rolę w procesach destabilizacji i usuwania tych układów solami glinu i żelaza.

Na powierzchni substancji humusowych (H) wiązane są kationy głównie wapnia i magnezu oraz ewentualnie glinu lub żelaza i ich produkty hydrolizy, przez grupy funkcyjne głównie karboksylowe (dysocjujące przy odczynach naturalnych wód) (rys.1.9).

W warstwie dyfuzyjnej (D) wiązane są również ww. kationy oraz kationy jednowartościowe, np. sodu. Warstwa dyfuzyjna kontaktuje się z roztworem wodnym, w którym dominują w jej bezpośrednim sąsiedztwie kationy oraz aniony. W warstwach, zgodnie z regułą równowagi membranowej Donnana muszą być spełnione dwa warunki, tj. równości potencjału chemicznego elektrolitu i elektroobojętności w każdym punkcie układu. Stąd stężenie kationów w poszczególnych warstwach opisane jest równaniem Donnana (11).

Z opisanych relacji wynika, że zmianie stężenia kationów roztworze musi towarzyszyć odpowiadająca mu zmiana stężenia w warstwie dyfuzyjnej (D).

Energię wejścia do kompleksu humusowego można zmieniać regulując stężenie kationów, jak to ma miejsce w procesie wymiany jonowej. Chcąc wyprzeć z jonitu kation znajdujący się po jego lewej stronie w szeregu (24) jego stężenie powinno być 2-3 krotnie większe niż stężenie jonu wymienionego (Winnicki T., 1978)[63]. Tak więc stężenie jonów wapnia i magnezu w koagulowanych wodach, a co za tym idzie ich stosunku molowego wpływać będzie na procesy wymiany kationów w czasie procesu koagulacji.

Innym czynnikiem fizyczno – chemicznym mającym wpływ na przebieg koagulacji jest elektryczny stan powierzchni międzyfazowej, który obrazuje m. in. elektrokinetyczny potencjał (ζ) oraz gęstość powierzchniowa ładunku ujemnego kompleksu, którą można opisać równaniem (Heil D., Sposito G., 1993) [64]:

$$\delta_p = \left(\frac{c_T}{K_{1C}[H^+] + K_{2C}[Ca^{2+}] + 1} \right) * (K_{2C}[Ca^{2+}] - 1) \quad (25)$$

gdzie:

c_T – całkowite stężenie miejsc aktywnych,

K_{1C} – stała dysocjacji grup funkcyjnych kompleksu humusowego (grupy karboksylowe i fenolowe),

K_{2C} – stała nietrwałości kompleksu substancji humusowych wapnia lub magnezu

Z równania (25) wynika, iż gęstość ładunku zależy od stężenia substancji humusowych, odczynu i stężenia wapnia lub magnezu w wodzie.

Kationy obu pierwiastków łatwiej koordynują cząstki wody niż np. amoniaku. Tworzą trwałe kompleksy z jonami flourkowymi i hydroksylowymi. Kompleksy koordynacyjne jonów magnezu są bardziej trwałe niż jonów wapnia, ponieważ ich trwałość maleje

ze wzrostem promienia jonowego, a promień ten, w grupie IIA układu okresowego pierwiastków, rośnie od berylu do baru.

Wśród kompleksów metali grupy A przeważają wiązania typu elektrostatycznego (jonowego).

Badania koagulacji wapnem przeprowadzone przez Leentvaara i Rebhuna (1982) [65] wskazują na to, że CaCO_3 mogło działać jako koagulant wobec zanieczyszczeń organicznych w wysokich zakresach $\text{pH} > 10,5$, wtedy to następuje również wytrącanie Mg(OH)_2 . Zaobserwowano również, iż w wodach bez jonów magnezu nie wystąpiło zjawisko usuwania zanieczyszczeń organicznych węglanem wapnia.

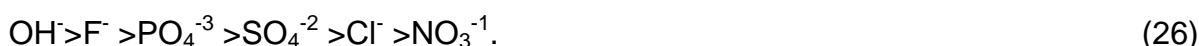
Interakcje pomiędzy rozpuszczonymi związkami organicznymi a wodorotlenkiem magnezu ($\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ przy $\text{pH} > 10,5$) mogą być opisane izotermą adsorpcji. Częstki $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ przenoszą dodatni ładunek i charakteryzują się amorficzną strukturą oraz dużą powierzchnią właściwą, tj. „korzystnym” współczynnikiem adsorpcyjnej koagulacji. Gdy w zakresach odczynu wytrącania wodorotlenku, zaobserwowano iż obecność zanieczyszczeń organicznych w tym kompleksów humusowych, inhibowała tworzenie rozdzielnych cząstek $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$, co jest to zjawiskiem podobnym do zjawiska peptyzacji wodorotlenków glinu przez kwasy fulwowe w określonych proporcjach KF/Al. [65]

W technologii uzdatniania wód naturalnych rzadko stosuje się koagulację samym wapnem lub węglanem magnezu. Częściej procesy te wykorzystuje się w odnowie wód. Procesy te wymagają uzyskania wysokich pH (dla wapna ok. 9,5, a dla magnezu $> 10,5$) w celu strącania węglanów wapnia i wodorotlenku magnezu, na których następują procesy adsorpcji zanieczyszczeń organicznych, w tym kompleksów humusowych.

Jony wapnia i magnezu mają wpływ na rozpuszczalność kwasów humusowych. W wodach zawierających jony Ca i Mg w zakresach strącania węglanu wapnia, a w szczególności wodorotlenku magnezu stwierdzono zauważalne zwiększanie stopnia usuwania zanieczyszczeń w tym organicznych oraz zmniejszanie rozpuszczania kwasów humusowych. Podobne zjawisko obserwowano w zakresach pH 2,0 do 4,0. Oba zjawiska prowadziły ostatecznie do agregacji trudno rozpuszczalnych frakcji humusów i ich strącania (Świdarska – Bróz, 1984) [41].

3.7 Wpływ anionów na przebieg procesu koagulacji substancji humusowych.

Istnieją aniony o dużym powinowactwie do glinu i mogą one konkurować z jonami hydroksylowymi przy tworzeniu polimerów. Według szeregu Deana i Rubinsa powinowactwo to zmienia się w sposób następujący:



Jony fosforanowe, a w szczególności siarczanowe mają pewną specyficzną cechę. W zakresie ich niskich stężeń w roztworze nie są zdolne do modyfikowania pierścieni heksagonalnych, lecz mogą uczestniczyć w procesie sieciowania.

W procesach koagulacji solami glinu, obecność jonów siarczanowych powoduje, iż szybkość transformacji form polimerycznych do wodorotlenku glinu ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$) jest duża. W przypadkach nieobecności jonów siarczanowych w roztworze reakcje te zachodzą dużo wolniej (Rebhun 1993) [44].

3.8 Wpływ ozonowania na proces koagulacji.

Chandrakanth i Amy [66] w badaniach wpływu ozonu na stabilność koloidów w wodach naturalnych stwierdzili, iż ozon powoduje destabilizację tylko w obecności jonów wapnia. Zaproponowano dwa modele tego zjawiska:

- 1) wzrost asocjacji jonów wapnia na ozonowanych składnikach naturalnych zanieczyszczeń organicznych (ang. NOM), przez co zmniejszeniu uległa adsorpcja cząstek anionowych na powierzchni tlenków glinu,
- 2) ozonowanie prowadzi do wytworzenia wielu miejsc aktywnych materii organicznej, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu kompleksowania wapnia. Ma to wpływ na obniżenie stabilności cząstki i na redukcję ładunku powierzchniowego.

Z kolei Becker i Omelia [67] określili, iż wielkocząsteczkowe substancje humusowe są łatwiej usuwalne w procesach koagulacji niż niskocząsteczkowe. Stwierdzili również, iż obecność kwasu szczawowego (powstającego w wyniku ozonowania wód), wywiera niekorzystny wpływ na usuwanie mętności, barwy i węgla organicznego z wody w procesach koagulacji i filtracji. Badania ich wskazały wpływ ozonowania na wzrost optymalnej dawki koagulantu, jak również na zmniejszoną ilość usuwanej mętności i OWO przy danych dawkach koagulantu w procesie bez ozonowania.

4. Wpływ zanieczyszczeń organicznych na właściwości fizyczno – chemiczne substancji humusowych i przebieg procesu koagulacji.

Wody naturalne są na ogół wodami zanieczyszczonymi. Zanieczyszczenia, zwłaszcza pochodzenia organicznego wywierają wpływ na skład fizyczno – chemiczny wód, w szczególności na stężenie jonów wapnia i magnezu, zasadowość, odczyn, czy stężenie metali ciężkich. Od rodzaju zanieczyszczeń zależy również rodzaj i ilość fauny wód, w tym mikroorganizmów i bakterii, które tworzą system naturalnego oczyszczania się wód.

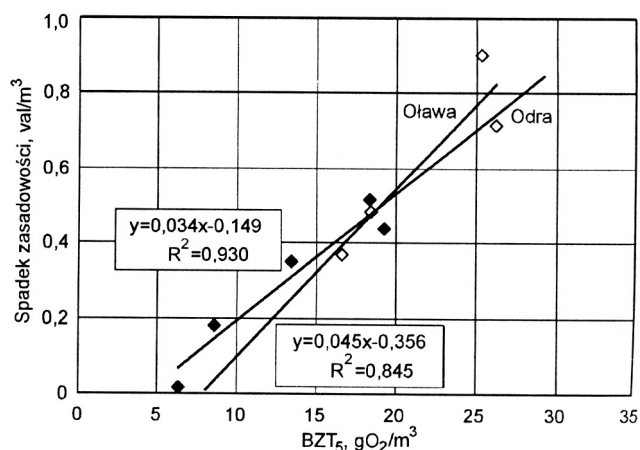
1.5. Procesy biochemiczne i fizyczno – chemiczne przebiegające w wodach zanieczyszczonych.

Wody naturalne zawierające zanieczyszczenia organiczne posiadają zdolności do samoistnego, naturalnego, oczyszczania w procesach samooczyszczania. Procesy te nazywa się samooczyszczeniem wód. Oparte są one na przemianach fizyczno – chemiczno – biologicznych, wśród których możemy wyróżnić sedymentację zanieczyszczeń, naturalne rozcieńczanie, biodegradację (biosorpcję, biokumulację, biologiczne utlenianie), lub mineralizację. Procesy te mogą zachodzić

w warunkach bez – lub tlenowych. Ich efektem jest zmiana składu fizyko – chemicznego wód naturalnych zanieczyszczonych.

Jednym z podstawowych czynników regulujących intensywność samooczyszczania jest podatność zanieczyszczeń organicznych na biodegradację (biochemiczny rozkład) oraz ilość mikroorganizmów (bakterie, glony) zawartych w wodach, które adsorbują na zewnętrznych otoczkach zanieczyszczenia, akumulują w sobie lub traktują je jako pożywkę.

W trakcie przemian biochemicznych (asymilacji i rozkładu) z udziałem mikroorganizmów obserwuje się m. in. procesy nityfikacji, denityfikacji i inkorporacji. Reakcje nityfikacji prowadzą do zmniejszenia ilości tlenu i zasadowości. Z kolei reakcje denityfikacji i amonifikacji powodują wzrost zasadowości. Zmiany zasadowości spowodowane są również wiązaniem dwuwartościowych kationów przez grupy funkcyjne łańcuchów polisacharydowych otoczek bakterii w ilości równoważnikowej związanego kationu [68]. Badania przeprowadzone na wodach powierzchniowych zanieczyszczonych ściekami pozwoliły na związanie zmian zasadowości z wartościami BZT₅ (rys.1.19). Stwierdzono, że zasadowość zmniejszała się średnio o 0,04 val/gO₂, w odniesieniu do wartości początkowych BZT₅. [69]



Rys. 1.19. Wpływ BZT₅ na spadek zasadowości wody w wyniku biokoagulacji w napowietrzonych próbach wód powierzchniowych. [69]

Sedymentujące na dnach zbiorników i cieków cząstki organiczne i mineralne powodują powstanie osadów, w których mogą przeważać procesy anaerobowe, na skutek wyczerpania się dostępnego w tej strefie tlenu. Przemiany prowadzone przez bakterie gnilne prowadzą do powstania azotu, dwutlenku węgla, metanu i gazów, których stężenie zależy od charakteru i ilości związków organicznych.

Zalegający osad ma przeważnie ograniczony kontakt z wodą, a ich interakcje polegają na rozpuszczaniu powstających w strefach przydennych gazów. Sytuacja może jednak ulec zmianie w przypadku, gdy kłaczki osadu ulegają oderwaniu i zaczynają flotować (zjawisko podlegające intensyfikacji w okresach letnich). Powoduje to w wodach wzrost zapotrzebowania na tlen rozpuszczony na skutek zwiększenia ilości zanieczyszczeń organicznych.

Oprócz interakcji mikroorganizmów z zanieczyszczeniami organicznymi występują zjawiska wiązania kationów metali, zwane biosprpcją. Mikroorganizmy wiążą metale poprzez następujące mechanizmy:

a) powierzchniowe wiązanie metali zależy głównie od składu chemicznego osłon, a w szczególności od:

- rodzaju i liczebności dostępnych ligandów,
- ich rozmieszczenia przestrzennego,
- powinowactwa chemicznego do metalu.

Ostony komórkowe mają charakter anionowy, a wiązanie metali może być skutkiem adsorpcji jonowymiennej, przyciągania elektrostatycznego bądź reakcji chemicznych.

Główną rolę w procesach zewnątrzkomórkowego wiązania metali przez drobnoustroje odgrywają procesy:

- wymiany jonowej. W procesach wymiany jonowej biorą udział grupy funkcyjne polimerów i makrocząsteczek komórkowych, a w szczególności grupa karboksylowa i fosforanowa. Grupy karboksylowe występują licznie w białkach ściany komórkowej, odpowiednio podstawionych mono- i polisacharydach. Fosforany występują w polisacharydach komórkowych, lipoproteinach i lipopolisacharydach.

- tworzenia trwałych kompleksów. Tworzenie trwałych kompleksów to mechanizm zewnątrzkomórkowego wiązania metali. Ujemnie naładowane grupy: karboksylowa i hydroksylowa oraz posiadająca wolną parę elektronową grupa aminowa, łatwo tworzą kompleksy z elektrododatnimi jonami metali, takimi jak: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ti^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .

Bakterie gramdodatnie i gramujemne w różnym stopniu wiążą kationy metali. Różnice w zdolności wiązania metali przez bakterie gramdodatnie i gramujemne wynikają głównie ze zróżnicowanego składu chemicznego ścian komórkowych.

Przyjmuje się, że gramdodatnie bakterie efektywniej wiążą metale w porównaniu z gramujemnymi. Zdaniem niektórych badaczy gramujemne bakterie wiążą około dziesięciokrotnie mniej metali ciężkich niż gramdodatnie.

Zdolność bakterii gramdodatnich do efektywniejszego wiązania metali wiąże się z obecnością mureiny (peptydoglikanu), która u tych bakterii składa się z kilkudziesięciu warstw (u gramujemnych tworzy ona od jednej do trzech warstw).

Wiązanie jonów przez mureinę ma charakter jonowy. [10]

Kwasy tejchojowe, drugi obok mureiny budulec ścian komórkowych bakterii gramdodatnich, ze względu na wysoką zawartość fosforanów, posiadają silnie kwasowy charakter. W dużej mierze odpowiadają one za ujemny ładunek powierzchni komórek gramdodatnich.

Ważną rolę w powierzchniowym wiązaniu metali pełnią też otoczki i warstwy śluzowe. Większość z nich składa się z polimerów obojętnych cukrów, kwasów (uronowego, pirogronowego, octowego) oraz polipeptydów. Nadają one egzopolimerom anionowy charakter wynikający z przewagi grup elektroujemnych i pozwala na wiązanie znacznych ilości kationów metali. Dla przykładu egzopolimery efektywnie usuwają kadm z roztworów wodnych.

Obserwowane jest to wśród bakterii wodnych na skutek dysocjacji grup funkcyjnych (głównie karboksylowych, fosforanowych, aminowych czy hydroksylowych). Wiązane są zarówno metale ciężkie jak i powszechnie występujące w wodach wapń i magnez. Ilość zaadsorbowanych jonów zależy od ilości miejsc aktywnych w łańcuchach polisacharydowych otoczek, a ta jest zmienna oraz adsorpcji powierzchniowej. Jony wapnia i magnezu działają stabilizująco na układy kompleksowe, zmniejszając ujemny ładunek cząstek koloidowych i mogąc jednocześnie prowadzić do zmiany znaku tego ładunku.[70]

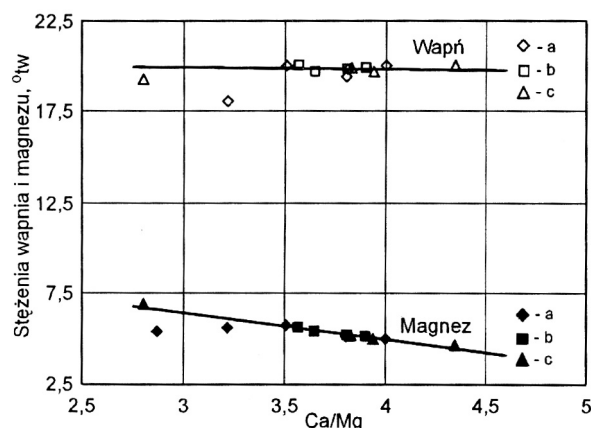
b) wewnątrzkomórkowe wiązanie metali.

Metale, w tym metale ciężkie są usuwane z wód, ścieków, osadów ściekowych czy terenów nimi zanieczyszczonych przez mikroorganizmy w wyniku procesów związanych z ich metabolizmem komórkowym. Wśród takich procesów metabolicznych wyróżnić można:

- pozakomórkowe wydzielanie przez mikroorganizmy substancji nieorganicznych lub organicznych, reagujących z występującymi w roztworze metalami, powodujących zmianę odczynu, w wyniku czego tworzą się związki o małej rozpuszczalności,
- biotransformację polegającą na biologicznym utlenianiu lub redukcji metalu, w wyniku czego usuwanie metalu jest skutkiem jego przechodzenia z form rozpuszczalnych w mniej rozpuszczalne,
- biotransformację rozpuszczalnych form metali do lotnych związków organopochodnych lub czystego pierwiastka (np. rtęci), które następnie mogą być uwalniane do atmosfery,
- wewnątrzkomórkowe pobieranie i wytrącanie metali.

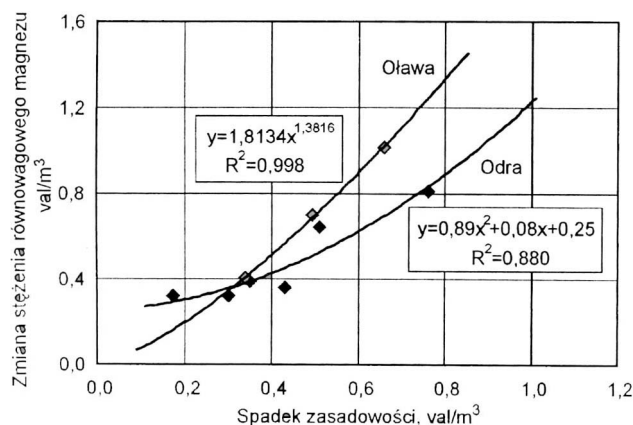
Podczas wzrostu wielu gatunków mikroorganizmów ulega zmianie odczyn pH środowiska. Zmiana odczynu powoduje przesunięcie równowagi chemicznej pomiędzy formami metali występującymi w wodach. Pośrednio ma to wpływ na powinowactwo adsorpcyjne metali do otoczek i ścian komórkowych. W środowisku alkalicznym tworzą się słabo rozpuszczalne związki metali, podczas gdy w środowisku kwaśnym dominują rozpuszczalne formy, w których metal występuje w formie jonowej.

Wiązanie jonów metali, a głównie wapnia i magnezu, prowadzi łącznie z agregacją innych zanieczyszczeń (jak substancje humusowe) do samorzutnego powstania w wodach i ściekach mikrołączków, tj. konglomeratów bakteryjno - organicznych (w ściekach określanych jako osad czynny). Proces ten prowadzi w wodach zanieczyszczonych do biokoagulacji oraz zmian stężeń wapnia i magnezu oraz zasadowości. Przebieg tego procesu regulowany jest stężeniem jonów wapnia i magnezu. W przypadku zmniejszenia ich stężenia, obserwowano migrację kationów do roztworu, co w konsekwencji prowadziło do osłabienia trwałości takiego konglomeratu i jego rozpadu [71].



Rys.1.20. Stężenie wapnia i magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbach wód Oławy. [69]
 a – próby bez ścieków, b – próby z dodatkiem 0,75dm³ ścieków, c – próby z dod. 1,5dm³ ścieków.

W badaniach wód powierzchniowych zanieczyszczonych stwierdzono, że stężenie wapnia w wodzie ulega niewielkim wahaniom i można przyjąć że jest stałe. Z kolei stężenie magnezu, dla wartości stosunku molowego poniżej równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego (KHO), maleje w miarę przebiegu procesów biochemicznego rozkładu, a dla wartości stosunku molowego wyższych od równowagowego stężenie magnezu rośnie (rys.1.20). Ustalono ponadto, że niezależnie od początkowej wartości stosunku molowego Ca/Mg, wartość ta ulega zmianom w miarę przebiegania procesów biochemicznego utleniania i dąży do stanu najbardziej stabilnego kompleksu, tj. zbliża się do wartości równowagi wapniowo – magnezowej KHO. Z bilansu zmian zasadowości związanych z procesami biologicznymi można określić ubytek zasadowości wynikający z wiązania jonów wapnia i magnezu przez biomasę bakteryjną i zanieczyszczenia organiczne (rys.1.21).



Rys.1.21. Wpływ spadku zasadowości wód w wyniku biokoagulacji na zmianę stężenia równowagowego magnezu w napowietrzonych próbach wód powierzchniowych. [69]

Analiza zmian stężenia wapnia i magnezu od zmian zasadowości w wodach zanieczyszczonych (rys. 1.21) pozwoliła stwierdzić, że zmiany te były w przybliżeniu jednakowe, co wskazuje na ścisłe powiązanie tych zjawisk wywołanych biokoagulacją ze zjawiskami związanymi z ustalaniem się stanu równowagi w kompleksie humusowo – organicznym. [69]

W technice sanitarnej stosuje się technologię usuwania metali (głównie z gruntu i wód gruntowych), wykorzystującą żywe mikroorganizmy do katalizowania destrukcji lub transformacji związków metali w formy mniej szkodliwe, zwaną bioremediacją metali.

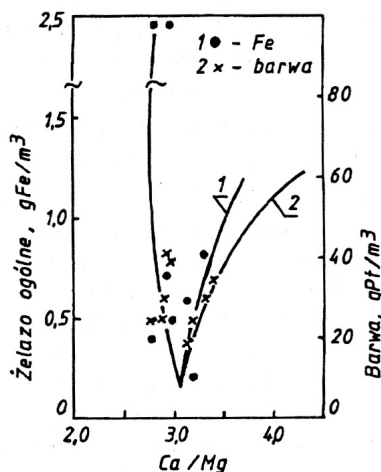
("Równowaga wapniowo – magnezowa kompleksu humusowo – organicznego.

W wodach naturalnych, zanieczyszczonych związkami organicznymi (substancjami humusowymi i ściekami) oraz mikroorganizmami, występuje zjawisko wiązania kationów metali, w tym najliczniej występujących w naturalnych wodach wapnia i magnezu. Spowodowane jest to:

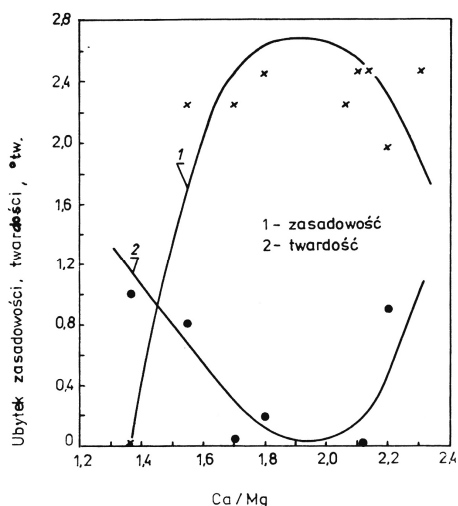
- dysocjacją grup funkcyjnych (głównie karboksylowych), do których z kolei przyłączane są kationy oraz
- adsorpcją na powierzchni, na skutek równoważenia ładunku powierzchniowego.

Kolejność wejścia do kompleksu poszczególnych kationów określona jest szeregiem (24). W przypadkach zwiększania stężenia danego kationu może on przejść bardziej na lewo w stosunku do innych. I tak zwiększając ilość wapnia będącego po prawej stronie magnezu możemy go przesunąć na stronę lewą. Jako że wapń i magnez występują w wodach naturalnych w największych ilościach, stężenie w wodzie decyduje o kolejności wejścia do kompleksów humusowo – organicznych (KHO). Stan równowagi wapniowo – magnezowej KHO możemy określić jako stan równowagi pomiędzy energią wejścia i wyjścia kationów wapnia i magnezu, tj. uwzględniając miejsce w szeregu wejścia do kompleksu i jego stężenia otrzymujemy zbliżone energie. Przy takich stężeniach kationów wapnia i magnezu KHO jest najbardziej stabilny. Utrudnione wejście do kompleksu posiadają również inne metale będące po lewej stronie wapnia. Jej wartość wyrażamy jako stosunek molowy wapnia do magnezu (Ca/Mg).

Dla wartości stosunku molowego Ca/Mg równowagowego obserwuje się w wodach naturalnych najmniejszą barwę wody oraz najniższe stężenie żelaza ogólnego (rys.1.22). Wzrost stężenia wapnia lub magnezu w wodzie powoduje wystąpienie efektu stężeniowego, co z kolei prowadzi do wymiany kationów wapnia i magnezu pomiędzy roztworem a warstwą adsorpcyjną i dyfuzyjną kompleksu. Objawem tego jest zmiana stężenia kationów w wodzie i ustalenie się nowego stabilnego układu koloidalnego stabilizowanego jonami wapnia lub magnezu. [72]



Rys.1.22. Wpływ stosunku molowego wód Odry na intensywność barwy i stężenie żelaza ogólnego. [72]

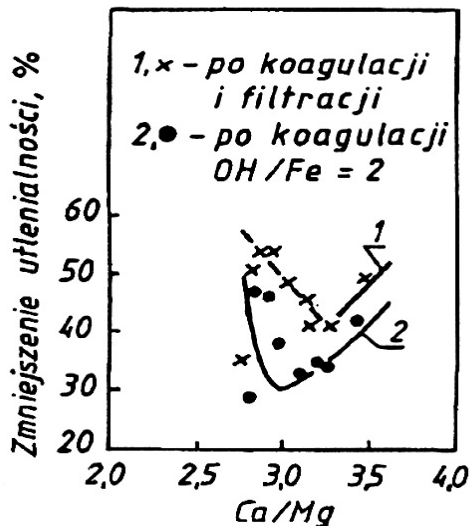


Rys.1.23. Wpływ wartości stosunku molowego Ca/Mg na spadek twardości i zasadowości wód Odry w wyniku koagulacji siarczanem glinu [2].

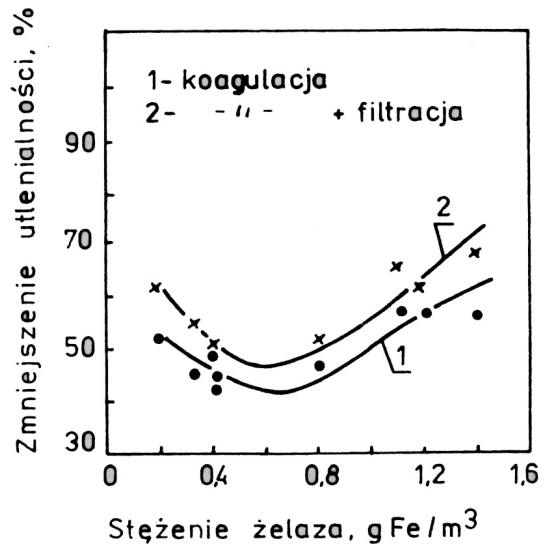
W punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO nie zachodzą lub zachodzą w niewielkim stopniu procesy wymiany wapnia i magnezu pomiędzy kompleksem a roztworem wodnym. Układy koloidowe będące w równowadze wapniowo – magnezowej cechują się dużą stabilnością, niskim stopniem ich destabilizacji w procesach koagulacji solami glinu i żelaza. Stwierdzono również zintensyfikowanie reakcji koagulantów i produktów ich hydrolizy z wodorowęglanami (rys.1.23). [2]

(3) Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skuteczność koagulacji i zjawiska towarzyszące procesowi.

W badaniach koagulacji objętościowej wód powierzchniowych stwierdzono, że stopień usuwania zanieczyszczeń zależy od stosunku molowego Ca/Mg w wodach. Najniższy stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych obserwuje się w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego (rys.1.24).



Rys.1.24. Stopień zmniejszenia utlenialności w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w procesach koagulacji i filtracji wód Odry: (1) chlorkiem żelaza (III) i (2) polimeryzowanym chlorkiem żelaza (III). [72]

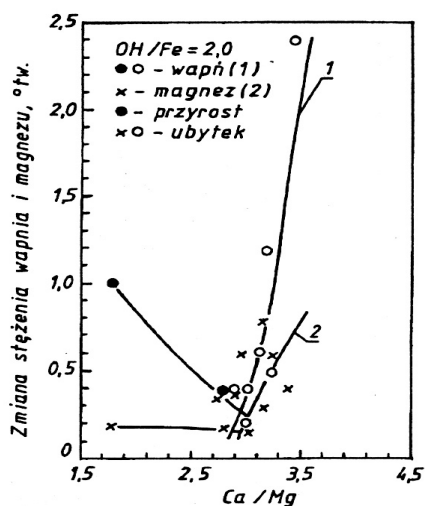


Rys.1.25. Stopień zmniejszenia utlenialności w funkcji stężenia żelaza w wodzie Odry w wyniku koagulacji siarczanem glinu. [2]

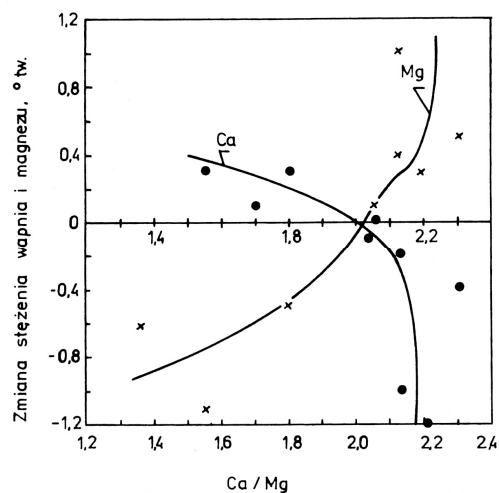
W badaniach koagulacji zanieczyszczeń organicznych wód Odry polimeryzowanym chlorkiem żelaza (III) stwierdzono, że najniższy stopień destabilizacji układów koloidowych występuje w punkcie równowagi wapniowo - magnezowej KHO , a najwyższe dla skrajnych wartości stosunku molowego występującego w badanej wodzie (rys.1.24). Podobne zjawisko obserwowano podczas koagulacji wód Odry siarczanem glinu (rys.1.25).

Procesom destabilizacji kompleksów humusowo – organicznych towarzyszyły reakcje wymiany jonów wapnia i magnezu pomiędzy kompleksem a roztworem, której stopień zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg. Minimalne zmiany stężenia wapnia i magnezu przy koagulacji chlorkiem żelaza (rys.1.26) [72] i siarczanem glinu (rys.1.27) [2] uzyskano dla wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagowego. Reakcje wymiany kationów wapnia i magnezu, dla stosunku molowego Ca/Mg poza równowagą wapniowo – magnezową KHO , powodują opóźnienia reakcji produktów hydrolizy i polimeryzacji koagulantów z kompleksami humusowo – organicznymi, przez co zwiększa się skuteczność procesu destabilizacji.

Innym zjawiskiem obserwowanym podczas koagulacji jest spadek zasadowości, który jest wynikiem reakcji produktów hydrolizy i polimeryzacji stosowanych koagulantów z zanieczyszczeniami wody.



Rys.1.26. Zmiany stężenia wapnia i magnezu w funkcji stos. molowego Ca/Mg podczas koagulacji polimeryzowanym chlorkiem żelaza (III) wód Odry. [72]



Rys.1.27. Zmiana stężenia wapnia i magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w czasie koagulacji siarczanem glinu wód Odry. [2]

Maksymalny ubytek zasadowości podczas koagulacji siarczanem glinu (rys.1.23) występował w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO, tj. w którym kompleks cechował się najwyższym stopniem stabilności.

W pozostałych wartościach stosunku molowego Ca/Mg podczas koagulacji siarczanem glinu udział reakcji koagulantu z zasadowością malał w miarę oddalania się od punktu równowagowego. Wzrastała równocześnie skuteczność destabilizacji KHO wyrażona wyższym stopniem zmniejszenia utlenialności (rys.1.24).

II. Część badawcza

2.1 Cel i zakres pracy

Celem pracy jest określenie wpływu składu wody, w szczególności zawartości wapnia i magnezu oraz zasadowości wody na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji na przykładzie wód Odry i Oławy. Dla realizacji postawionego celu badań wykonano następujący zakres badań.

2.2 Zakres badań.

1. Określenie wpływu dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na stan równowagi wapniowo – magnezowej zespołu humusowo - organicznego (ZHO) wód rzek Odry i Oławy.
2. Określenie wpływu dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na destabilizację zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji wód rzek Odry i Oławy.
3. Określenie wpływu dawkowania koagulantów, dawkowania obojętnych soli wapnia oraz gradientu intensywności szybkiego mieszania na stan równowagi wapniowo – magnezowej ZHO i destabilizację zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji wód Odry.

2.3 Metodyka badań

Do zrealizowania postawionego celu badań, użyto wody dwóch rzek, tj. Odry i Oławy.

Badania prowadzono na próbach wód naturalnych, które pobierano z lokalizacji:

- z rzeki Odry w przekroju Wrocław, 263 km,
- z rzeki Oławy w przekroju Wrocław, ok. 1 km przed ujściem.

Wody te charakteryzowały się podobnym poziomem zanieczyszczeń organicznych (BZT₅, utlenialność, ChZT), lecz różniły się zasadowością (Odra od 1,65 do 2,8 val/m³, Oława od 2,8 do 4,8 val/m³, twardością oraz wyższym stosunkiem molowym Ca/Mg (Odra Ca/Mg=2,32, Oława Ca/Mg=3,54) .

2.3.1 Właściwości fizyko – chemiczne badanych wód powierzchniowych.

Tabela 8. Średni skład fizyko – chemiczny wód Odry i Oławy.

Parametr	Jednostka	Odra		Oława	
		Zakres wartości	średnia	Zakres wartości	średnia
pH		7,01 – 8,38		7,25 – 8,00	
Barwa	gPt/m ³	10,0 -42,5	22,46	15,0 – 45,96	29,28
Mętność	NTU	5,0 – 20,0	8,91	3,0 – 25,5	4,34
Zasadowość	val/m ³	1,65 – 2,8	2,19	2,8 – 4,8	3,53
Twardość ogólna	st tw/dm ³	8,3 – 16,74	12,87	12,6 – 24,9	18,73
Wapń	st tw/dm ³	6,1 – 10,9	9,2	10,0 – 19,1	15,1
Magnez	st tw/dm ³	2,2 – 5,8	4,0	2,6 – 6,2	4,25
Ca / Mg		1,45 – 3,54	2,32	2,74 – 4,82	3,54
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,03 – 0,48	0,18	0,04 – 0,36	0,13
BZT ₅	gO ₂ /m ³	1,4 – 3,91	2,64	1,4 – 7,4	3,85
OWO	gC/m ³	5,84 – 11,40	7,89	7,21-9,77	8,20
Potencjał zeta	mV	-16,7 – (-20,2)	-17,60	-13,7 - (-17,9)	-15,70
Utleniałość	gO ₂ /m ³	4,2 – 10,0	7,20	5,6 – 12,0	8,30

2.3.2 Sposób prowadzenia badań.

Badania przeprowadzono metodą testów naczyniowych przy użyciu dwóch rodzajów koagulantów tj. glinowym - siarczan glinu i żelazowym – chlorek żelaza (III).

Koagulację prowadzono z dawkowaniem wybranych koagulantów i obojętnych soli wapnia (CaCl₂) i magnezu (MgSO₄).

Dawka koagulantu była stała i w przypadku Al₂(SO₄)₃*18H₂O wynosiła 100 g/m³, a dla FeCl₃ wynosiła 47 g/m³. Dawki te przyjęto na podstawie testów naczyniowych, tak aby wyeliminować ich wpływ na przebieg koagulacji.

Stosowane ilości chlorku wapnia wynosiły 10 i 20 gCa/m³, a siarczanu magnezu 6 i 12 gMg/m³. Wielkości dawek obojętnych soli przyjęto na podstawie literatury [2], które uwzględniały zmiany wapnia i magnezu w czasie koagulacji.

Przeprowadzono również badania koagulacji ze zmiennymi dawkami siarczanu glinu (dla wód Odry), które zmieniały się w zakresie 30, 60 i 100 g/m³, z samym koagulantem oraz z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia (20gCa/m³).

W badaniach mających na celu określenie wpływu intensywności szybkiego mieszania stosowano zmienne gradienty intensywności mieszania, tj.: (G) 58s⁻¹, 165s⁻¹ i 465s⁻¹. Koagulację prowadzono na wodach z Odry przy użyciu siarczanu glinu (100 g Al₂(SO₄)₃*18H₂O/m³) z samym koagulantem oraz z dawkowaniem chlorku wapnia (10gCa/m³).

2.3.3 Sposób wykonania testów koagulacji.

Badania prowadzono metodą testów naczyniowych. Do poszczególnych naczyń zawierających 1 dm³ badanej wody (przygotowanych na stanowisku do koagulacji) dodawano sole wapnia i magnezu w ilościach 10 i 20 mgCa/dm³, lub 6 i 12 mgMg/dm³. Tak przygotowane próby były mieszane przez okres 8 minut na koagulatorze PHIPPS & BIRD PB-700™ Jartester. Następnie dawkowano koagulant. Czas szybkiego mieszania wynosił 2 minuty, wolnego mieszania 20 minut, a sedymentacji dwie godziny.

Wykonano oznaczenia pH, barwy, mętności i potencjału elektrokinetycznego ζ . Oznaczano zasadowość, twardość, stężenie jonów wapnia, magnezu i żelaza ogólnego, utlenialność i całkowity węgiel organiczny (OWO).

Pomiarów pH, mętności i potencjału ζ dokonywano przed sączeniem.

2.3.4 Wykonywane oznaczenia.

Badania prowadzono w oparciu o znormalizowane metody oraz opisane w literaturze (tab.9).

Tabela 9. Wykaz norm i metod wykonywanych oznaczeń.

Nr normy	Oznaczenie
PN-77/C-04583/02	Badania mętności i przejrzystości. Oznaczanie mętności metodą nefelometryczną.
PN-74/C-04562/01	Oznaczanie barwy. Metoda wizualna.
PN-90/C-04540/01	Badania pH, kwasowości, zasadowości. Oznaczanie pH wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i powyżej metodą elektrometryczną.
PN-91/C-04551/01	Badania zawartości wapnia. Oznaczanie wapnia (twardości wapniowej) metodą wersenianową.
PN-75/C-04562/01	Badania zawartości magnezu. Oznaczanie magnezu metodą wersenianową.
PN-71/C-04554/02	Badanie twardości. Oznaczanie twardości ogólnej metodą wersenianową.
PN-C-04633-3	Badanie zawartości węgla. Oznaczanie ogólnej zawartości węgla organicznego (OWO).
PN-72/C-04545/02	Badanie zawartości rozpuszczonego tlenu. Oznaczanie rozpuszczonego tlenu metodą Winklera.
PN-73/C-04576/06	Badania zawartości żelaza ogólnego. Metoda rodankowa.
PN-88/C-04632/04	Ogólne zasady pobierania próbek do badań fizycznych, chemicznych i biologicznych. Utrwalanie i przechowywanie próbek.

W trakcie badań korzystano z poniższej aparatury:

- Spektrofotometr UV-VIS, UV 1202 firmy Shimadzu,
- Analizator TOC-5000 firmy Shimadzu,
- Zetametr 2000 firmy Malvern Instruments z możliwością pomiaru,
- Koagulator PHIPPS & BIRD PB-700™ JARTESTER.

Wykonano następujące serie pomiarowe.

1. Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na równowagę wapniowo – magnezową ZHO oraz destabilizację zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji siarczanem glinu wód Odry i Oławy.
2. Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na przebieg procesu destabilizacji zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Odry i Oławy.
3. Wpływ dawek koagulantu i dawkowania obojętnych soli wapnia na wynik koagulacji na przykładzie wód Odry.
4. Wpływ gradientu prędkości szybkiego mieszania oraz dawkowania obojętnych soli wapnia na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji na przykładzie wód Odry.

2.3.5 Obliczenie gradientu intensywności szybkiego mieszania.

Wymiary łopatki koagulatora:

- szerokość $d=7,5\text{cm}=0,075\text{m}$
- wysokość $b=2,5\text{ cm}=0,025\text{m}$

Gradient intensywności szybkiego mieszania obliczono ze wzoru:

$$G = \sqrt{\frac{N_w * m}{V_p * \rho * \nu}} \quad (27)$$

m – ilość mieszadeł w komorze, $m=1$,

V_p – objętość cieczy,

$\nu = 1,06 * 10^{-6}$ - lepkość kinematyczna wody, dla temp. $T=20^\circ\text{C}$,

ρ - gęstość wody, przyjęto $\rho=1000\text{ kg/m}^3$

N_w – zapotrzebowanie na moc 1-go mieszadła, obliczono ze wzoru:

$$N_w = m * \pi^3 * \xi * \rho * n^3 * b * \left(\frac{d}{2}\right)^4 \quad (28)$$

przyjęto $m=1$

ξ - współczynnik hydrauliczny oporów łopatek mieszadła;

Dla $(d/2b)=7,5/5=1,5$ przyjęto $\xi=1,15$.

n – prędkość obrotowa mieszadła

Badania prowadzono dla trzech prędkości mieszania:

$n_1=75\text{ obr/min}$; $n_2=150\text{ obr/min}$; $n_3=300\text{ obr/min}$

$$\begin{array}{ll} N_{w,1}= 3,4 * 10^{-3} \text{ kg} * \text{m}^2 / \text{s}^3, & G_1= 58 \text{ s}^{-1} \\ N_{w,2}= 27,5 * 10^{-3} \text{ kg} * \text{m}^2 / \text{s}^3, & G_2=165 \text{ s}^{-1} \\ N_{w,3}=220,0 * 10^{-3} \text{ kg} * \text{m}^2 / \text{s}^3, & G_3=465 \text{ s}^{-1} \end{array}$$

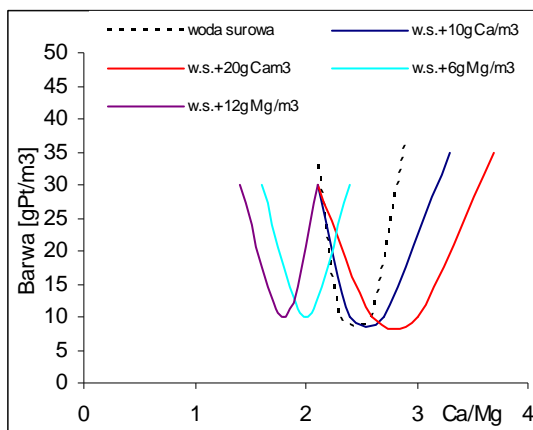
2.4 Wyniki badań.

2.4.1 Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na równowagę wapniowo – magnezową zespołu humusowo – organicznego oraz destabilizację zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji siarczanem glinu wód Odry.

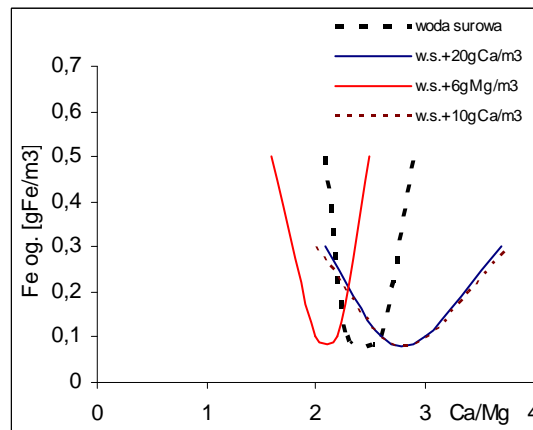
Badania składały się z dwóch części. W pierwszej, do wody odrzańskiej dawkowano chlorek wapnia lub siarczan magnezu, po czym określano zmiany stężenia wapnia i magnezu w wodzie surowej. Wyniki zestawiono w tabeli 1 Załącznik nr 1 i przedstawiono graficznie na wykresach 1.1 – 1.2 Załącznik nr 2.

W badanej wodzie intensywność barwy zależy od stosunku molowego Ca/Mg (rys 2.1).

Dla jego skrajnych wartości intensywność barwy osiąga wartości maksymalne (w granicach 35-40 gPt/m³), a w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej przyjmuje wartość minimalną (ok. 10 gPt/m³). W próbach, do których dawkowano sole wapnia lub magnezu (Rys.2.1) zależność barwy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg kształtowała się podobnie z tym, że dla prób z dawkowaniem chlorku wapnia krzywe przesunięte były w stronę wyższych wartości Ca/Mg.



Rys. 2.1 Intensywność barwy wody surowej oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg



Rys. 2.2 Zależność stężenia żelaza ogólnego w wodzie surowej oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg

Dla prób, do których dawkowano siarczan magnezu wartości stosunku Ca/Mg krzywe przesunęły się w zakres niższych wartości niż w wodzie surowej.

Podobnie zmieniało się stężenie żelaza w wodzie surowej (Rys.2.2). Dawkowanie obojętnych soli wapnia spowodowało przesunięcie zależności w wyższy zakres wartości stosunków molowych Ca/Mg oraz obniżenie wartości maksymalnych stężeń żelaza, występujących dla skrajnych stosunków Ca/Mg, w porównaniu do wartości stężenia żelaza w wodzie surowej. Dawkowanie soli magnezu (6gMg/m^3) powodowało przesunięcie zależności stężenia żelaza w niższy zakres Ca/Mg (rys. 2.2).

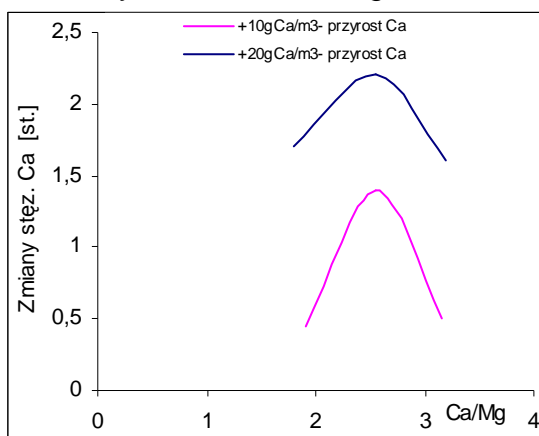
Stan równowagi wapniowo – magnezowej w zespole humusowo – organicznym stwierdzono przy wartości stosunku molowego Ca/Mg = 2,4.

W wyniku dawkowania do wody chlorku wapnia (10 i 20gCa/m^3 , tj. 1,4 i 2,8 st. tw.) stwierdzono, że stężenie wapnia po jego dawkowaniu do badanej wody zależało od stosunku molowego Ca/Mg (Rys. 2.3). W punkcie równowagi wapniowo – magnezowej zespołu humusowo – organicznego (ZHO) uzyskano największy przyrost wapnia, zbliżony do ilości dawkowanej. W pozostałym zakresie stosunku Ca/Mg przyrost stężenia jonów wapnia był mniejszy niż to wynikało z ilości wprowadzanych, osiągając wartości minimalne przyrosty dla skrajnych stosunków Ca/Mg. Zmiany stężenia magnezu przy dodawaniu chlorku wapnia były mniej uporządkowane (rys. 1.2B i 1.2D zał.2).

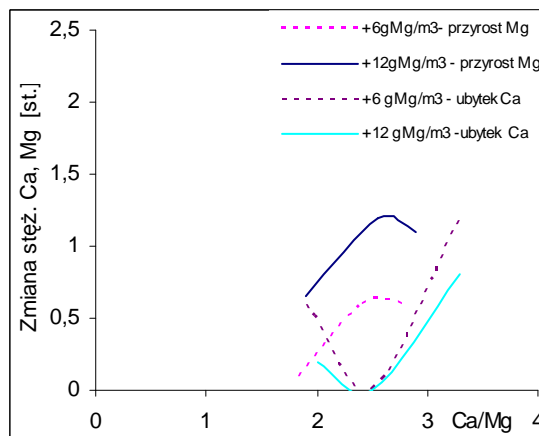
W przypadku dawkowania siarczanu magnezu przyrost stężenia jonów magnezu był mniejszy niż wynikałoby to z dawkowanych ilości (rys. 2.4) i osiągał wartości minimalne przy najniższych stosunkach wapnia do magnezu. Największy przyrost jonów magnezu stwierdzono dla dawki 6gMg/m^3 (tj. 1,4 st. tw.) wynosił ok. 0,6 stopnia twardości (st. tw.), a dla dawki 12gMg/m^3 (tj. 2,8 st. tw.) ok. 1,2 stopnia twardości, które obserwowano przy wartości równowagowej Ca/Mg=2,4.

Dawkowaniu soli magnezu oprócz przyrostu stężenia magnezu towarzyszył ubytek kationów wapnia w całym zakresie stosunku Ca/Mg, poza punktem równowagi wapniowo - magnezowej (Ca/Mg ok. 2,4), w którym zmiany stężenia wapnia były minimalne (rys. 2.4).

Wskazuje to na większe powinowactwo zespołu humusowo – organicznego (ZHO) wód Odry do kationów magnezu niż wapnia.



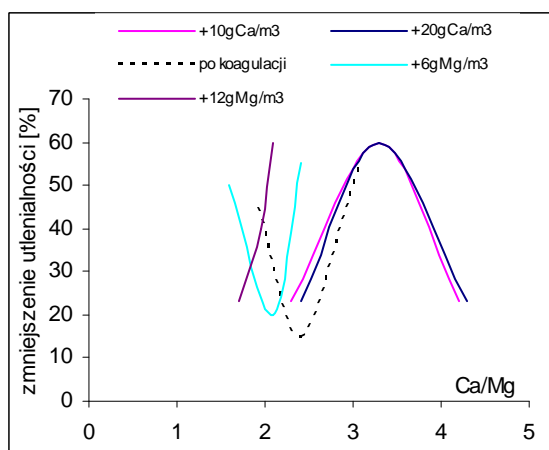
Rys. 2.3. Zmiany stężenia wapnia w wodach Odry po dawkowaniu 10 lub 20 gCa/m³ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg



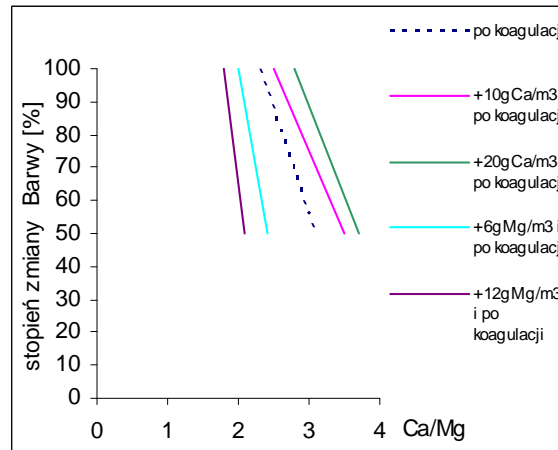
Rys. 2.4. Zmiany stężenia wapnia i magnezu po dawkowaniu do wód Odry 6 lub 12 gMg/m³ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg

W drugiej części badań prowadzono koagulację siarczanem glinu po dawkowaniu chlorku wapnia lub siarczanu magnezu. Dla porównania wykonano serię z koagulacją bez dawkowania ww. soli. Wyniki badań zestawiono w Tabeli 2 Załącznik nr 1 oraz na wykresach rys. 1.3 – 1.6 Załącznik nr 2.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji samym koagulantem zależy od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.5).



Rys. 2.5. Stopień zmniejszenia utlenialności wód Odry po koagulacji oraz z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu i koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg



Rys. 2.6. Stopień zmniejszenia Barwy wód Odry po koagulacji oraz z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu i koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg uzyskano maksymalną wartość (ok.45%) zmniejszenia utlenialności, a dla punktu równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg~2,4) stopień usuwania zanieczyszczeń był minimalny, tj. w granicach 15%.

W próbach, w których koagulację prowadzono po dawkowaniu chlorku wapnia, nastąpiło odwrócenie wyżej omawianej zależności (Rys. 2.5) z przesunięciem w zakres wyższych wartości stosunku molowego Ca/Mg. Punkt równowagi wapniowo

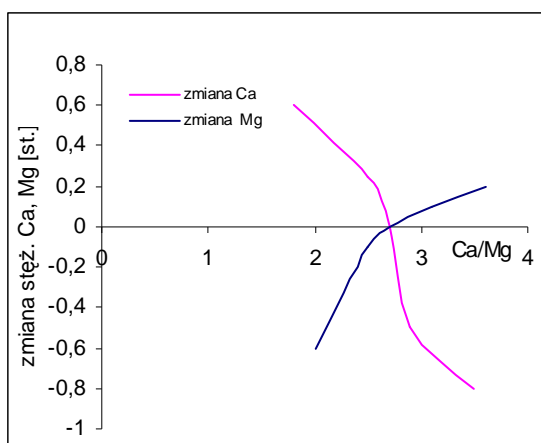
– magnezowej przesunął się do wartości ok. 3,3, w którym to stopień usunięcia zanieczyszczeń był największy i wynosił ok. 60%.

Z kolei w próbach, do których przed koagulacją dodawany był siarczan magnezu ($+6\text{gMg/m}^3$) zaobserwowano zależność podobną do opisanej przy koagulacji bez dawkowania kationów z tym, że minimalny stopień usuwania zanieczyszczeń przesunięty był w kierunku niższych wartości stosunku molowego Ca/Mg, tj. do wartości stosunku molowego Ca/Mg ok. 2,1 (rys. 2.5). Dawkowanie do badanej wody 12gMg/m^3 spowodowało, iż ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg wzrastała skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych od 23% przy Ca/Mg=1,7 do 60 % przy Ca/Mg=2,0.

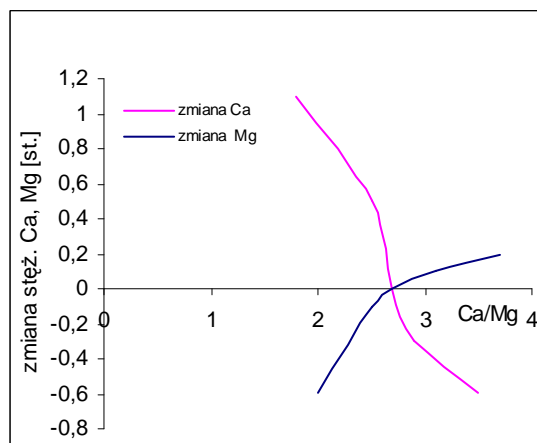
Proces koagulacji spowodował zmniejszenie intensywności barwy wody. Stopień zmniejszenia barwy zależał od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.6). Dla wszystkich rodzajów prób stopień zmniejszenia koagulacji był największy dla najmniejszych wartości stosunku Ca/Mg występujących w badanej wodzie. Wraz ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg stopień zmniejszenia barwy malał.

Procesowi koagulacji towarzyszyły procesy wymiany jonowej. W punkcie równowagi wapniowo - magnezowej ZHO nie występowały zjawiska zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu w wodzie odrzańskej. Dla stosunków Ca/Mg mniejszych od równowagi wapniowo – magnezowej stwierdzono zbliżony do równowagowego, ubytek kationów magnezu i przyrost stężenia kationów wapnia (rys. 2.7).

Dla wartości stosunku molowego powyżej Ca/Mg>2,4 obserwowano wzrost stężenia jonów magnezu przy równoczesnym ubytku jonów wapnia. Z uzyskanych danych wynika, iż przyrost stężenia magnezu był mniejszy od ubytku kationów wapnia.



Rys. 2.7. Zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu w wodzie Odry po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

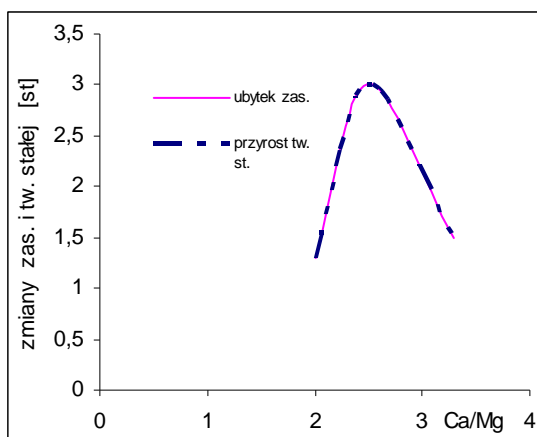


Rys. 2.8. Zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu w wodzie Odry po dawkowaniu 10gCa/m^3 i koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

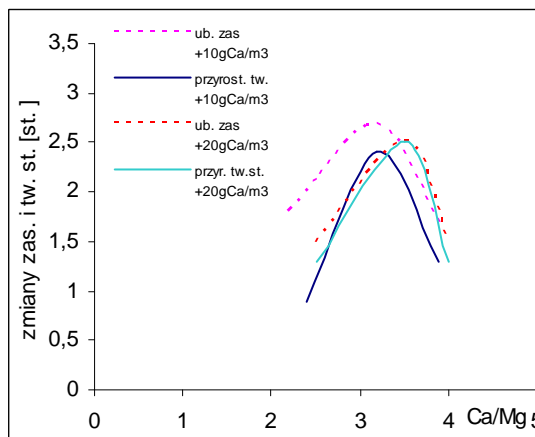
W próbach, do których przed koagulacją dawkowane były sole wapnia w ilości $+10\text{gCa/m}^3$, procesy wymiany jonowej były zbliżone do opisanej wcześniej koagulacji (rys. 2.8). W pozostałych przypadkach dodawania soli wapnia ($+20\text{gCa/m}^3$) lub magnezu (6 i 12gMg/m^3) zaobserwowano zmiany stężeń kationów wapnia i magnezu, występujące w sposób mniej uporządkowany (rys. 1.5 – zał.2).

Procesowi koagulacji towarzyszył spadek zasadowości, który zależał od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.9) i osiągnął wartość maksymalną (ok.3 st. tw.) przy

stosunku Ca/Mg ok. 2,4. Natomiast najmniejszy ubytek zasadowości stwierdzono dla skrajnych wartości stosunków Ca/Mg badanej wody i wynosił ok.1,5 stopnia twardości (st. tw.). Ubytkowi zasadowości towarzyszył przyrost twardości stałej, który odpowiadał stechiometrycznie zmniejszeniu zasadowości (rys. 2.9).



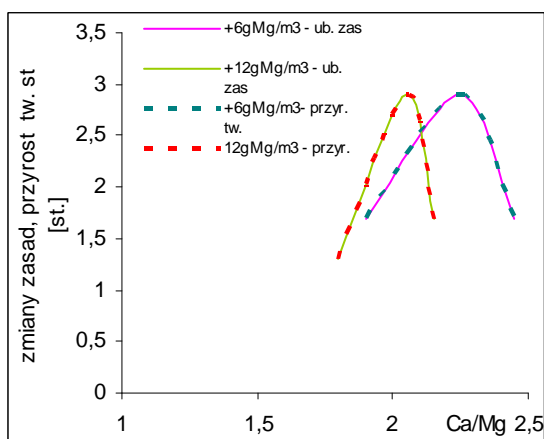
Rys.2.9. Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej w wodach Odry po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys.2.10. Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej wód Odry po dawkowaniu chlorku wapnia i koagulacji w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

W próbach, do których dawkowane były sole wapnia zaobserwowano podobne zależności z tym, że punkty największego ubytku zasadowości (o ok. 2,8 st. tw.) oraz największego przyrostu twardości stałej (o ok. 2,5 st. tw.) przesunęły się w kierunku wyższych wartości stosunku Ca/Mg, który dla dawki 10gCa/m³ odpowiadał stosunkowi molowemu Ca/Mg=3,2, a dla dawki 20gCa/m³ wynosił Ca/Mg = 3,5 (rys. 2.10).

W próbach, do których dawkowano siarczan magnezu, zaobserwowano podobne zależności ubytku zasadowości i przyrostu twardości stałej jak przy koagulacji bez dawkowania soli, z równoczesnym przesunięciem punktów maksymalnych zmian zasadowości i twardości stałej (o ok. 2,8 st. tw.) w kierunku niższych wartości stosunku Ca/Mg(rys. 2.11), który dla dawki 6gMg/m³ wynosił Ca/Mg ok. 2,25, a dla dawki 12gMg/m³ wynosił Ca/Mg ok. 2,05.

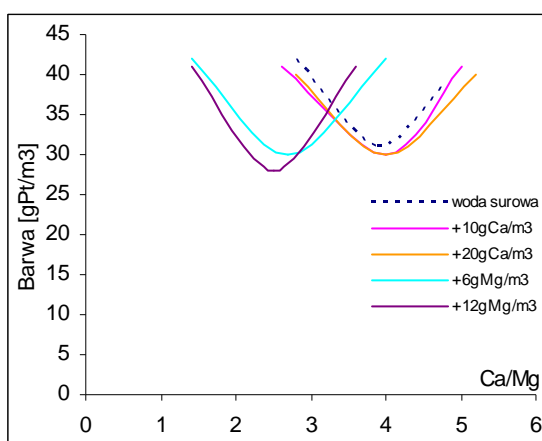


Rys.2.11. Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po dawkowaniu siarczanu magnezu i koagulacji w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

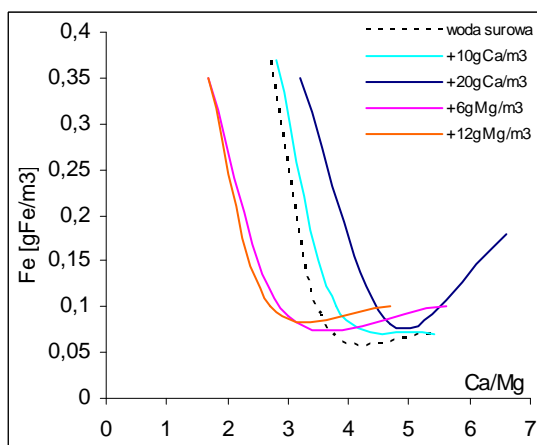
2.4.2 Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na równowagę wapniowo – magnezową zespołu humusowo – organicznego oraz destabilizację zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji siarczanem glinu wód Oławy.

Badania wód Oławy składały się z dwóch części. W pierwszej do wody Oławy dawkowano chlorek wapnia lub siarczan magnezu i określano zmiany stężenia wapnia i magnezu w wodzie surowej. Wyniki zestawiono w tabeli 3 Załącznik nr 1 i przedstawiono graficznie na wykresach 2.1 – 2.2 Załącznik nr 2.

Intensywność barwy badanej wody zależy od stosunku molowego Ca/Mg (rys 2.12).



Rys. 2.12 Intensywność barwy wody surowej oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg



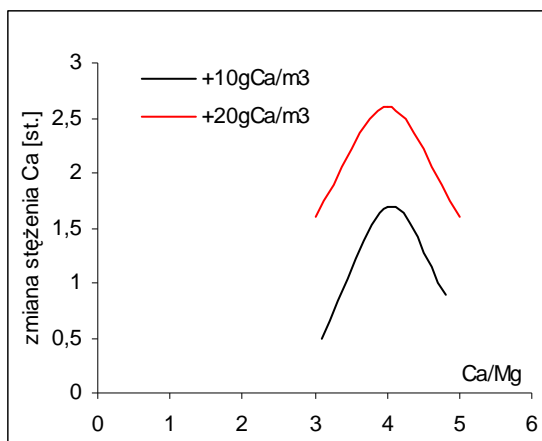
Rys. 2.13 Zależność stężenia żelaza ogólnego wód Oławy oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg

Dla jego skrajnych wartości intensywność barwy osiąga wartości maksymalne (w granicach 40 gPt/m³), a w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej ZHO przyjmuje wartość minimalną (ok. 27,5 gPt/m³).

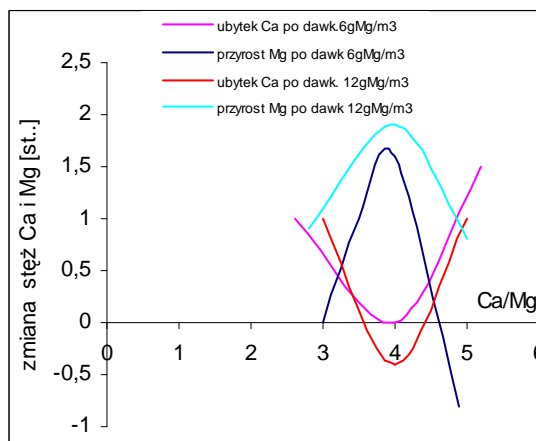
Stężenie żelaza wód Oławy zmniejszało się wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys.2.13). Podobnie przedstawia się zależność stężenia żelaza ogólnego w zależności od stosunku molowego Ca/Mg dla wód Oławy po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu (rys. 2.13). Dla prób, do których dawkowano chlorek wapnia zależności były przesunięte w zakres wyższych stosunków molowych Ca/Mg, a dla wód do których dawkowano sole magnezu zależności przesunięte były w niższe zakresy stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.13).

Stan równowagi wapniowo – magnezowej ZHO ustalił się dla stosunku molowego Ca/Mg ok. 3,9.

W wyniku dawkowania do wody chlorku wapnia stwierdzono przyrost stężenia wapnia zbliżony do ilości wprowadzonych (rys. 2.14).



Rys. 2.14. Przyrost stężenia wapnia w wodzie Oławy po dawkowaniu CaCl_2 w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



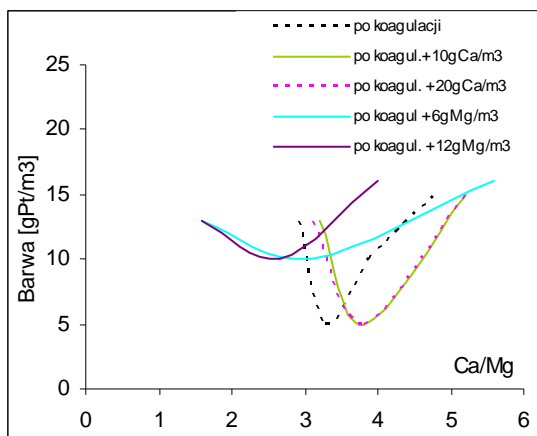
Rys. 2.15. Ubytek stężenia wapnia i przyrost stężenia magnezu w wodzie Oławy po dawkowaniu MgSO_4 w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Stężenie jonów wapnia w wodach Oławy zależy od stosunku molowego Ca/Mg. Największy przyrost stężenia jonów wapnia (zbliżony do stechiometrycznego), po dawkowaniu 10 lub 20 gCa/m^3 , zaobserwowano dla wartości stosunku równowagi wapniowo – magnezowej ZHO przy $\text{Ca/Mg}=3,9$ (rys. 2.14). Najmniejszy przyrost jonów wapnia uzyskano dla skrajnych wartości stosunków Ca/Mg badanej wody. Zmiany stężenia jonów magnezu po dawkowaniu soli wapnia zależały również od stosunku molowego Ca/Mg, lecz przebiegały w sposób mniej uporządkowany.

W próbach, do których dawkowano siarczan magnezu (6 lub 12 gMg/m^3), przyrost stężenia kationów magnezu był mniejszy od stechiometrycznego (rys. 2.15). Największy przyrost stężenia magnezu, zbliżony do stechiometrycznego, dla dawki 6 gMg/m^3 , uzyskano dla wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo - magnezowej ($\text{Ca/Mg}=3,9$). Jednocześnie stwierdzono ubytek jonów wapnia, który był minimalny (ok. 0 st. tw.) dla stosunku $\text{Ca/Mg}=3,9$. Z kolei dla dawki 12 gMg/m^3 , w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej ZHO, największy przyrost magnezu był mniejszy od stechiometrycznego. Największe zmiany stężenia jonów wapnia stwierdzono dla skrajnych wartości stosunku Ca/Mg.

Wskazuje to podobnie jak na przykładzie zanieczyszczeń Odry na większe powinowactwo do kationów magnezu niż wapnia.

W drugiej części badań wód Oławy prowadzono koagulację stałą dawką siarczanu glinu po dawkowaniu chlorku wapnia lub siarczanu magnezu. Dla porównania wykonano serię z koagulacją bez dawkowania soli wapnia lub magnezu. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4 Załącznik nr 1 oraz na wykresach 2.3 – 2.7 Zał. nr 2.

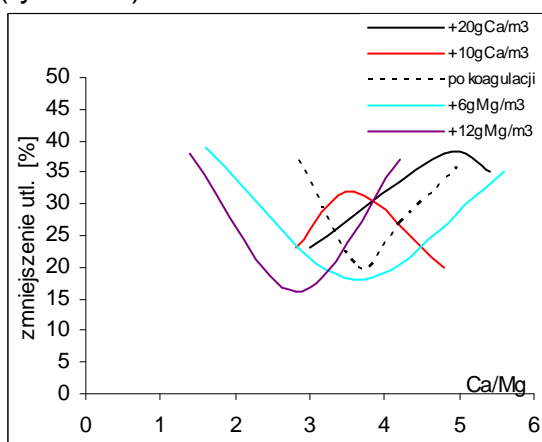


Rys.2.16. Barwa wód Oławy po koagulacji oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu i koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.

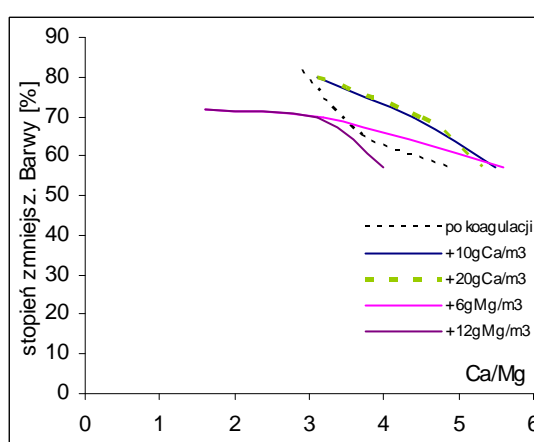
Koagulacja siarczanem glinu zmniejszyła barwę wód Oławy, która zależała od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.16). Minimalna barwa ($B=5\text{gPt/m}^3$) obserwowana była przy stosunku molowym zbliżonym do równowagowego ZHO, tj. $\text{Ca/Mg}=3,3-3,5$. Dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg występujących w badanej wodzie, barwa wody Oławy osiągała wartości maksymalne ($B=12-15\text{gPt/m}^3$). Po dawkowaniu soli wapnia zależność barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg była zbliżona do tej z koagulacją, lecz przesunięta została w wyższy zakres stosunków Ca/Mg (rys. 2.16).

Dawkowanie siarczanu magnezu spowodowało, przesunięcie zależności w zakres niższych wartości stosunku molowego Ca/Mg. Minimalna wartość barwy po koagulacji wynosiła ok. 10gPt/m^3 . Wartości maksymalne barwy po koagulacji z dawkowaniem soli magnezu były zbliżone do uzyskanych przy samej koagulacji (rys. 2.16).

Z przeprowadzonych badań wynika, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych wód Oławy w procesie koagulacji zależy od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.17).



Rys. 2.17. Zmniejszenie utlenialności po koagulacji oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.18. Stopień obniżenia barwy po koagulacji oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Dla skrajnych wartości stosunków Ca/Mg badanej wody uzyskano największe wartości (ok. 35-40%) zmniejszenia utlenialności, a dla punktu równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg~ok.3,9) stopień usuwania zanieczyszczeń był minimalny, w granicach 20%.

W próbach, do których przed koagulacją dawkowano chlorek wapnia, nastąpiło odwrócenie omawianej wyżej zależności z jednoczesnym przesunięciem w zakres wyższych wartości stosunku Ca/Mg (widoczne dla dawki 20gCa/m³) (rys. 2.17).

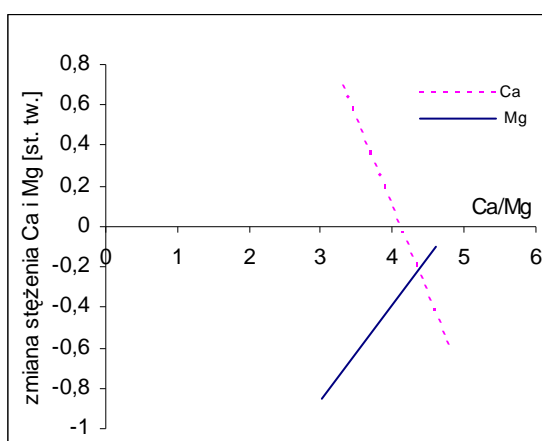
Z kolei w próbach, do których przed koagulacją dodawano siarczan magnezu, zależność zmniejszenia utlenialności przebiegała podobnie jak przy samej koagulacji. Z tą różnicą, że wartość minimalna usuwania zanieczyszczeń organicznych przesunięta była: dla dawki 6gMg/m³ do punktu Ca/Mg~3,6, a dla dawki 12gMg/m³ do Ca/Mg~2,8 (rys. 2.17). Dla obu dawek soli magnezu, w skrajnych wartościach stosunku molowego Ca/Mg badanej wody uzyskano największe (ok. 40%) wartości zmian utlenialności.

Dla wszystkich prób wód Oławy, bez oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu, obserwowano najwyższy stopień zmniejszenia barwy przy najniższych wartościach stosunku molowego Ca/Mg. Wraz ze wzrostem wartości Ca/Mg malała skuteczność zmniejszenia barwy podczas koagulacji (rys. 2.18).

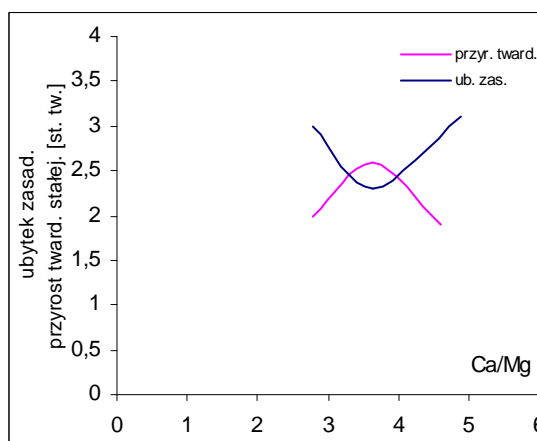
Dawkowanie kationów wapnia poprawiło skuteczność usuwania substancji humusowych, czego wyrazem jest stopień zmniejszenia intensywności barwy wyższy o ok. 10% w stosunku do pozostałych prób koagulacji (rys. 2.18).

Procesowi koagulacji towarzyszyły procesy wymiany jonowej. Dla stosunków molowych Ca/Mg mniejszych od równowagowego, stwierdzono zbliżony do równowagowego ubytek magnezu z jednoczesnym przyrostem stężenia wapnia (rys. 2.19).

W próbach, do których przed koagulantem dawkowane były sole wapnia lub magnezu również następowały zmiany stężenia wapnia i magnezu, lecz w sposób mniej uporządkowany (rys. 2.6 C i D zał.2).



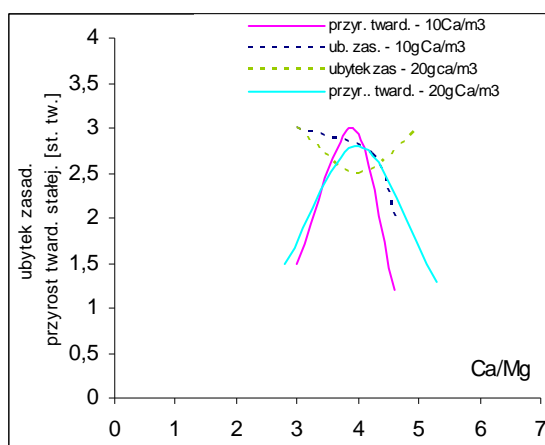
Rys. 2.19 Zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu po koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



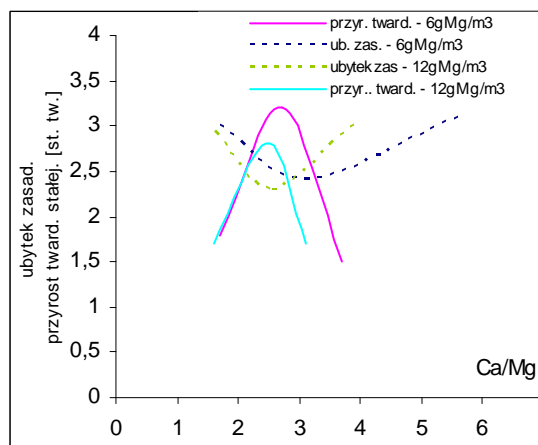
Rys. 2.20 Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Procesowi koagulacji towarzyszył spadek zasadowości, który zależał od stosunku molowego Ca/Mg i osiągał wartości maksymalne przy skrajnych wartościach

stosunku Ca/Mg, natomiast minimum osiągnął dla wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (rys. 2.20). Ubytkowi zasadowości towarzyszył przyrost twardości stałej (rys. 2.20), który dla skrajnych wartości osiągał wartości minimalne (ok. 2 st. tw.), a maksimum (ok. 3,5 st.tw.) w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej ZHO.



Rys. 2.21 Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po dawkowaniu soli wapnia i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.22 Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po dawkowaniu soli magnezu i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Dawkowanie chlorku wapnia spowodowało, że zależności ubytku zasadowości i przyrostu twardości stałej po koagulacji przesunęły się w wyższe zakresy stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.21) w stosunku do prób bez dawkowania soli wapnia. Dla dawki 10gCa/m³ zaobserwowano największy stopień ubytku zasadowości dla najmniejszych wartości stosunku molowego Ca/Mg i malał on ze wzrostem wartości Ca/Mg.

Dawkowanie soli magnezu przesunęło zależności ubytku zasadowości i przyrostu twardości stałej po koagulacji w niższe zakresy stosunku molowego Ca/Mg. Minimalną wartość ubytku zasadowości dla dawki 6gMg/m³ stwierdzono dla Ca/Mg=3,1 a przy dawce 12gMg/m³ dla Ca/Mg=2,5 (rys.2.22).

2.4.3 Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Odry.

W badaniach wód Odry do prób dawkowano chlorek wapnia lub siarczan magnezu i określano wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia lub magnezu na skuteczność destabilizacji kompleksu humusowo – organicznego wód Odry w koagulacji chlorkiem żelaza (III). Wyniki zestawiono w tabeli 5 Załącznik nr 1 i przedstawiono graficznie na wykresach 3.1 – 3.5 Załącznik nr 2.

Dla przedstawienia graficznego wpływu dawkowania obojętnych soli wapnia lub magnezu dokonano obliczeń wartości stosunku molowego Ca/Mg po dawkowaniu przez przyjęcie, że stężenie wapnia po dawkowaniu 20gCa/m³ wynosi

$$[C_{Ca,końcowe}] = [C_{Ca,wody\ surowej}] + 2,8 \text{ [st. tw.]},$$

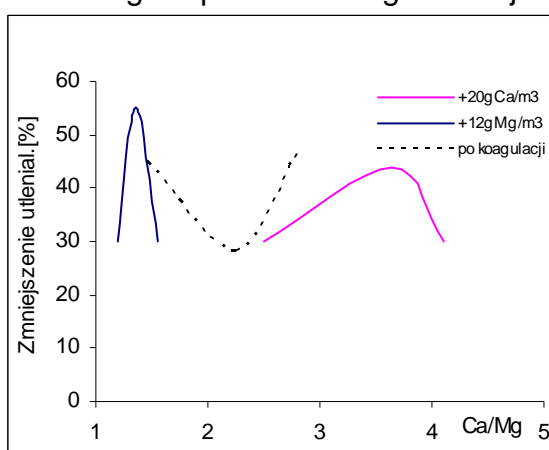
oraz stężenie magnezu po dawkowaniu 12gMg/m³ wynosi

$$[C_{Mg,końcowe}] = [C_{Mg,wody\ surowej}] + 2,8 \text{ [st. tw.]}$$

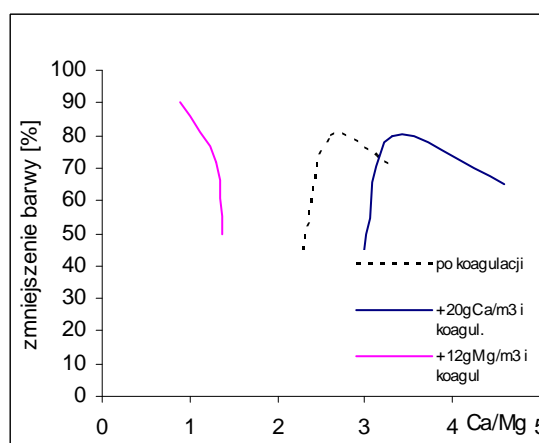
Z przeprowadzonych badań wynika, że intensywność barwy (rys. 3.1.A Zał.2) oraz stężenie żelaza ogólnego (rys. 3.1.B – Zał.2) w wodzie odrzańskiej zależy od stosunku molowego Ca/Mg. Najwyższe wartości tych wskaźników stwierdzono dla skrajnych stosunków Ca/Mg (barwa ok. 35-45 gPt/m³, żelazo ogólne ok. 0,17 gFe/m³).

Minimalna barwa i stężenie żelaza ogólnego w wodzie odrzańskiej występowała dla wartość stosunku molowego Ca/Mg ok. 2,3, który odpowiadał równowadze wapniowo – magnezowej zespołu humusowo – organicznego (ZHO).

Koagulacji chlorkiem żelaza (III) towarzyszyło zmniejszenie utlenialności zależne od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.23). Było ono największe dla skrajnych wartości Ca/Mg badanej wody, natomiast minimum przypadało dla wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg=2,3).



Rys. 2.23 Stopień zmniejszenia utlenialności po koagulacji oraz po koagulacji z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.24 Stopień zmniejszenia barwy po koagulacji oraz po koagulacji z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg

W próbach, do których przed koagulantem żelazowym dawkowano chlorek wapnia lub siarczan magnezu (rys. 2.23) stwierdzono odwrotną zależność niż omawiana dla samej koagulacji. Największa skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych dla dawki 20gCa/m³ wynosi ok. 45% przy Ca/Mg=3,6, a dla dawki 12gMg/m³ ok. 55% przy Ca/Mg=1,3. W pozostałym zakresie Ca/Mg wody odrzańskiej skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych była mniejsza, osiągając minimum w skrajnych wartościach Ca/Mg.

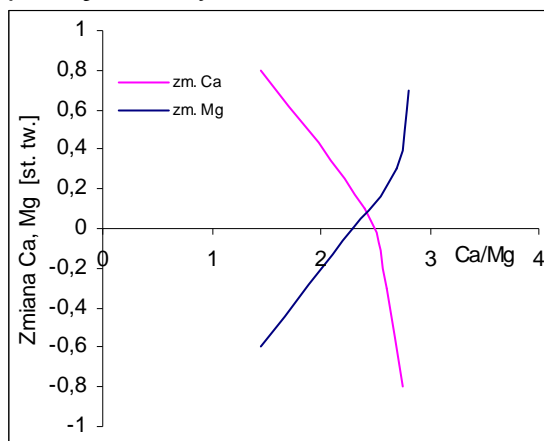
Największą skuteczność zmniejszenia barwy po koagulacji chlorkiem żelaza (III) obserwowano dla stosunku Ca/Mg=2,6 (rys.2.24). Dla pozostałych wartości stosunku Ca/Mg występującego w badanej wodzie zmniejszenie barwy było mniejsze. Podobną zależność stwierdzono dla prób z dawkowaniem chlorku wapnia z tym, że krzywa przesunięta była w wyższe wartości stosunku molowego Ca/Mg.

Dla prób z dawkowaniem siarczanu magnezu najwyższy stopień zmniejszenia barwy występował dla najmniejszego stosunku Ca/Mg. Wraz ze wzrostem stosunku Ca/Mg obserwowano zmniejszenie stopnia zmniejszenia barwy po koagulacji (rys. 2.24).

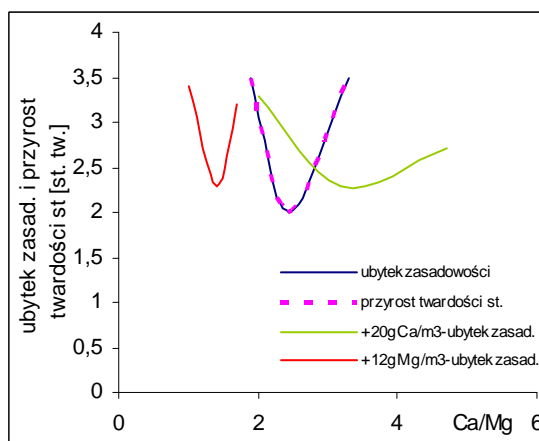
Procesom koagulacji chlorkiem żelaza (III) towarzyszyła wymiana kationów wapnia i magnezu (rys. 2.25). Dla wartości Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg=2,3) obserwowano minimalną wymianę jonów wapnia i magnezu. Dla wartości Ca/Mg poniżej tej wartości następował przyrost stężenia

jonów wapnia połączony z ubytkiem jonów magnezu. Dla wartości $Ca/Mg > 2,3$ obserwowano odwrotne zjawisko, tj. przyrost stężenia jonów magnezu i ubytek jonów wapnia.

Koagulacji z uprzednim dawkowaniem $CaCl_2$ lub $MgSO_4$ towarzyszyły zjawiska wymiany jonów wapnia i magnezu, lecz przebiegające w sposób mniej uporządkowany.



Rys. 2.25. Zmiany stężenia wapnia i magnezu po koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.26. Ubytek zasadowości oraz przyrost twardości stałej po koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż towarzyszący koagulacji chlorkiem żelaza (III) ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej, i zależały od stosunku Ca/Mg i charakteryzowały się zbliżonymi wartościami (rys. 2.26). Stopień zmniejszenia zasadowości i przyrostu twardości stałej przyjmowały wartości największe (zmiany o ok. 3,4 stopnia twardości) dla skrajnych stosunków Ca/Mg , a minimum (ok. 2,0 st. tw.) osiągały w punktach zbliżonych do stanu równowagi wapniowo – magnezowej ZHO ($Ca/Mg \sim 2,4$), a więc odwrotnie niż w przypadku koagulacji siarczanem glinu (rys. 2.11).

Dla prób z dawkowaniem soli wapnia, zależność zmniejszenia zasadowości po koagulacji przebiegała podobnie jak po samej koagulacji, z tym że nastąpiło przesunięcie krzywej w zakres wyższych wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.26). Podobnie krzywa ubytku zasadowości, z dawkowaniem siarczanu magnezu, przebiegała w zbliżony sposób jak podczas samej koagulacji, lecz przesunięta była w zakres niższych wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.26).

2.4.4 Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Oławy.

W badaniach wód Oławy do prób dawkowano chlorek wapnia lub siarczan magnezu i określano wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia lub magnezu na skuteczność destabilizacji zespołu humusowo – organicznego wód Oławy w koagulacji chlorkiem żelaza (III). Wyniki zestawiono w tabeli 6 Załącznik nr 1 i przedstawiono graficznie na wykresach 4.1 – 4.5 Załącznik nr 2.

Dla przedstawienia graficznego wpływu dawkowania obojętnych soli wapnia lub magnezu dokonano obliczeń stosunku molowego Ca/Mg po dawkowaniu soli poprzez przyjęcie, że stężenie wapnia po dawkowaniu $20\text{gCa}/\text{m}^3$ wynosi:

$$[C_{\text{Ca,końcowe}}]=[C_{\text{Ca,wody surowej}}]+2,8 \text{ [st. tw.]},$$

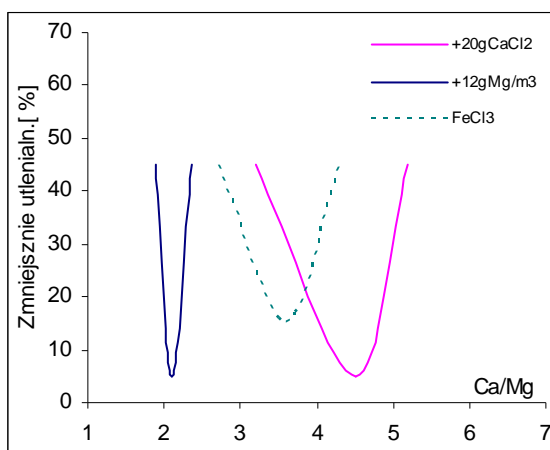
oraz stężenie magnezu po dawkowaniu $12\text{gMg}/\text{m}^3$ wynosi:

$$[C_{\text{Mg,końcowe}}]=[C_{\text{Mg,wody surowej}}]+2,8 \text{ [st. tw.]}$$

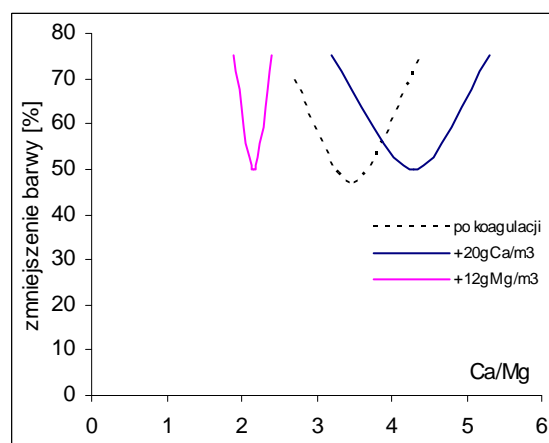
Z przeprowadzonych badań wód Oławy wynika, że intensywność barwy (rys. 4.1A Zał. 2) oraz stężenie żelaza ogólnego (rys. 4.1.B Zał. 2) zależy od stosunku molowego Ca/Mg. Najwyższe wartości tych wskaźników występowały dla skrajnych stosunków Ca/Mg badanej wody (barwa ok., $35 \text{ gPt}/\text{m}^3$, żelazo og. ok. $0,26 \text{ gFe}/\text{m}^3$).

Najniższa barwa i stężenie żelaza ogólnego występowały dla wartości stosunku molowego Ca/Mg = 3,5, który odpowiada wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO dla wód Oławy.

Stopień usuwania związków organicznych w procesie koagulacji chlorkiem żelaza(III) był najmniejszy w punkcie równowagi – wapniowo magnezowej ZHO, tj. dla wartości Ca/Mg=3,5 i wynosił ok.15% (rys. 2.27). Dla pozostałych wartości Ca/Mg skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych wzrastała, osiągając maksymalne wartości dla skrajnych stosunków Ca/Mg.



Rys. 2.27. Stopień zmniejszenia utlenialności wód Oławy po koagulacji oraz po koagulacji z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

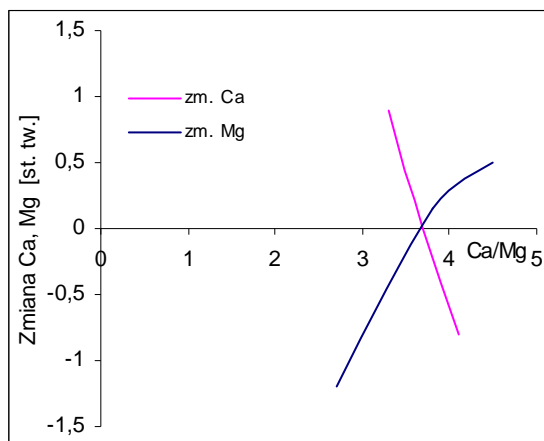


Rys. 2.28. Stopień zmniejszenia barwy wody Oławy po koagulacji chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

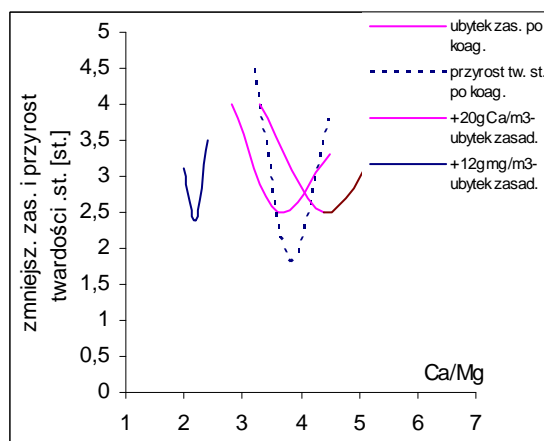
Próby z wcześniejszym dawkowaniem chlorku wapnia lub siarczanu magnezu wykazały podobne zależności skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych jak dla samej koagulacji z tym, że wartości minimalne zostały przesunięte w obszary niższych wartości stosunku Ca/Mg (przy dawkowaniu soli magnezu do wartości Ca/Mg=2,1) lub w wyższe w przypadku dawkowania soli wapnia (Ca/Mg=4,5) (rys. 2.27).

Największy stopień zmniejszenia intensywności barwy (o ok.75%) uzyskano dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg. Minimum zmniejszenia barwy (ok. 45%) przy samej koagulacji stwierdzono dla punktu równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg=3,5). Podobne zależności zanotowano dla prób, do których przed koagulacją dawkowano sole wapnia lub magnezu (rys. 2.28).

Koagulacji wód Oławy chlorkiem żelaza (III) towarzyszyła wymiana jonów wapnia i magnezu (rys. 2.29), która zależała od stosunku molowego Ca/Mg. Dla stosunków Ca/Mg poniżej wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO ($Ca/Mg < 3,5$) następował przyrost jonów wapnia i ubytek jonów magnezu. Dla wartości Ca/Mg wyższych od 3,5 następował przyrost kationów magnezu z równoczesnym ubytkiem kationów wapnia.



Rys. 2.29 Zmiany stężenia wapnia i magnezu w wodzie Oławy po koagulacji chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.30 Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej w wodzie Oławy po koagulacji chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.

Koagulacja chlorkiem żelaza (III) powodowała ubytek zasadowości (rys. 2.30), które zależało od stosunku molowego Ca/Mg. Najmniejszy ubytek zasadowości (2,5 stopnia twardości) stwierdzono przy wartości Ca/Mg bliskiej równowagowej ZHO ($Ca/Mg = 3,8$), a największy (3,3 st. twardości) przy skrajnych wartościach stosunku Ca/Mg badanej wody. Zakres zmian zasadowości w przypadku koagulacji chlorkiem żelaza (III) był dwukrotnie większy niż w przypadku koagulacji siarczanem glinu (rys.2.20).

Dawkowanie soli wapnia lub miało wpływ na przebieg zmian zasadowości w zależności od wartości stosunku Ca/Mg. Dawkowanie soli powodowało przesunięcie zmian w zakres wyższych lub niższych wartości stosunku molowego Ca/Mg.

Równocześnie z ubytkiem zasadowości przebiegał proces przyrostu twardości stałej (rys. 2.30). Przyrost twardości stałej dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg był większy niż ubytek zasadowości. Z kolei dla wartości Ca/Mg zbliżonych do równowagowej przyrost twardości stałej był mniejszy niż ubytek zasadowości. Zmiany twardości stałej przebiegały odwrotnie niż przy koagulacji wód Oławy siarczanem glinu (rys. 2.20).

2.4.5 Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia oraz dawki koagulantu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji wód Odry.

Badania przeprowadzono na wodzie rzeki Odry dla trzech różnych dawek koagulantu glinowego (30, 60 i 100 g/m³). W badaniach określano również wpływ dawkowania

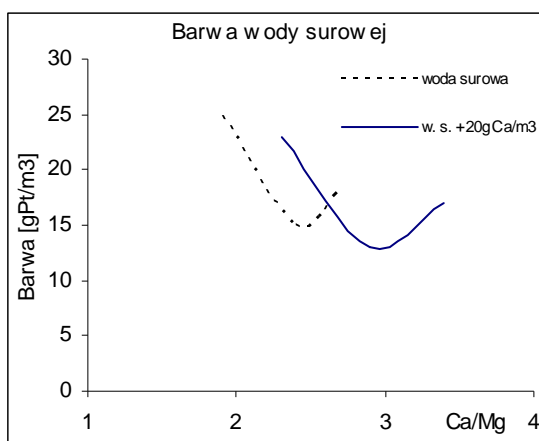
chlorku wapnia w ilości $20\text{gCa}/\text{m}^3$ na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń organicznych w koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu.

Wyniki badań przedstawiono w tabeli nr 7 Załącznik nr 1 oraz na wykresach nr 5.1 – 5.6 Załącznik nr 2.

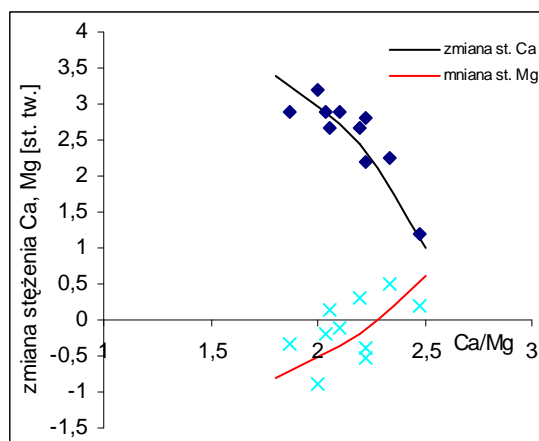
Stopień zmniejszenia utlenialności po koagulacji, w próbach z dawkowaniem chlorku wapnia obliczono w stosunku do wody surowej po jego dawkowaniu.

Z uzyskanych danych wynika, że intensywność barwy wody Odry, podobnie jak w poprzednich seriach, zależy od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.31). Najmniejsza barwa ($15\text{gPt}/\text{m}^3$) występowała przy stosunku molowym Ca/Mg=2,4. Punkt ten odpowiada punktowi równowagi wapniowo – magnezowej zespołu humusowo – organicznego dla badanego przekroju Odry. Dla pozostałych wartości z zakresu badanej wody intensywność barwy rosła osiągając wartości maksymalne ($B=25\text{gPt}/\text{m}^3$) dla najniższych wartości Ca/Mg.

Dawkowanie chlorku wapnia do wody surowej spowodowało przesunięcie zależności intensywności barwy wody surowej (rys. 2.31) oraz stężenia żelaza ogólnego (rys. 5.1.B i D Zał. 2) w wyższy zakres stosunku molowego Ca/Mg.



Rys.2.31 Zależność barwy wody Odry od stosunku molowego Ca/Mg.



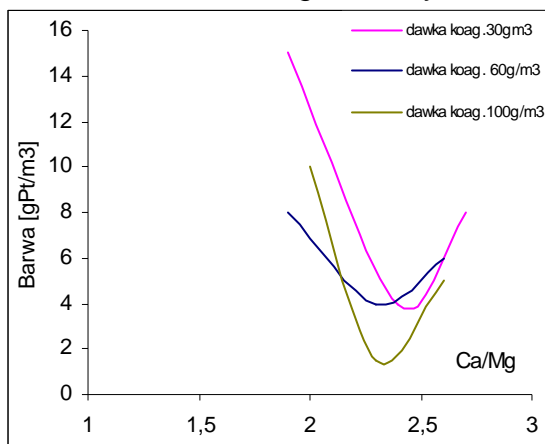
Rys. 2.32. Zmiana stężenia wapnia i magnezu w wodzie Odry po dawkowaniu $20\text{gCa}/\text{m}^3$ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Barwa wody odrzańskiej po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu zależy od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.33). Najniższą barwą charakteryzowały się próby po koagulacji dawką $100\text{g}/\text{m}^3$. Minimalna barwa w wodach po koagulacji dla wszystkich dawek koagulantu występowała przy wartościach równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg=2,4). Najwyższe wartości barwy występowały dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg występującego w badanej wodzie. Dla wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagowego ZHO najniższa barwa występowała dla dawki koagulantu $100\text{g}/\text{m}^3$. Dla najwyższych wartości stosunku molowego Ca/Mg występujących w badanej wodzie barwa wody po koagulacji dla każdej dawki była zbliżona.

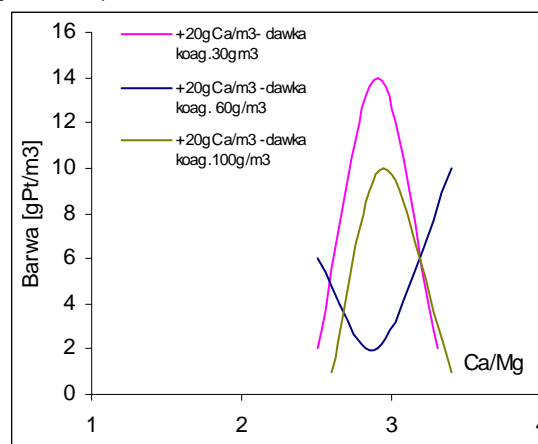
Dawkowanie chlorku wapnia ($20\text{gCa}/\text{m}^3$) przed koagulacją spowodowało, przesunięcie zależności intensywności barwy wody po koagulacji w zakres wyższych wartości stosunku molowego Ca/Mg, a dla dawek koagulantu 30 i $100\text{g}/\text{m}^3$

odwrócenie zależności barwy od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.34) w porównaniu do koagulacji bez dawkowania soli wapnia.

Najniższe wartości intensywności barwy po koagulacji z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia (dla dawek koagulantu 30 oraz 100 g/m³), występowały dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg. Dla dawki koagulantu 60 g/m³ najniższą barwę stwierdzono dla Ca/Mg zbliżonych do 2,9 (rys.2.34).



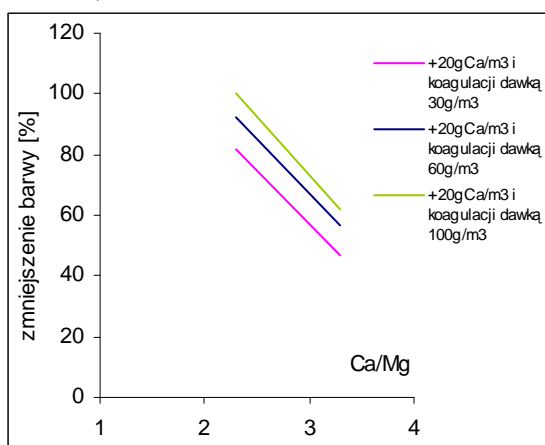
Rys. 2.33. Zależność barwy wody Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



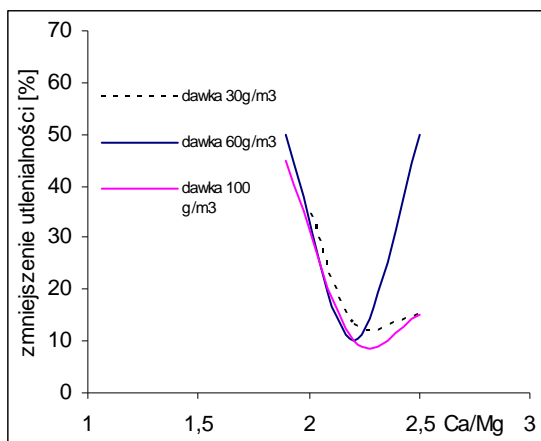
Rys. 2.34. Zależność barwy wody Odry po dawkowaniu soli wapnia i koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Dawkowanie chlorku wapnia przed koagulacją spowodowało, iż stopień zmniejszenia barwy był zależny od stosunku molowego Ca/Mg i wzrastał ze wzrostem dawki koagulantu (rys. 2.35). Najlepsze efekty zmniejszenia barwy uzyskano dla dawki koagulantu 100 g/m³. Skuteczność zmniejszenia barwy malała ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg dla poszczególnych dawek koagulantu.

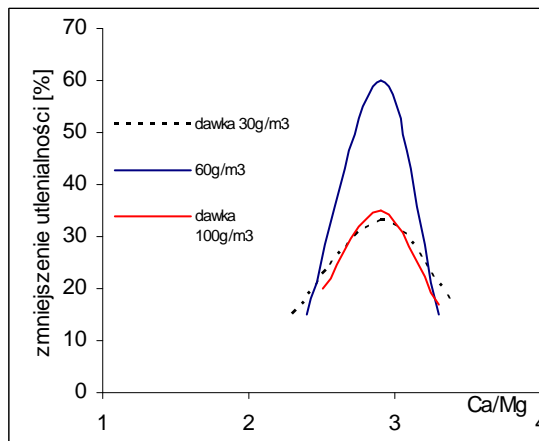
Dawkowaniu soli wapnia do wody surowej towarzyszyły zmiany stężenia wapnia i magnezu (rys. 2.32). Dla wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg=2,4) następował minimalny wzrost stężenia wapnia (ok. 1 stopień twardości) i magnezu (ok. 0,5 st. tw.). Wzrost stężenia wapnia w punkcie równowagi był dużo mniejszy niż wynikałoby to z ilości dawkowanych (2,8 st.tw.). Największy przyrost stężenia wapnia (zbliżony do stechiometrycznego) występował dla najniższych wartości stosunku Ca//Mg= 1,9, dla których to nastąpił ubytek jonów magnezu o ok. 0,7 st. twardości.



Rys. 2.35. Stopień zmniejszenia barwy wód Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.36. Stopień zmniejszenia utlenialności wody Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



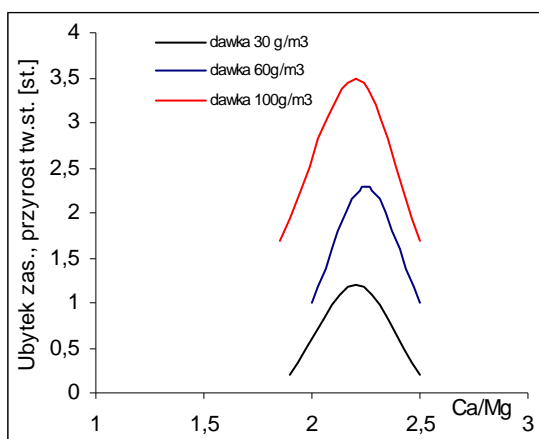
Rys. 2.37. Stopień zmniejszenia utlenialności wody Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Badania koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu wykazały, że największa skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych (ok. 35% zmniejszenia utlenialności dla dawek 30 i 100 g/m³, oraz 50% dla dawki 60 g/m³) występowała dla najniższych (skrajnych) wartości stosunku molowego Ca/Mg=1,8 (rys. 2.36) występującego w badanej serii. Najniższa skuteczność usuwania zanieczyszczeń (zmniejszenie utlenialności o 10%) w koagulacji zmiennymi dawkami (30 g/m³, 60 g/m³ i 100 g/m³) występowała przy wartościach Ca/Mg zbliżonych do wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (Ca/Mg=2,4).

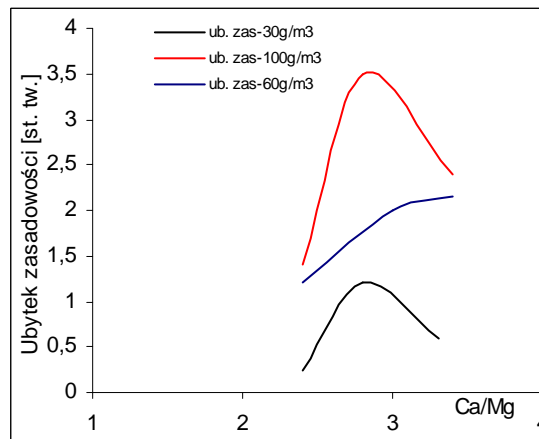
W badaniach koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia stwierdzono, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych zależała od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.37). Dla wszystkich trzech dawek koagulantu zaobserwowano odwrócenie zależności zmniejszenia utlenialności w stosunku do zależności występujących w koagulacji bez dawkowania chlorku wapnia. Najniższy stopień zmniejszenia utlenialności (o ok. 15%) występował dla skrajnych wartości Ca/Mg, występujących w badanej wodzie po dawkowaniu soli wapnia. Największe zmniejszenie utlenialności (ok. 30% dla dawki koagulantu 30 i 100 g/m³, ok. 52% dla dawki 60 g/m³) występowało przy stosunku molowym zbliżonym do Ca/Mg=2,9.

Tak więc dawkowanie soli wapnia poprawiło skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych przy wartościach stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagowego.

Koagulacji zmiennymi dawkami towarzyszył ubytek zasadowości, który to był zależny od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.38). Dla badanej wody stwierdzono, iż spadek zasadowości pokrywa się z przyrostem twardości stałej.



Rys. 2.38. Ubytek zasadowości po koagulacji wód Odrzy zmiennymi dawkami siarczanu glinu w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.39. Ubytek zasadowości po koagulacji wód Odrzy zmiennymi dawkami siarczanu glinu w uprzednim dawkowaniu 20g Ca/m³ w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.

Największe zamiany zasadowości i twardości stałej (1,0 st. tw, 2,3 st. tw. i 3,3 st. tw. odpowiednia dla poszczególnych dawek) podczas koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu występowały dla stosunku Ca/Mg=2,2-2,3, zbliżonego do wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO występującego w Odrze. Najmniejsze zmiany tych parametrów (0,2 st. tw, 1,0 st. tw. i 1,5 st. tw.) obserwowano dla skrajnych wartości występujących w badanej wodzie.

W próbach, do których przed koagulacją dawkowano chlorek wapnia (rys. 2.39), stwierdzono, że :

- dla dawki koagulantu 30 g/m³ przy wartości Ca/Mg=2,8 występował największy ubytek zasadowości (1,0 st. tw.) oraz najwyższy przyrost twardości st. (2,0 st. tw.).
- dla dawki koagulantu 60 g/m³ ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej zwiększał się ze wzrostem wartości Ca/Mg (rys. 5.6.C, D zał.2);
- dla dawki koagulantu 100g/m³ ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej był zbliżony do siebie. Zmiany osiągały wartości maksymalne (3,5 st. tw.) dla Ca/Mg=2,8. Dla stosunku Ca/Mg<2,5 spadek zasadowości był większy od przyrostu twardości stałej (rys. 5.6.E,F zał.2).

2.4.6 Wpływ gradientu intensywności szybkiego mieszania na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji na przykładzie wód Odrzy.

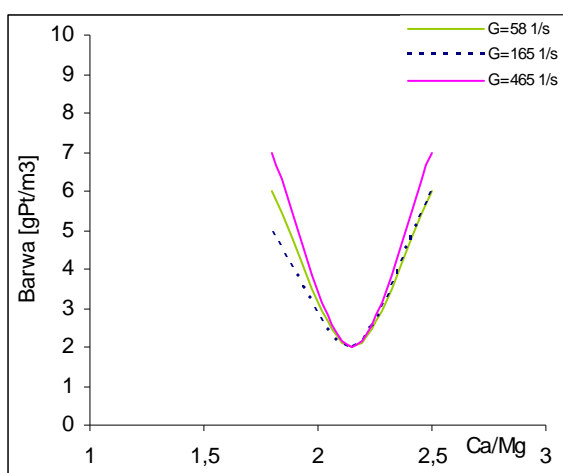
Badania wpływu intensywności szybkiego mieszania na destabilizację układów koloidowych w procesie koagulacji przeprowadzono dla trzech gradientów prędkości $G=58$ [1/s]; $G=165$ [1/s], $G=465$ [1/s]. Wykonano również badania wpływu intensywności szybkiego mieszania dla prób z dawkowaniem stałej ilości chlorku wapnia (10gCa/m³). Wyniki przedstawiono w tabeli nr 8 załącznik nr 1 oraz na wykresach 6.1 – 6.7 Załącznik nr 2.

Dla przedstawienia graficznego wpływu dawkowania obojętnych soli wapnia dokonano obliczeń stosunku molowego Ca/Mg po dawkowaniu soli poprzez przyjęcie, że stężenie wapnia po dawkowaniu 10gCa/m³ wynosi $[C_{Ca,końcowe}]=[C_{Ca,wody\ surowej}]+1,4$ [st. tw.].

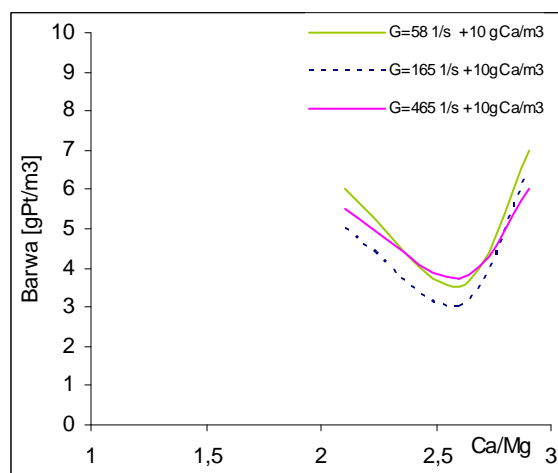
Z otrzymanych danych wynika, że intensywność barwy wody odrzańskiej (rys. 6.1.A zał.2) oraz stężenie żelaza ogólnego (rys. 6.1.B zał.2) zależały, jak w poprzednich seriach, od stosunku molowego Ca/Mg. Najwyższa barwa (23 gPt/m^3) występowała dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg występującego w badanej wodzie, a najniższa dla $\text{Ca/Mg}=2,15$.

Barwa wody Odry po koagulacji zależała od stosunku molowego Ca/Mg i osiągała wartości maksymalne (przy wszystkich gradientach prędkości) dla skrajnych wartości Ca/Mg występujących w badanej wodzie. Przy wartościach stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagowego ZHO, barwa wody osiąga minimum (rys. 2.40). Dla wszystkich trzech gradientów intensywności szybkiego mieszania barwa po koagulacji była zbliżona.

Dawkowanie chlorku wapnia spowodowało (dla wszystkich gradientów prędkości) przesunięcie zależności barwy po koagulacji od stosunku molowego Ca/Mg w zakres wyższych wartości Ca/Mg (rys. 2.41). Zależności intensywności barwy wód po koagulacji z uprzednim dawkowaniem jonów wapnia dla badanych gradientów intensywności mieszania były zbliżone.



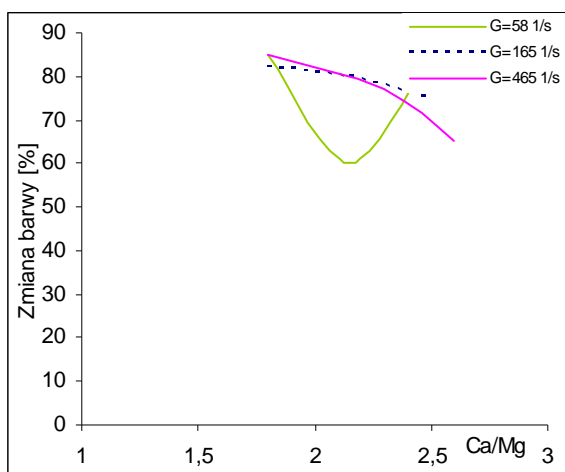
Rys. 2.40. Zależność barwy wody Odry po koagulacji siarczanem glinu dla różnych gradientów prędkości od stosunku molowego Ca/Mg.



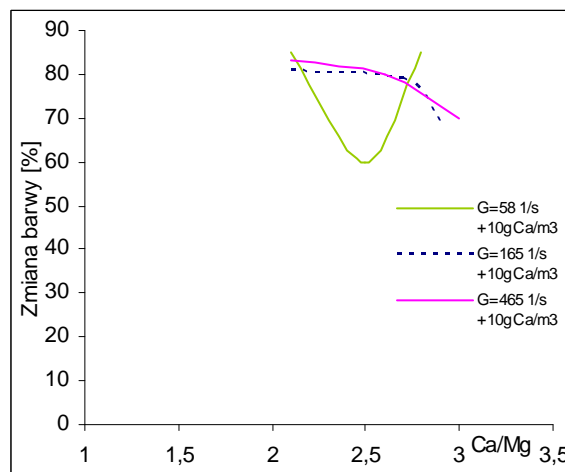
Rys. 2.41. Zależność barwy wody Odry po koagulacji siarczanem glinu z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia dla różnych gradientów prędkości od stosunku molowego Ca/Mg.

Stopień zmniejszenia barwy po koagulacji dla najmniejszego gradientu $G=58 \text{ s}^{-1}$ osiągnął wartości minimalne przy stosunku molowym Ca/Mg zbliżonym do równowagowego (rys. 2.42). Dla skrajnych wartości Ca/Mg zmiana intensywności barwy przy najniższym gradiencie osiągała wartości maksymalne. Dla wyższych intensywności mieszania $G=165 \text{ s}^{-1}$ oraz $G=465 \text{ s}^{-1}$ stopień zmiany barwy malał ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg, osiągając minimum przy najwyższych wartościach Ca/Mg (rys. 2.42).

Zmiana intensywności barwy wód Odry po koagulacji z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia dla wybranych trzech gradientów prędkości przebiegała podobnie jak dla prób bez dawkowania chlorku wapnia (rys. 2.43).



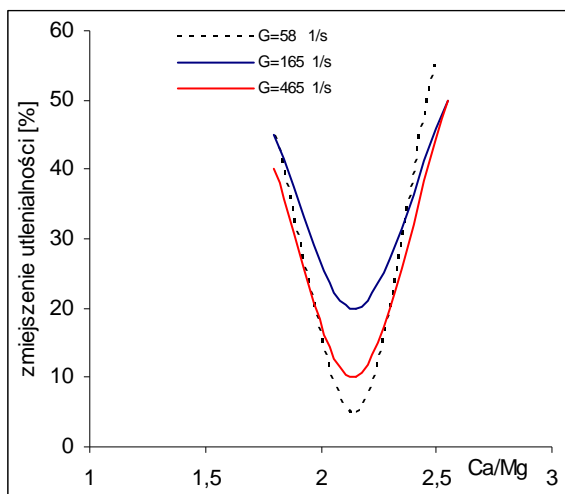
Rys. 2.42. Stopień zmniejszenia barwy wód Odry po koagulacji (dla różnych gradientów intensywności mieszania) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.43. Stopień zmniejszenia barwy wód Odry po koagulacji z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia (dla różnych gradientów intensywności mieszania) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w koagulacji wód Odry zależała od stosunku Ca/Mg, na co również miała wpływ wielkość gradientu intensywności szybkiego mieszania (rys. 2.44, 2.45). Maksymalne stopnie zmniejszenia utlenialności (40-50%) występowały dla skrajnych wartości stosunku Ca/Mg występujących w badanej wodzie, najniższe zaś dla wartości Ca/Mg=2,15, tj. w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej ZHO. Najniższą skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych (o ok.10%) przy Ca/Mg=2,15 charakteryzowały się próby, które były mieszane z intensywnością najniższą ($G=58\text{ s}^{-1}$) oraz najwyższą ($G=465\text{ s}^{-1}$). Największą skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń podczas koagulacji stwierdzono w próbach mieszanych gradientem intensywności $G=165\text{ s}^{-1}$ (rys. 2.44).

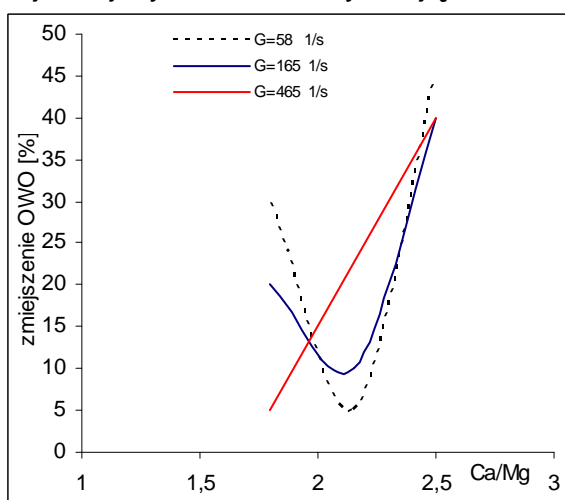
Podobnym przebiegiem charakteryzowało się zmniejszenie OWO, które zależało od stosunku molowego Ca/Mg, oraz gradientu prędkości szybkiego mieszania (rys. 2.45). Dla gradientów intensywności mieszania $G=58\text{ s}^{-1}$ oraz $G=165\text{ s}^{-1}$ występowało minimalne zmniejszenie OWO przy stosunku molowym Ca/Mg zbliżonym do równowagowego (Ca/Mg=2,15). Dla największego gradientu $G=465\text{ s}^{-1}$ stopień zmniejszenia OWO rósł ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.45).



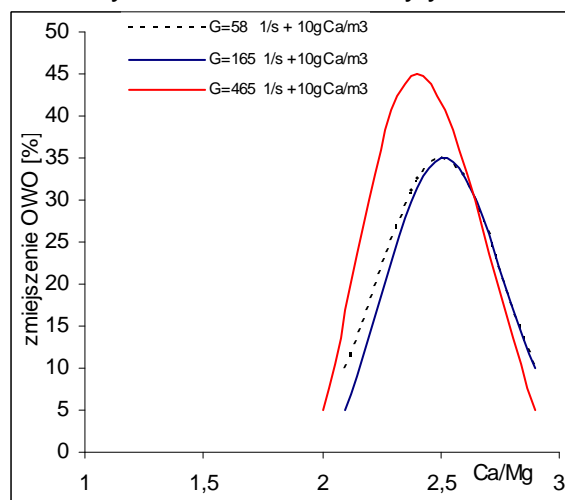
Rys. 2.44. Stopień zmniejszenia utlenialności po koagulacji wody Odry siarczanem glinu dla różnych gradientów prędkości szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg

Próby, do których przed koagulacją dawkowano chlorek wapnia, charakteryzowały się zbliżonymi wartościami skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych dla wszystkich trzech badanych intensywności mieszania (rys. 6.4.B,D,F zał 2). Najniższe stopnie zmniejszenia utlenialności (o ok. 12%) występowały przy wartościach Ca/Mg=2,4, a najwyższe przy skrajnych wartościach stosunków Ca/Mg występujących w badanej wodzie po dawkowaniu soli wapnia.

Dla prób z uprzednim dawkowaniem jonów wapnia stwierdzono odwrócenie zależności stopnia zmniejszenia OWO (rys. 2.46) w stosunku do prób bez dawkowania soli wapnia. Największe zmiany OWO obserwowano dla wartości stosunku molowego Ca/Mg =2,5. Z uzyskanych danych wynika, iż stopień zmniejszenia OWO zwiększał się wraz ze wzrostem gradientu intensywności mieszania. Największą skutecznością zmniejszenia OWO charakteryzowały się próby mieszane gradientem intensywności $G=465s^{-1}$. Dla skrajnych wartości stosunku molowego stopień zmniejszenia OWO był najmniejszy, a różnice wynikające z różnych intensywności mieszania były niewielkie.

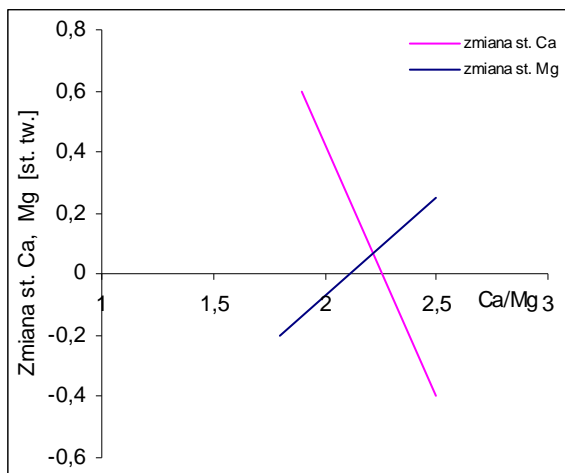


Rys. 2.45. Zmniejszenie OWO po koagulacji wód Odry siarczanem glinu, przy różnych gradientach prędkości szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

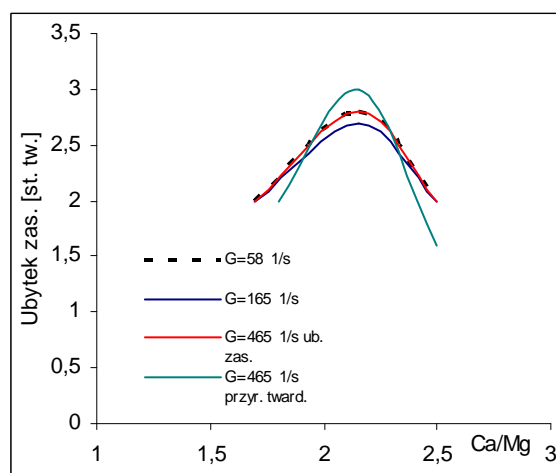


Rys. 2.46. Zmniejszenie OWO po koagulacji wód Odry siarczanem glinu z uprzednim dawkowaniem soli wapnia, przy różnych gradientach prędkości szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Procesom koagulacji wód Odry towarzyszyły zjawiska wymiany jonowej. Z otrzymanych danych (rys. 2.47) wynika, iż dla wartości stosunku molowego Ca/Mg poniżej punktu równowagi występował przyrost stężenia wapnia oraz ubytek stężenia magnezu, zaś dla wartości $\text{Ca/Mg} > 2,15$ występował ubytek stężenia kationów wapnia i przyrost stężenia kationów magnezu. Zjawisko to występowało dla wszystkich badanych intensywności mieszania (rys. 6.5 zał.2).



Rys. 2.47. Zmiana stężenia wapnia i magnezu po koagulacji wód Odry przy gradientach prędkości szybkiego mieszania $G=58 \text{ s}^{-1}$ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.48. Ubytek zasadowości podczas koagulacji wód Odry przy zmiennych gradientach szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

W wyniku koagulacji wód Odry występował ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej (rys. 2.48). Dla wszystkich trzech gradientów prędkości ($G=58 \text{ s}^{-1}$, $G=165 \text{ s}^{-1}$, $G=465 \text{ s}^{-1}$) ubytki zasadowości i przyrosty twardości stałej są zbliżone. Najmniejsze zmiany (ok. 2 stopnie twardości) stwierdzono dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg. Najwyższe zmiany (ok. 2,7-2,8 stopnia tw.) występowały w okolicach punktu równowagi wapniowo – magnezowej ZHO.

2.5. Statystyczne opracowanie wyników badań.

Do statystycznego opracowania wybrano wyniki stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych (wyrażonych zmniejszeniem utlenialności) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg. Przy opracowaniu danych posługiwano się programami: Origin 6.1 firmy OriginLab Corp. oraz Excel 2003 firmy Microsoft.

Przy wyznaczaniu krzywych statystycznych posługiwano się metodą wielomianów drugiego stopnia. Przy pomocy powyższych programów wyznaczono również R^2 , tj. kwadrat współczynnika korelacji iloczynu momentów Pearsona.

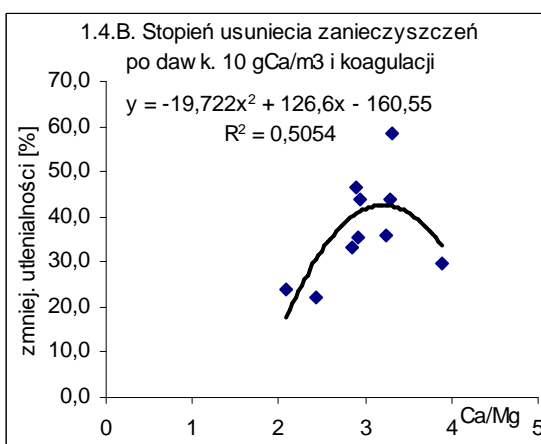
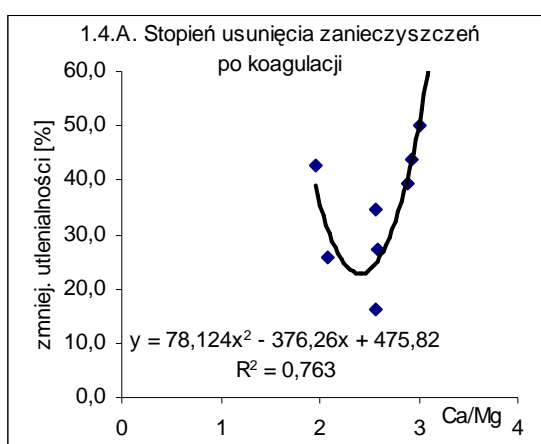
Narzędzie do analizy korelacji pozwala sprawdzić każdą parę zmiennych pomiarowych i stwierdzić, czy dwie zmienne pomiarowe mają tendencję do jednoczesnego zmieniania się, tzn. czy duże wartości jednej zmiennej raczej odpowiadają dużym wartościom drugiej zmiennej (korelacja dodatnia) lub małe wartości jednej zmiennej odpowiadają raczej dużym wartościom drugiej zmiennej (korelacja ujemna), lub czy wartości obu zmiennych są od siebie niezależne (korelacja bliska zero). Współczynnik korelacji iloczynu momentów Pearsona (r) przedstawia równanie:

$$r = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}}$$

gdzie x i y są średnimi arytmetycznymi, czyli wynikami funkcji ŚREDNIA(znane x) i ŚREDNIA(znane y). [73]

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach oraz w tabelach 10 – 15 poniżej.

a) Wyznaczenie równań statystycznych stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych w funkcji stosunku molowego Ca/Mg dla badań rzeki Odry opisanych w rozdziale 2.4.1, danych z tabeli 2 zał. 1 oraz wykresów 1.4 z zał. 2.



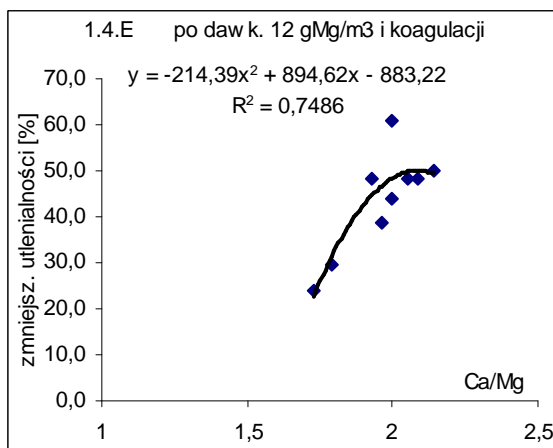
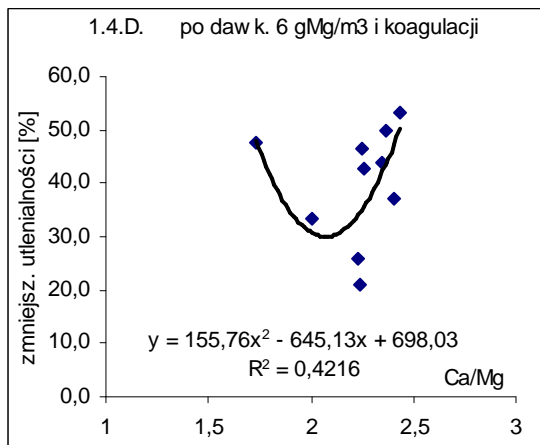
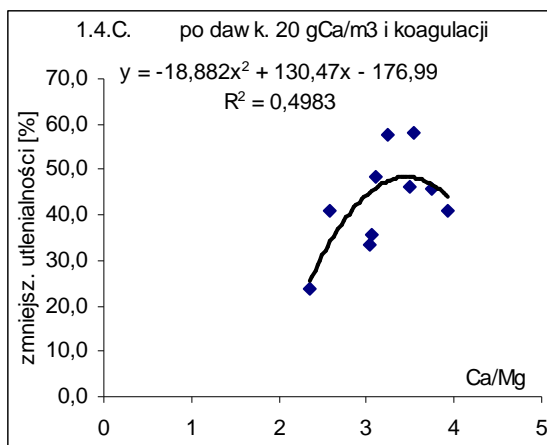


Tabela. 10 Równania krzywych statystycznych

Lp.	Numer wykresu przedstawiającego dane do obliczeń (z załącznika nr 2)	Równanie krzywej statystycznej	R ²	Ilość danych	Poziom istotności
1	Rys.1.4.A	$y = 78,124x^2 - 376,26x + 475,82$	R ² = 0,763	8	0,01
2	Rys.1.4.B	$y = -19,722x^2 + 126,6x - 160,55$	R ² = 0,5054	10	0,05
3	Rys.1.4.C	$y = -18,882x^2 + 130,47x - 176,99$	R ² = 0,4983	10	0,05
4	Rys.1.4.D	$y = 155,76x^2 - 645,13x + 698,03$	R ² = 0,4216	10	0,05
5	Rys.1.4.E	$y = -214,39x^2 + 894,62x - 883,22$	R ² = 0,7486	9	0,01

b) Wyznaczenie równań statystycznych stopnia usunięcia zanieczyszczeń w funkcji stosunku molowego Ca/Mg dla badań rzeki Oławy opisanych w rozdziale 2.4.2, danych z tabeli 4 zał. 1 oraz wykresów 2.5 zał. 2.

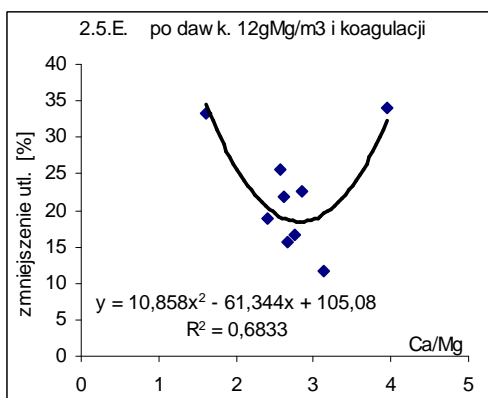
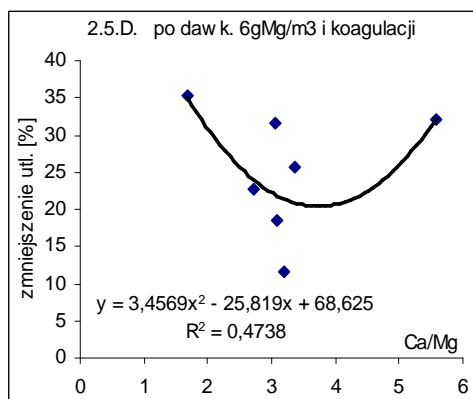
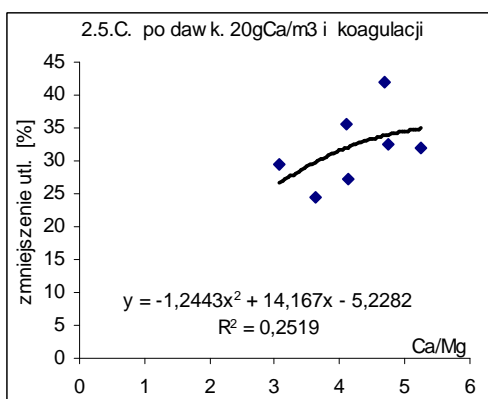
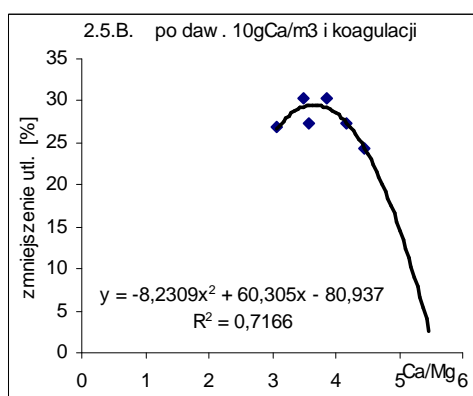
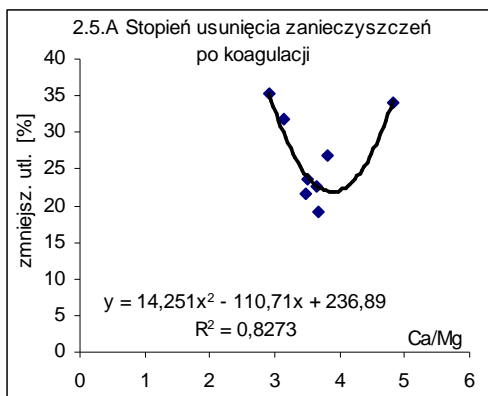


Tabela. 11 Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji.

Lp.	Numer wykresu przedstawiającego dane do obliczeń (z załącznika nr 2)	Równanie krzywej statystycznej	R^2	Ilość danych	Poziom istotności
1	Rys.2.5.A	$y = 14,251x^2 - 110,71x + 236,89$	$R^2 = 0,8273$	8	0,01
2	Rys.2.5.B	$y = -8,2309x^2 + 60,305x - 80,937$	$R^2 = 0,7166$	6	0,05
3	Rys.2.5.C	$y = -1,2443x^2 + 14,167x - 5,2282$	$R^2 = 0,2519$	7	>0,1
4	Rys.2.5.D	$y = 3,4569x^2 - 25,819x + 68,625$	$R^2 = 0,4738$	7	0,1
5	Rys. 2.5.E	$y = 10,858x^2 - 61,344x + 105,08$	$R^2 = 0,6833$	9	0,01

c) Wyznaczenie równań statystycznych stopnia usunięcia zanieczyszczeń w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w koagulacji chlorkiem żelaza (III) dla badań rzeki Odry opisanych w rozdziale 2.4.3 i danych z tabeli 5 zał. 1.

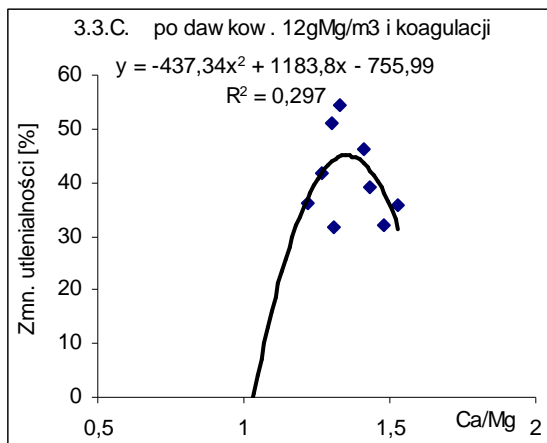
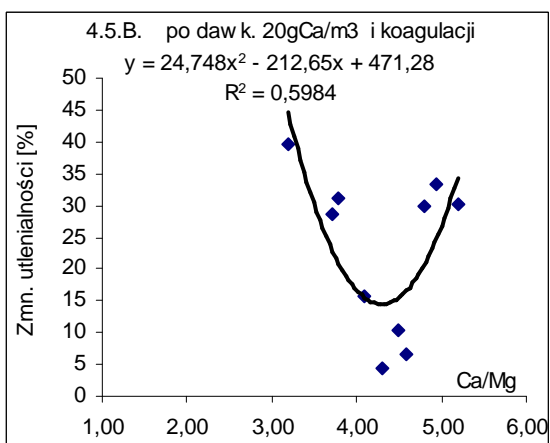
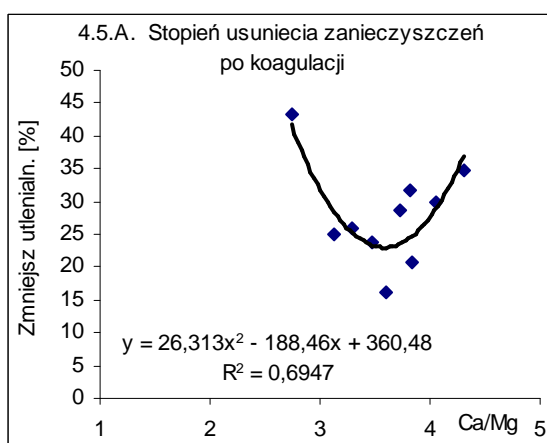


Tabela. 12 Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji.

Lp.	Numer wykresu przedstawiającego dane do obliczeń (z załącznika nr 2)	Równanie krzywej statystycznej	R ²	Ilość danych	Poziom istotności
1	Rys.3.3.A	$y = 17,726x^2 - 75,038x + 114$	R2 = 0,2274	10	>0,1
2	Rys.3.3.B	$y = -4,0672x^2 + 33,114x - 30,697$	R2 = 0,1264	10	>0,1
3	Rys.3.3.C	$y = -437,34x^2 + 1183,8x - 755,99$	R2 = 0,297	9	>0,1

d) Wyznaczenie równań statystycznych stopnia usunięcia zanieczyszczeń w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w koagulacji chlorkiem żelaza (III) dla badań rzeki Oławy opisanych w rozdziale 2.4.4 i danych z tabeli 6 zał. 1 oraz na wykresach 4.5 zał. 2.



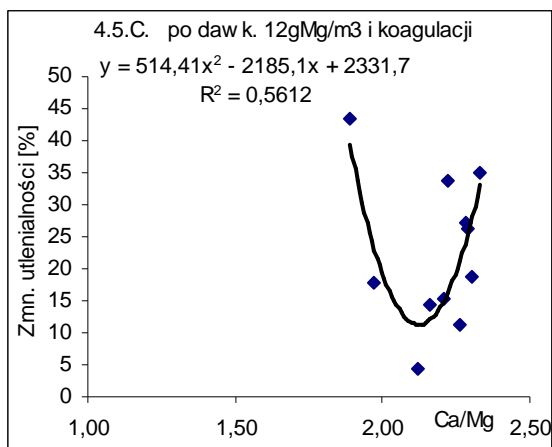
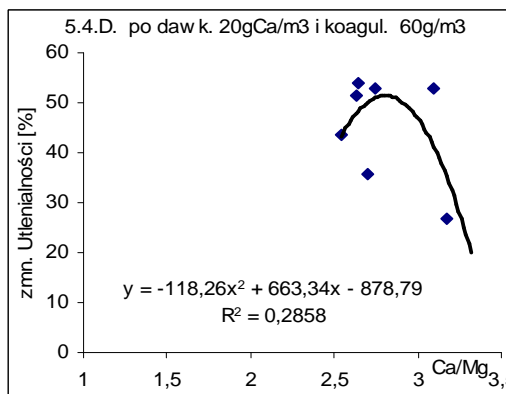
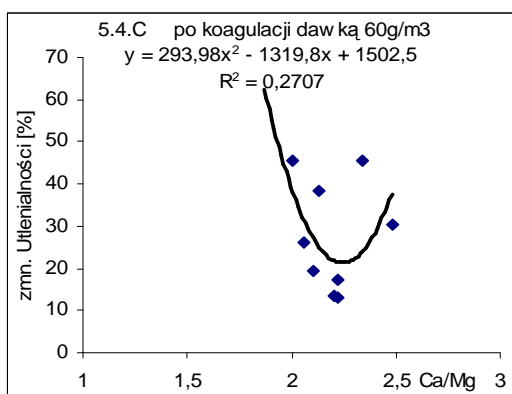
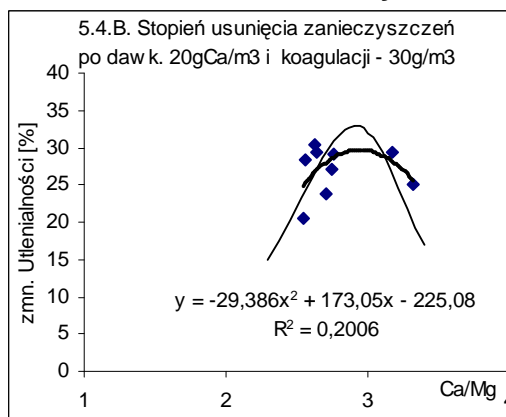
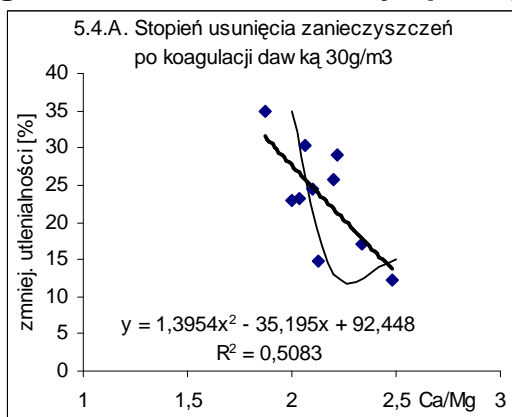


Tabela. 13 Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji.

Lp.	Numer wykresu przedstawiającego dane obliczeń (z załącznika nr 2)	Równanie krzywej statystycznej	R ²	Ilość danych	Poziom istotności
1	Rys.4.5.A	$y = 26,313x^2 - 188,46x + 360,48$	R2 = 0,6947	10	0,01
2	Rys.4.5.B	$y = 24,748x^2 - 212,65x + 471,28$	R2 = 0,5984	10	0,01
3	Rys.4.5.C	$y = 514,41x^2 - 2185,1x + 2331,7$	R2 = 0,5612	11	0,01

e) Wyznaczenie równań statystycznych stopnia usunięcia zanieczyszczeń w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu dla badań rzeki Odry opisanych w rozdziale 2.4.5 i danych z tabeli 7 zał. 1.



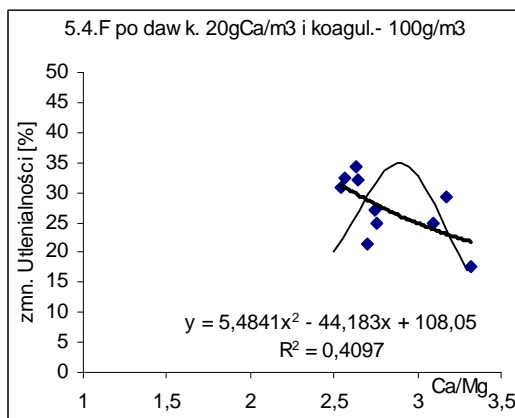
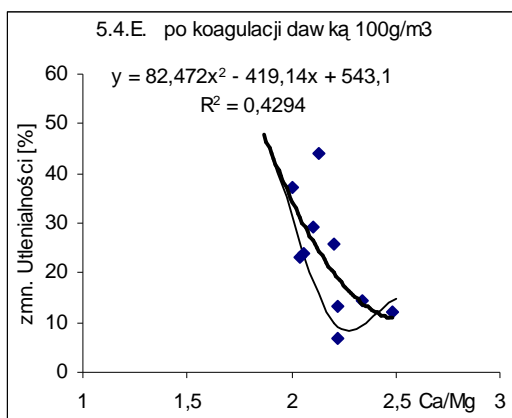
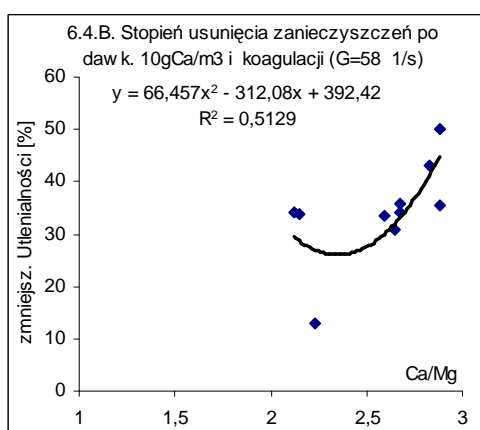
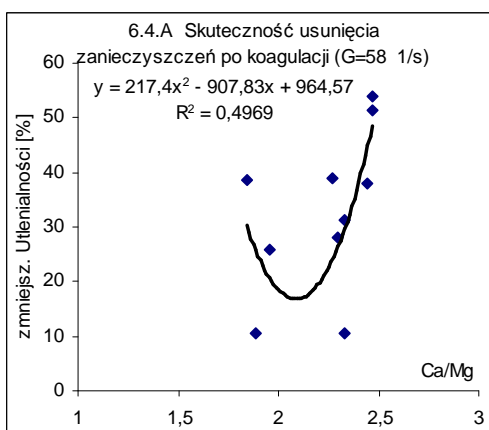


Tabela. 14 Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji.

Lp.	Numer wykresu przedstawiającego dane do obliczeń (z załącznika nr 2)	Równanie krzywej statystycznej	R ²	Ilość danych	Poziom istotności
1	Rys.5.4.A	$y = 1,3954x^2 - 35,195x + 92,448$	R ² = 0,5083	10	0,05
2	Rys.5.4.B	$y = -29,386x^2 + 173,05x - 225,08$	R ² = 0,2006	9	>0,1
3	Rys.5.4.C	$y = 293,98x^2 - 1319,8x + 1502,5$	R ² = 0,2707	9	>0,1
4	Rys.5.4.D	$y = -118,26x^2 + 663,34x - 878,79$	R ² = 0,2858	7	>0,1
5	Rys.5.4.E	$y = 82,472x^2 - 419,14x + 543,1$	R ² = 0,4294	10	0,05
6	Rys.5.4.F	$y = 5,4841x^2 - 44,183x + 108,05$	R ² = 0,4097	10	0,05

f) Wyznaczenie równań statystycznych stopnia usunięcia zanieczyszczeń w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w koagulacji siarczanem glinu przy zmiennych gradientach dla badań rzeki Odry opisanych w rozdziale 2.4.6 i danych z tabeli 8 zał. 1.

- zmniejszenie utlenialności w funkcji stosunku molowego Ca/Mg



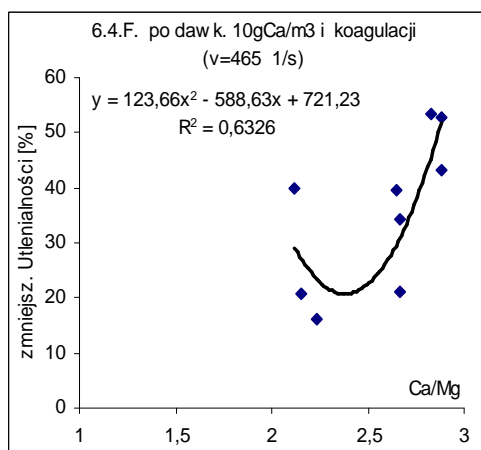
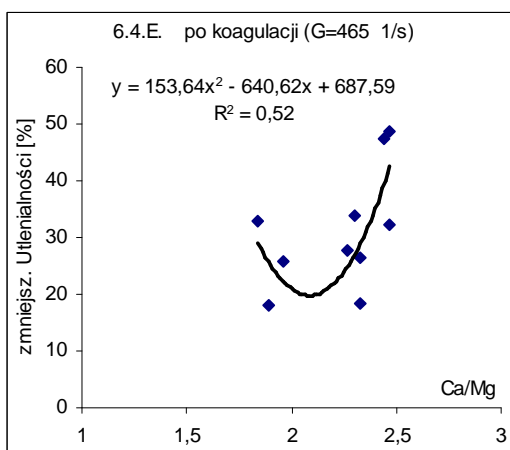
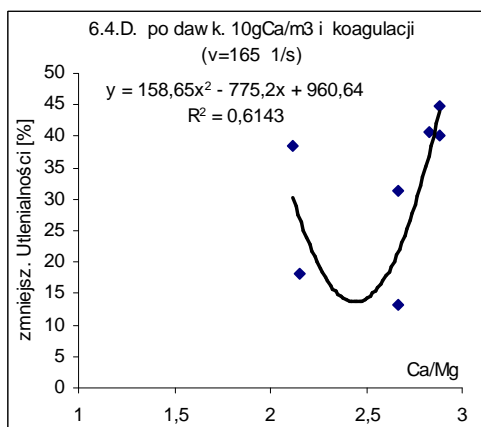
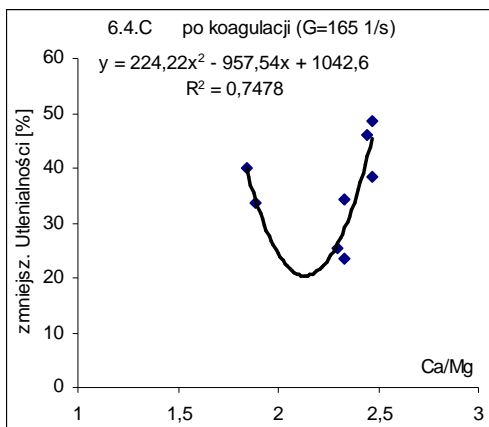
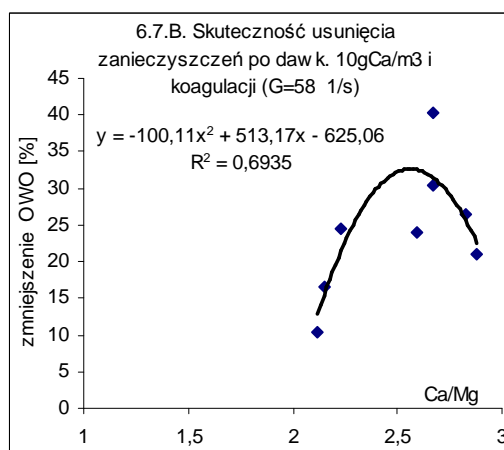
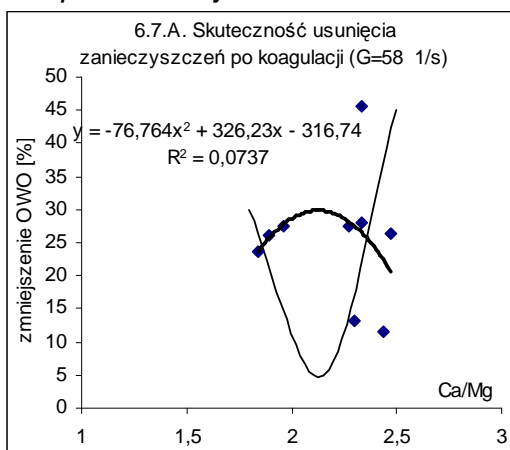


Tabela. 15 Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji.

Lp.	Numer wykresu przedstawiającego dane do obliczeń (z załącznika nr 2)	Równanie krzywej statystycznej	R ²	Ilość danych	Poziom istotności
1	Rys.6.4.A	$y = 217,4x^2 - 907,83x + 964,57$	R2 = 0,4969	10	0,05
2	Rys.6.4.B	$y = 66,457x^2 - 312,08x + 392,42$	R2 = 0,5129	10	0,02
3	Rys.6.4.C	$y = 224,22x^2 - 957,54x + 1042,6$	R2 = 0,7478	8	0,01
4	Rys.6.4.D	$y = 158,65x^2 - 775,2x + 960,64$	R2 = 0,6143	7	0,05
5	Rys.6.4.E	$y = 153,64x^2 - 640,62x + 687,59$	R2 = 0,52	10	0,02
6	Rys.6.4.F	$y = 123,66x^2 - 588,63x + 721,23$	R2 = 0,6326	9	0,01

- stopień zmniejszenia OWO



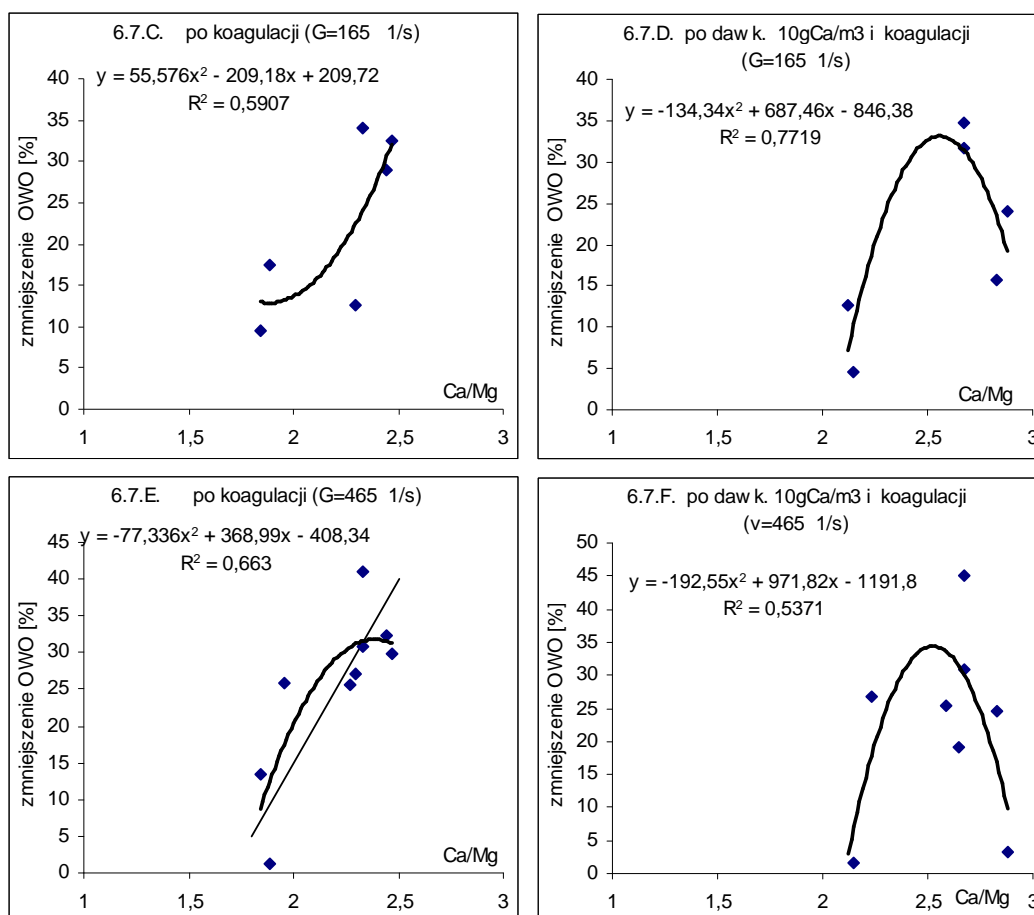


Tabela. 16 Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji.

Lp.	Numer wykresu przedstawiającego dane do obliczeń (z załącznika nr 2)	Równanie krzywej statystycznej	R ²	Ilość danych	Poziom istotności
1	Rys.6.7.A	$y = -76,764x^2 + 326,23x - 316,74$	R ² = 0,0737	9	-
2	Rys.6.7.B	$y = -100,11x^2 + 513,17x - 625,06$	R ² = 0,6935	8	0,02
3	Rys.6.7.C	$y = 55,576x^2 - 209,18x + 209,72$	R ² = 0,5907	6	0,1
4	Rys.6.7.D	$y = -134,34x^2 + 687,46x - 846,38$	R ² = 0,7719	6	0,05
5	Rys.6.7.E	$y = -77,336x^2 + 368,99x - 408,34$	R ² = 0,663	9	0,01
6	Rys.6.7.F	$y = -192,55x^2 + 971,82x - 1191,8$	R ² = 0,5371	8	0,05

Podsumowanie

Analizę statystyczną korelacji stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych od stosunku molowego Ca/Mg przy koagulacji wód Odry i Oławy siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) przeprowadzono w oparciu o metodę korelacji wielomianem drugiego stopnia. Przeprowadzone analizy wykazały podobne przebiegi krzywych do wcześniej założonych w pracy i przedstawionych na wykresach w załączniku 2. Wierzchołki paraboli posiadają podobne współrzędne jak w krzywych założonych w pracy, co świadczy w połączeniu z wysokim poziomem istotności o dobrym dopasowaniu punktów badawczych do krzywych parabolicznych przyjętych w pracy. W niektórych przypadkach uzyskano niskie wartości współczynnika korelacji. Przyczyną tego jest mała ilość prób w seriach pomiarowych, co wiąże się z niemożnością przeprowadzenia dokładnej analizy statystycznej.

2.6 Dyskusja wyników

Przedstawione wyniki badań wskazują, że na przebieg koagulacji ma wpływ szereg zjawisk fizyczno – chemicznych (jak reakcje koagulantu i jego produktów hydrolizy z zanieczyszczeniami organicznymi), parametrów wody jak zasadowość, czy parametrów procesu jak dawka koagulantu oraz gradient intensywności szybkiego mieszania, które to postanowiono omówić.

2.6.1 Zjawiska fizyczno – chemiczne towarzyszące procesom koagulacji.

Procesom koagulacji towarzyszą dwa konkurencyjne procesy:

- pierwszy z nich, to bezpośrednie reakcje jonów koagulantów lub produktów hydrolizy z zanieczyszczeniami organicznymi,
- drugi to reakcje koagulantu z wodorowęglanami, w wyniku których przebiegają procesy hydrolizy.

Przebieg reakcji ZHO z koagulantami zależy od rodzaju stosowanego koagulantu oraz wartości stosunku molowego Ca/Mg. Są to głównie reakcje typu jonowego, gdyż w ich wyniku obserwuje się zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu, co jest spowodowane wymianą tych jonów w ZHO, lub ubytkiem jednego z nich (rys. 2.7, 2.19, 2.25, 2.29, 2.47, 6.5 –zał.2).

Wydajność tych reakcji zależy od wartości stosunku Ca/Mg. Dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg występujących w badanych wodach uzyskuje się najwyższy stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych, któremu towarzyszy największy stopień zmiany stężeń wapnia i magnezu (rys. 2.5, 2.17, 2.23, 2.27, 2.36, 2.44, 2.45).

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych maleje wraz ze zbliżaniem się wartości Ca/Mg do takich, przy których zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu występują w minimalnym stopniu lub nie występują wcale. Wartości te określane są mianem punktów równowagi wapniowo – magnezowej zespołu humusowo - organicznego (rys. 2.7, 2.19, 2.25, 2.29, 2.47, 6.5 –zał.2) i związane są z ograniczoną wymianą kationów, ze względu na zbliżoną energię wejścia do kompleksu (szereg 24).

Dla Odry stan równowagi wapniowo – magnezowej ZHO zawiera się w przedziale $Ca/Mg=(2,0 - 3,0)$, a dla wód Oławy w zakresie większym od 3,5. W obszarach tych rośnie udział reakcji koagulantu z wodorowęglanami, gdyż zostają ograniczone reakcje koagulantów i jego produktów hydrolizy z zanieczyszczeniami. Związane jest to z zahamowaniem procesów wymiany jonowej kationów. Intensyfikacja tych reakcji związana jest z wielkością zasadowości wód. Im wyższa zasadowość, tym większa jest szybkość ich hydrolizy i spadek stopnia wykorzystania koagulantu w procesach koagulacji jonowej.

2.6.2 *Procesy wymiany jonowej w koagulacji.*

Wymiana jonowa kationów w procesach koagulacji związana jest z teorią równowagi membranowej Donnana, energią wejścia kationów do kompleksu, jak również efektem stężeniowym, którego miarą jest wielkość stosunku molowego Ca/Mg.

Dla wartości stosunku molowego Ca/Mg mniejszych od równowagowych, dawkowany koagulant (kationy Me^{3+} i produkty hydrolizy $Me(OH)^{2+}$, $Me(OH)_2^+$), reagując z substancjami humusowymi, przenika do warstwy dyfuzyjnej zespołu na zasadzie wyższej energii wejścia i wyrównywania stężeń kationów. W wyniku czego następuje wyparcie z niej kationów wapnia (o wyższej energii wyjścia zgodnie z szeregiem 24). Następnie kationy koagulantu wnikają do warstwy adsorpcyjnej, wiążąc się ze dysocjowanymi grupami, najczęściej karboksylowymi (gdyż pH wody po koagulacji było niższe od 7,0). Powoduje to zgodnie z regułą Donnana kolejne wyrównanie stężeń w warstwie dyfuzyjnej, czyli przeniknięcie jonów magnezu do ZHO (zgodne z szeregiem wejścia). Proces ten sprawia, iż w wodzie po koagulacji obserwuje się ubytek stężenia jonów magnezu i przyrost stężenia wapnia (rys. 2.7, 2.19, 2.25, 2.29, 2.47, 6.5 –zał.2). W miarę wzrostu wartości stosunku molowego Ca/Mg maleje powinowactwo ZHO do kationów magnezu, które jest w minimalne w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej ZHO.

Dla stosunków Ca/Mg wyższych od równowagowego, dawkowany koagulant reaguje podobnie z zespołem humusowo - organicznym z tym, że w pierwszej fazie z warstwy dyfuzyjnej wypierane są kationy magnezu. Jest to wynikiem występowania efektu stężeniowego wywołanego nadmiarem kationów wapnia, które w następnej fazie wchodzi do kompleksu (rys. 2.7, 2.19, 2.25, 2.29, 2.47, 6.5 –zał.2). W efekcie czego obserwowany jest ubytek stężenia wapnia i przyrost stężenia kationów magnezu.

2.6.3 *Zjawiska fizyko – chemiczne w koagulacji solami glinu.*

Dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg zespół humusowo - organiczny reaguje z produktami hydrolizy koagulantu (np. $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$) oraz z wytworzonymi kompleksami np. typu [31]:

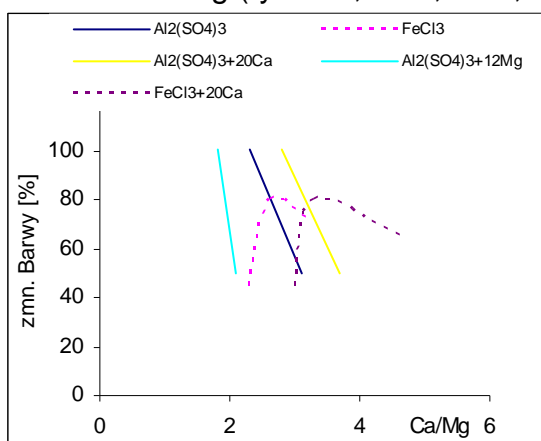


W miarę wzrostu wartości stosunku Ca/Mg w kierunku równowagi wapniowo – magnezowej, w wyniku spadku szybkości reakcji koagulantu z ZHO, czyli ich wydajności, wzrastał udział reakcji z wodorowęglanami, a tym samym stopień hydrolizy. W punkcie równowagi wapniowo – magnezowej zespołu humusowo – organicznego destabilizacja koloidów przebiegała prawdopodobnie na zasadzie reakcji z koloidem o przeciwnym znaku np.:



Na taki przebieg reakcji wskazywał wykres zmian spadku zasadowości oraz odpowiadające mu przyrosty twardości stałej, których maksymalne wartości występowały w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej ZHO i odpowiadały

wielkościom obliczonym, a minimalne w wypadku skrajnych wartości zakresu stosunku Ca/Mg (rys. 2.9, 2.10, 2.11, 2.38, 2.39, 2.48).



Rys. 2.49. Stopień zmniejszenia barwy w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.

Wskazuje to na znacznie większą szybkość hydrolizy koagulantu glinowego w reakcji z ZHO. W przeciwieństwie do koagulantu żelazowego, w wyniku reakcji koagulantu glinowego z substancjami humusowymi, powstały trudno rozpuszczalne kompleksy. Wskazuje to na przebieg zmian stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych w czasie koagulacji. Najwyższy stopień zmniejszenia barwy stwierdzono dla najniższych wartości stosunku molowego Ca/Mg (dla Odry jak i Oławy) (rys. 2.6, 2.18, 2.35, 2.42, 2.49).

Wskazuje to na celowość selektywnego stosowania do koagulacji wód Odry dwóch koagulantów, tj. glinowego (np. siarczan glinu) i żelazowego (np. chlorek żelaza (III)). Użycie jednego lub drugiego zależy od stosunku molowego Ca/Mg.

W przypadku niskich wartości stosunku molowego Ca/Mg celowe jest stosowanie koagulantu glinowego, ponieważ pozwala to na uzyskanie wysokiego stopnia obniżenia intensywności barwy (rys.2.49), który maleje ze wzrostem wartości Ca/Mg. Przy wartościach stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO i wyższych, lepsze efekty zmniejszenia intensywności barwy uzyskuje się stosując koagulant żelazowy (rys.2.49).

2.6.4 Zjawiska fizyko – chemiczne w koagulacji solami żelaza.

W przypadku skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg kationy Fe^{3+} i produkty hydrolizy ($Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$) reagują z zespołem humusowo - organicznym. Przebiegają prawdopodobnie również reakcje z wodorowęglanami, w wyniku których powstają kationy o znaku dodatnim [31], np.:



W miarę wzrostu stosunku Ca/Mg w kierunku równowagi wapniowo – magnezowej, szybkość reakcji, a tym samym wydajność bezpośredniej reakcji koagulantu z substancjami humusowymi maleje, a rośnie prawdopodobnie udział reakcji, w wyniku której powstają układy jak np.: [31]

$$m\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]^*n\text{H}^+(n-x)\text{Cl}^-\}^*m\text{Cl}^- \quad (32)$$

powodujące destabilizację na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. Na taki przebieg reakcji wskazywały uzyskane zależności spadku zasadowości i przyrostu twardości stałej w procesie koagulacji domieszek wód Odry. Maksymalny spadek zasadowości i odpowiadający jej przyrost twardości stałej występował dla skrajnych wartości występujących Ca/Mg w badanych wodach, a minimalny (od 50 do 70% obliczeniowego) dla Ca/Mg równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (rys. 2.20, 2.26).

Podobne wyniki uzyskano stosując utleniony chlorem siarczan żelaza (II) [2]. Wskazuje to na większą szybkość reakcji kationów żelaza (III) z substancjami humusowymi od szybkości hydrolizy. W wyniku reakcji kationów Fe^{3+} i produktów hydrolizy z ZHO powstają również rozpuszczalne barwne kompleksy. Wskazuje to na przebieg zmian skuteczności usuwania ZHO oraz zmniejszania intensywności barwy wody podczas koagulacji, która rosła wraz ze wzrostem wartości stosunku Ca/Mg, osiągając maksimum dla Ca/Mg zbliżonego do równowagi wapniowo – magnezowej w ZHO, a minimum dla najniższych ich wartości (dla Odry) (rys. 2.49).

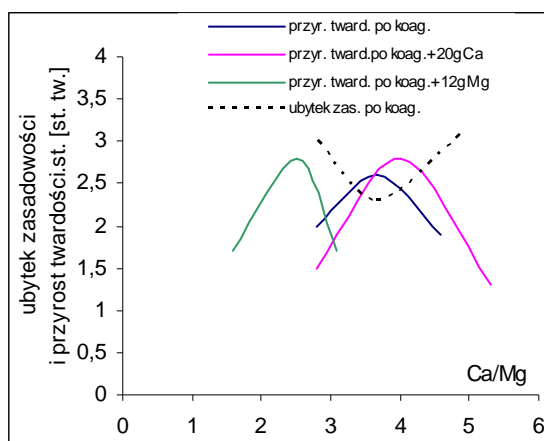
2.6.5 Wpływ zasadowości na przebieg procesu koagulacji.

Szybkość hydrolizy, a tym samym jej stopień po koagulacji, zależy również od zasadowości wody surowej. W wodach o wyższej zasadowości obserwowano mniejsze zróżnicowanie stopnia zmniejszenia zasadowości, jak to miało miejsce podczas koagulacji wód Oławy koagulantami glinowymi lub żelazowymi (rys. 2.20, 2.21, 2.22, 2.30, 2.50) niż miało to miejsce w przypadku wód Odry.

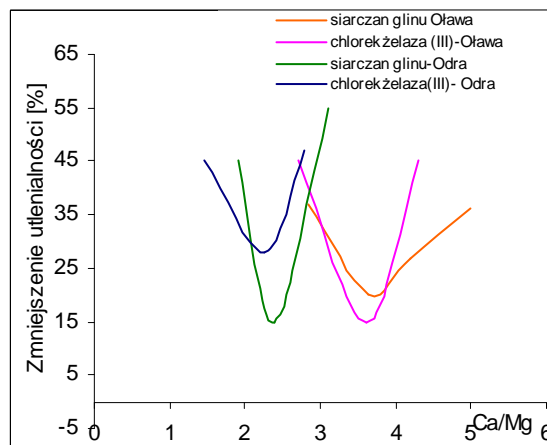
Wskazuje to na znacznie większą szybkość hydrolizy koagulantu w wodach Oławy (o wyższej zasadowości). Większy udział reakcji koagulatu z wodorowęglanami pogarszał warunki przebiegu bezpośrednich reakcji koagulantu z substancjami humusowymi. Było to związane ze spadkiem stężenia kationów (Me^{3+}) i produktów pośrednich hydrolizy typu $\text{Me}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Me}(\text{OH})_2^+$.

W badaniach wód Oławy stwierdzono obniżenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych, co dotyczyło w większym stopniu koagulantu żelazowego niż glinowego. (rys. 2.51). Jednocześnie wzrósł udział reakcji, w których brały udział koloidy o przeciwnym znaku, opisane równaniami (31) i (32), na co wskazywały zmiany zasadowości i twardości stałej.

Wody Oławy charakteryzowały się (dla obu koagulantów) większym ubytkiem zasadowości niż przyrost twardości stałej (rys. 2.20, 2.21, 2.22, 2.30, 2.50). Zjawiska te obniżały skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych.



Rys.2.50. Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.51 Stopień zmniejszenia utlenialności po koagulacji wód Odry i Oławy siarczanem glinu lub chlorem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

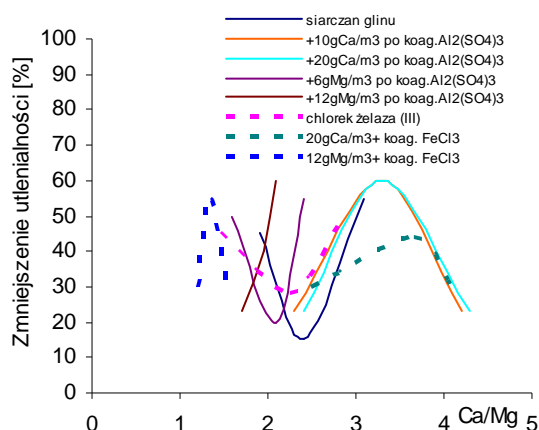
2.6.6 Wpływ soli wapnia i magnezu na koagulację solami glinu i żelaza.

Dawkowanie obojętnych soli wapnia lub magnezu powoduje zmianę warunków równowagi wapniowo – magnezowej ZHO w wyniku wejścia do niego kationów wapnia lub magnezu. Prowadzi to do zmiany gęstości ujemnego ładunku powierzchniowego (równ. 25), tj do jego obniżenia, ponieważ wielkość ładunku (w przybliżeniu przy stałym odczynie) zależy od stopnia związania ujemnych grup ZHO głównie przez kationy wapnia lub magnezu.

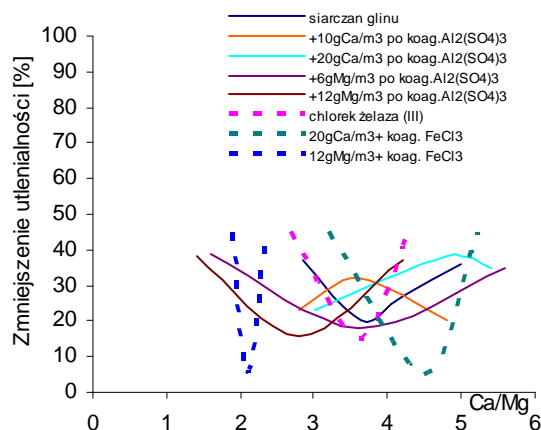
W wyniku dawkowania soli wapnia lub magnezu nastąpiła również zmiana stosunku molowego Ca/Mg w wodzie. Dawkowanie soli wapnia powodowało, iż reakcje towarzyszące koagulacji przebiegały, w obszarach wyższych od Ca/Mg równowagi ZHO w przypadku dawkowania soli wapnia. Z kolei przy dawkowaniu soli magnezu reakcje przebiegały w obszarach niższych od równowagowego Ca/Mg (w obu przypadkach ze stosunkowo wysoką wydajnością).

Dodanie do wód soli wapnia lub magnezu powodowało odwrócenie zależności stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych w zależności od stosunku Ca/Mg (rys.2.37, 2.52). Takie wyniki uzyskano w próbach z wodą odrzańską dla dwóch dawek chlorku wapnia lub wyższej dawki siarczanu magnezu.

W przypadku wód Oławy podobne wyniki uzyskano tylko dla koagulantu glinowego przy dawkowaniu obu ilości chlorku wapnia (rys. 2.53).



Rys. 2.52. Stopień zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji wód Odry siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) i dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 2.53. Stopień zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji wód Olawy siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) i dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

W badaniach koagulacji wód Olawy chlorkiem żelaza (III), zarówno z dawkowaniem soli wapnia jak i magnezu, nie uzyskano odwrócenia zależności skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

Przy dawkowaniu soli magnezu stwierdzono dodatkowo pogorszenie wyników koagulacji. Związane jest to prawdopodobnie z efektem podwyższonej zasadowości oraz ze zmniejszoną gęstością ujemnego ładunku powierzchniowego, co związane jest z większym powinowactwem substancji humusowych do tych kationów (rys. 2.53).

W wyniku zwiększonej reaktywności koagulantu z wodorowęglanami spadło stężenie kationów Fe^{3+} i produktów hydrolizy $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, co spowodowało obniżenie sił elektrostatycznego oddziaływania, powodując tym samym spadek wydajności bezpośrednich reakcji z substancjami humusowymi.

2.6.7 Wpływ dawki koagulantu i dawkowania obojętnych soli wapnia na wynik koagulacji.

Badania koagulacji siarczanem glinu wykazały, iż optymalna dawka zależy nie tylko od stopnia zanieczyszczeń, lecz również od stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.33, 2.34, 2.35, 2.36, 2.37).

Dla Ca/Mg zbliżonych do równowagowego, wielkość dawki nie miała wpływu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych. Zwiększenie dawki koagulantu do 100 g/m^3 powodowało pogorszenie efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych. Dla pozostałych wartości Ca/Mg, dawka optymalna koagulantu wynosiła $60\text{gAl}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O/m}^3$

Najniższą intensywność barwy po koagulacji uzyskano dla największej dawki koagulantu glinowego, przy wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonej do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO (rys. 2.33).

Największy wpływ wielkości dawki siarczanu glinu stwierdzono w przypadku prób, do których dawkowano chlorek wapnia (rys. 2.37). Optymalna dawka koagulantu, spośród trzech badanych, wynosiła 60 g/m³.

W wyniku dawkowania soli wapnia nastąpiło odwrócenie zależności zmniejszenia utlenialności w funkcji stosunku molowego Ca/Mg (rys. 2.37). W efekcie tego dla wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO, uzyskano dla dawki 60g/m³ zmaksymalizowanie efektów usuwania zanieczyszczeń organicznych (do ok. 60% zmniejszenia utlenialności). Mniejsza lub większa dawka koagulantu nie miały większego wpływu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych (uzyskano zmniejszenie utlenialności o 38% - rys. 2.37).

Wzrost dawki siarczanu glinu powodował wzrost szybkości reakcji hydrolizy, w wyniku którego spadał udział bezpośrednich reakcji dysocjacji lub hydrolizy koagulantu z zespołem humusowo – organicznym, a zwiększał się udział reakcji konkurencyjnych, tj. z zasadowością.

Minimalny stopień hydrolizy określony został jako stosunek najmniejszego do największego ubytku zasadowości (rys. 5.5 zał.2, 5.6 zał.2) wyrażony w procentach dla poszczególnych dawek koagulantu.

Minimalny stopień hydrolizy wzrastał ze wzrostem dawki siarczanu glinu, i dla dawek 30, 60 i 100 g Al₂(SO₄)*18H₂O/m³, wynosił ok. 25%, 43% i 57%, a w przypadku dawkowania chlorku wapnia odpowiednio 23%, 52%, 66%.

Największy ubytek zasadowości (rys. 2.38) odpowiadał maksymalnej efektywności hydrolizy, zgodnie z reakcją:



Najniższej dawce koagulantu towarzyszył najniższy stopień hydrolizy, lecz była ona zbyt niska do przeprowadzenia skutecznej koagulacji.

Należy pamiętać, że szybkość reakcji koagulantu i produktów hydrolizy zależy również od dawki koagulantu.

2.6.8 Wpływ gradientu prędkości szybkiego mieszania oraz dawki obojętnych soli wapnia na wynik koagulacji .

Konkurencyjność reakcji koagulantu, zaraz po jego dodaniu, z zespołem humusowo – organicznym oraz z zasadowością wód powoduje, że ważne są pierwsze sekundy po jego dawkowaniu. Ważnymi z tego punktu widzenia parametrami są: gradient prędkości szybkiego mieszania, stężenie koagulantu oraz jego rodzaj. W przypadku stosowania siarczanu glinu, chlorku glinu, lub chlorku żelaza(III) gradient ten odgrywa ważną rolę.

Wpływ gradientu intensywności szybkiego mieszania jest związany z wielkością stosunku molowego Ca/Mg. Najniższą intensywność barwy po koagulacji siarczanem glinu uzyskano dla gradientu $G=165 \text{ s}^{-1}$ (rys. 2.40 i 2.41). Dla prób bez dawkowania chlorku wapnia, dla wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagowego, wpływ gradientu na barwę po koagulacji jest mniejszy (rys. 2.40). Największą skuteczność zmniejszenia intensywności barwy uzyskano dla gradientów

większych od 165 s^{-1} (rys. 2.42, 2.43) zarówno dla prób po koagulacji samym siarczanem glinu jak i z dawkowaniem kationów wapnia (dla obu przypadków w granicach 80%) dla szerokiego zakresu stosunku Ca/Mg.

Najlepsze efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych (zmniejszenie utlenialności i OWO) uzyskano dla wartości gradientów wyższych od 58 s^{-1} (rys. 2.44, 2.45 i 2.46) w całym zakresie stosunku Ca/Mg. Potwierdza to zalecana intensywność szybkiego mieszania określona poprzez wielkość mocy włożonej do objętości wody w granicach 1,0 do 1,5 kW na $1000\text{m}^3/\text{h}$, co w przeliczeniu na gradient szybkiego mieszania wynosi ok. $G=200 \text{ s}^{-1}$.

Przy dawkowania jonów wapnia stwierdzono, że dla wartości Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO, największy stopień zmniejszenia utlenialności uzyskano dla najwyższego gradientu prędkości $G=465 \text{ s}^{-1}$. W pozostałym zakresie Ca/Mg występującym w badanej wodzie obserwowano niezależnienie stopienia zmniejszenia utlenialności od Ca/Mg (rys. 6.4 zał.2).

Stosowanie selektywnego doboru gradientu prędkości szybkiego mieszania pozwala ograniczać obszary, w których ze wzrostem stężenia koagulantu wzrasta udział reakcji z zasadowością i spada efektywność usuwania substancji organicznych.

3. Wnioski

1. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód Odry i Oławy w procesie koagulacji solami glinu i żelaza (III) zależy od stanu równowagi wapniowo – magnezowej ZHO wyrażonej w stosunku molowym Ca/Mg.

Dla wartości skrajnych stosunków molowych Ca/Mg uzyskano maksymalne stopnie zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń organicznych, a dla zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO minimalne (zmniejszenie o ok.50% od maksymalnych).

2. Na proces koagulacji, a tym samym na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych mają wpływ dwa procesy:

- bezpośrednie reakcje koagulantów i ich produktów hydrolizy z zanieczyszczeniami organicznymi oraz
- procesy destabilizacji wywołane koloidem przeciwnego znaku. Udział tych procesów zależy od stosunku molowego Ca/Mg.

Skrajnym wartościom stosunku molowego Ca/Mg towarzyszą bezpośrednie reakcje koagulantu i ich produktów hydrolizy, których wskaźnikiem jest wysoki stopień destabilizacji zanieczyszczeń organicznych. Udział tych reakcji maleje w miarę osiągania wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonego do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO, a rośnie znaczenie tych drugich.

3. Bezpośrednim reakcjom hydrolizy towarzyszą procesy wymiany kationów. Przebieg wymiany zależy od stosunku molowego Ca/Mg.

Dla wartości mniejszych od równowagi wapniowo – magnezowej ZHO z zespołu wypierany jest wapń, a wiązany magnez. Dla wartości większych zachodzi proces odwrotny.

4. Przebieg procesu wymiany kationów w czasie koagulacji odzwierciedla wpływ wzrostu stężenia wapnia w stosunku do stężenia magnezu na energię wejścia do ZHO.

5. Przebieg reakcji koagulantów z zanieczyszczeniami organicznymi oraz towarzyszące im reakcje hydrolizy odzwierciedlają zmiany zasadowości i twardości stałej w zależności od stosunku Ca/Mg oraz zasadowości naturalnej wody oraz rodzaju stosowanego koagulantu.

Maksymalne ubytki zasadowości i przyrost tw. stałej w przypadku chlorku żelaza (III) (odpowiadające dawce koagulantu) występują dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg, a najmniejsze (ok. 50% wartości maksymalnych) dla zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO. Podczas koagulacji siarczanem glinu maksymalne ubytki zasadowości i przyrosty twardości st. uzyskano dla wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO, a minimalne dla wartości skrajnych. Odmienne przebieg zmian zasadowości i twardości st. dla stosowanych koagulantów związany jest najprawdopodobniej z różnymi szybkościami hydrolizy – większej dla siarczanu glinu niż dla chlorku żelaza (III).

6. Poprzez dawkowanie do wody obojętnych soli wapnia (CaCl_2) lub magnezu (MgSO_4) można zmienić stan równowagi wapniowo – magnezowej ZHO. Przyrost stężenia wapnia lub magnezu, w wyniku ich dawkowania, zależy od stosunku molowego Ca/Mg.

Maksymalne przyrosty stężenia tych kationów (wapnia zbliżonych do ilości dawkowanych, a magnezu dużo niższe niż wprowadzane) uzyskano dla wartości Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO, a dla skrajnych

Ca/Mg stwierdzono minimalne przyrosty stężeń. Większy ubytek dawkowanego magnezu od wapnia wskazuje na większą jego energię wejścia do ZHO Odry i Oławy.

7. *W wyniku dawkowania chlorku wapnia lub siarczanu magnezu następuje odwrócenie zależności stopnia usuwania zanieczyszczeń od wartości stosunku Ca/Mg w czasie koagulacji.*

Maksymalne ich usuwanie uzyskano dla wartości stosunku molowego Ca/Mg odpowiadającym równowadze wapniowo – magnezowej ZHO wody surowej, a minimalne dla wartości skrajnych. Szczególnie jest to widoczne w przypadku wód Odry. Zmiany przebiegu usuwania zanieczyszczeń w czasie koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg związane są z tym, że w przypadku dawkowania chlorku wapnia reakcje przebiegają w zakresie stosunków Ca/Mg większych, a siarczanem magnezu mniejszych od wartości równowagi wapniowo – magnezowej ZHO.

8. *Istotne jest stosowanie optymalnej dawki koagulantu.*

Dawka koagulantu spoza optymalnego zakresu powoduje pogorszenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych. Związane jest to m. in., w przypadku większej od optymalnej dawki, ze wzrostem szybkości hydrolizy, tym samym wyższym stopniem hydrolizy koagulantu i spadkiem udziału reakcji bezpośrednich z zanieczyszczeniami. Mniejszej od optymalnej dawce towarzyszy wprawdzie najmniejszy stopień hydrolizy koagulantu, lecz jest zbyt niska do wywołania skutecznej destabilizacji zanieczyszczeń.

9. *Na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych ma wpływ również gradient szybkiego mieszania w czasie procesu szybkiego mieszania koagulantu z wodą.*

Najwyższą skuteczność uzyskano dla gradientu 165 s^{-1} lub większych.

10. *Istotny wpływ na efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji ma zasadowość wód naturalnych.*

W wodach o podwyższonej zasadowości (Oława) stwierdzono - dla chlorku żelaza (III) - pogorszenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych o ok.20%. Dawkowanie chlorku wapnia czy siarczanu magnezu nie spowodowało odwrócenia zależności zmniejszenia utlenialności od stosunku molowego Ca/Mg w czasie koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Oławy. W przypadku dawkowania siarczanu magnezu stwierdzono pogorszenie skuteczności usuwania tych zanieczyszczeń.

4. Wnioski dla praktyki

1. Uzyskanie wysokiego stopnia usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji można osiągnąć stosując optymalne dawki koagulantu z dawkowaniem obojętnych soli wapnia lub magnezu. Kationy wapnia lub magnezu powinny być dawkowane tylko dla wartości stosunku molowego Ca/Mg zbliżonych do równowagi wapniowo – magnezowej ZHO.
2. Gradient intensywności szybkiego mieszania, w czasie prowadzenia procesu, powinien zawierać się w zalecanym, optymalnym zakresie pomiędzy 165 s^{-1} a 465 s^{-1} .
3. Dla wód o niskiej zasadowości, w celu uzyskania wysokiego stopnia zmniejszenia, barwy zasadne jest stosowanie dwóch koagulantów (przy niskich wartościach stosunku Ca/Mg – siarczanu glinu, przy wyższych chlorku żelaza (III)).

5. Kierunki dalszych badań

Przeprowadzone badania, jak i uzyskane wnioski, stanowią podstawę do dalszych prac, które prowadzone będą w skali technicznej. Celem tych badań będzie analiza możliwości automatycznego sterowania procesem koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg, z wykorzystaniem soli wapnia i magnezu, a także z selektywnym stosowaniem koagulantów glinowych i żelazowych.

III. Spis literatury

1. O'Neill P., Chemia środowiska, PWN 1997.
2. Kowalski T., Zastosowanie dolomitów do uzdatniania wód, Oficyna Wydawnicza PWR., Wrocław, 1995
3. Kuś K., Rożałowska R., Zużycie wody w miastach zaopatrywanych z wodociągu grupowego Górnośląskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów w Katowicach, OKN-T Szczyrk 2003.
4. Gomółka E., Szaynok A., Chemia wody i powietrza, Politechnika Wrocławska, Wyd.III,1993,s.111
5. Swift R.S., Molecular weight, size, shape and charge characteristics of humic substances: some basic considerations, In M.H.B. Hayes et al. (eds.) Humic substances, II In search of structure, John Wiley & Sons, NY 1989, s.449-465
6. Yao K.M., Agregation of colloid particles in Water Treatment Processes, Wat. Sew. Works.,t.I,s.261, t.II,s.295.
7. Biłozor Sł., O koagulacji barwnych domieszek wód w wielowarstwowych złożach filtracyjnych, Praca doktorska, Wrocław, 1981
8. Zausznica A., Nauka o barwie, PWN, Warszawa, 1973
9. Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, T.1, PWN, 1997.
10. Kunicki – Goldfinger Wł. J.H., Życie bakterii, PWN 1994.
11. Achard F.K., Chemische Untersuchung des Torfes, 1786, Crell's Chem. Ann.,2, s.391-403.
12. Berzelius J.J., Lehrbuch der Chemie,1839, 3rd ed. Dresden und Leipzig.
13. Trojanowski J., Przemiany substancji organicznych w glebie, PWRiL, Warszawa 1973.
14. Kononowa M., Substancje organiczne gleby , ich budowa, właściwości i metody badań, PWRiL, Warszawa 1968.
15. Scharpenseel H.W., Ronzani C., Pietig F., Isotopes and radiation in soil organic matter studies, Intern. Atom. Energy Agency, Wiedeń 1968, s.67-73.
16. Gosh K., Schnitzer M., Macromolecular structures of humic substances, 1980, Soil Sci., 129, s.266-276.
17. Schnitzer M., Khan S.U., Humic Substances in the environment, Dekker, NY, 1972.
18. Narkis N., Rebhun M., Stiochiometric Relationship Between Humic an Fulvic Acids and Flocculants, JAWWA 69 (6), 1977.
19. Black A.P., Christman R.F., Chemical characterisitcs of Fulvic Acids, JAWWA 66 (7), 1963, s.897
20. Steinberg C., Muenster U., Geochemistry of humic substances in lake water, Aiken, G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P., Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, Willey and Sons, NY,1985, s.116.
21. Martin F., Dubach P., Mehta N.G., Dekel H., Bestimmung der funktionellen Gruppen von Humistoffen, Z. Flanzenernahr. Durn. Bodenk., 1963, 103, s.27.
22. Varney M.C., Mantoura R.F.C., I inni, Potentiometric and conformational studies of the acid – base properties of fulvic acid from natural waters, NATC Conf. Ser., Ser. 4, 1983, 9 (trace met. Sea Water), s.751-772.
23. Beyer L., Soil Organic Matter Composition of Spodic Horizons in Podzols of the Northwest German Lower Plain, Science of the Total Environment, 1996, 181, s.167-180.
24. Buszewski B., Kowalkowski T., Zbytniewski R., Specjacja, sorpcja, modelowanie: nowe wyzwania w analityce, Bydgoszcz, BTN, WPSTiH, 2003.
25. Manka J.,Rebhun M., Mandelbaum A., Bortinger A., Charakterization of organics in secondary effluents, Enviorn. Sci. Technol., 8 (12), 1974, s. 1017-1020.
26. Świdarska – Bróż M., Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym, Wyd. PWR, W-w 1993, s.46.
27. Visser S.A., Aplication of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material, Environmental Sci. Technol.,17(7), 1983, s.412-417.
28. Wilson N.A. i inni, Comparision of the structures of humic substances from aquatic ant therrestrial sources by pyrolysis and gas chromatography – mass spectrometry, Geochimicall Cosmochim. Acta, 47 (3), 1983, s.497-502.
29. O'Melia C.R., Particle – particle interactions in aquatic systems, 1989, Colloids Surf., 39, s.255-271
30. Schnitzer M., Kodama H., Effects of interlayer cations on the adsorption of a soil humic compounds by montmorillonite, Soil Sci., 1968, 106 (1), s.73-74.
31. Kowal A.L., Świdarska – Bróż M., Oczyszczanie wody, PWN,1996.

32. Frimmel F.H., Untersuchungen zur Komplexbildung des Eisens mit Huminstoffen eines Gewässers. Vom Wasser, 1979, 53, s.243.
33. Lewaszkiewicz G.A., Wzaimodziejstwie gumusowych kislót s gidrookisiami żeleza i alumina., Poczwowiedienie, 1966, 4, s.58.
34. Świdarska – Bróź M., Interakcje związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie wybranych metali z wody, PWr., 1985
35. Tipping E., Woof C., Hurley M.A., Humic Substances in acid Surface Waters; Modelling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance, and control of pH, Wat. Res., Vol 25, No 4, pp 425, 1991.
36. Stevens S.J., Stewart B.M., some components of particulate phosphorus in river water entering Lough Neagh, Water Research, 1982, 16, s.1591-96.
37. Francko D.A., Heath R.T., Abiotic uptake and photodepend release of phosphate from high molecular weight humic-iron complexes in bog lakes, Aquat. Terr. Humic Mater, Sel. Pap. Symp., 1981 (pub 1983), s.467-480.
38. Basiński A., Zarys fizykochemii koloidów, PWN, Warszawa, 1957
39. Kowal A.L., Sozański , Podstawy doświadczalne systemów oczyszczania wód, Wrocław 1977
40. Maćkiewicz J., Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji wód, Warszawa, PWN, 1987.
41. Świdarska – Bróź M., Wpływ pH na usuwanie kwasów humusowych z wody, Gaz, Woda i technika Sanitarna, T. LVIII (10), 1984, s.153-157.
42. Świdarska – Bróź M., Problemy związane z występowaniem związków humusowych w wodach naturalnych, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 5, tom LXI, s. 105.
43. Jankowska M., Nowe poglądy na proces koagulacji, Gaz, woda i technika sanitarna, Nr 10 LVIII, s.158 (1984). Za Flessinger F., Technol. Sci. Munic.. 1976, 4, s.147-162.
44. Rebhun M., Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, Wat. Sci. Tech., 1993, Vol. 27, No. 11, s.1-20.
45. Hayden, P.L., Rubin, A.J. Systematic Investigation of the Hydrolysis and Precipitation of Aluminium (III). Aqueous Environmental Chemistry of Metals (A.J. Rubin editor). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1974).
46. Brosset C., Biedermann G., Sillen L. G., The aluminium Ion, Acta Chem. Scand., 8. s. 1917-1926, 1954.
47. Matijevic E., Januer G. E., Kerker M., Coll. Sc., 9, s. 333-346, 1964.
48. Langfor C.H., Khan T.R., Kinetics and equilibrium Binding of Fe³⁺ by Fulvic Acid: A Study by Stopped Flow Methods, Canadian Jour. Chem., 53:20:2979 (1975).
49. Letterman R.D., Quon J.E., Gemmel R.S., Influence of Rapid-Mix Parameters on Flocculation, Jour. AWWA, 65:11:716 (Nov. 1973).
50. Holmes L.P., Cole D.L., Eyring E.M., Kinetics of Aluminium for Hydrolysis in Dilute Solutions, Jour. Phys. Chem., 72:401 (1968).
51. Owens J.D., Eyring E.M., Dimerization Kinetics of Aqueous Gallium (III) Perchlorate, Jour. Inorganic Nuclear Chem., 32:2217 (1970).
52. Dempsey B.A., Ganha R. M., O'Melia Ch. R., The coagulation of humic substances by means of aluminium salts, JAWWA, 1984/4, s.141
53. Sinsabaugh III R.L., Hoehn R.C., Knocke W.R., Linkins III A.E., Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate, JAWWA, 85 (6), s.74.
54. Huang C.P., Shiu H.L., interactions between alum and organics in coagulation, Colloids and Surfaces A-physicochemical and engineering aspects, 1996, 113, (1-2), s.155-163.
55. Hsu P. H., Bates T.F., Mineralogical Mag., 33, 1964, s. 749 – 768.
56. Dziubek A.M., Maćkiewicz J., Ocena skuteczności technicznych soli żeleza w koagulacji domieszek wody odrzańskiej, Ochrona Środowiska, 1993, 3(50), s.41.
57. Tang H.X., Tian B.Z., Luan Z.K., Zhang Y., Inorganic Polymer Flocculant Polyferric Chloride, Its Properties, Efficiency and Production, Chem Wat. And Wastewat. Treatment III, 1994, s.57-69.
58. Dennett K.E., Amirtharajah A., Morgan T.F., Gould J.P., Coagulation – Its effect on Organic Matter, JAWWA, 1996, 88 (4), s.129-142.
59. Aguiar A., Lefebvre E., Rahni M., Legube B., Relationship Between Raw Water TOC and the Optimum Coagulant Dose (Iron – III Chloride), Environmental Technology, 1996, 17 (4), s.381-389.
60. Krasner S.W., Amy G., Journal AWWA, 1995, s.93-107.
61. Tambo N.Kamei T., In Aquatic Humic Substances, Amer. Chem. Soc., 1989, 453-471.

62. Świdarska – Bróz M., Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody. Pr. Nauk. Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska PWr, Seria Monografia nr 23, Wrocław, 1985.
63. Winnicki T., Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska, Arkady, 1978.
64. Heil D., Sposito G., Organic matter role in illitic soil colloids flocculation. Soil Science Society of America, Journal 1993, Vol. 57, No 5, p.1246-1253.
65. Leentvaar J., Rebhun M., Effect of magnesium and calcium precipitation on coagulation – flocculation with lime, Wat. Res., 16, 1982, s. 655-662.
66. Chandrakanth M.S., Amy G.L., Effect of Ozone on the Colloidal Stability and Aggregation of Particles Coated with Natural Organic Matter, Environmental Science and Technology, 1996, Vol 30 (Iss 2), s.431-443.
67. Becker W.C., Omelia C.R., Ozone, Oxalic – Acid, and Organic Matter Molecular Weight Effects on Coagulation.
68. Kowalski T., Wpływ degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód na przykładzie Białej Głuchołaskiej, Ochrona Środowiska, 3(62),1996, s.17-20.
69. Kolanek A., Kowalski T., Wpływ procesów biochemicznych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach, Ochrona Środowiska, 1 (80), 2001, s.17-21.
70. Cywiński B. i inni, Oczyszczanie ścieków miejskich, t.1, Arkady, Warszawa, 1972,
71. Keiding K., Nielsen P.H., Desorption of organic macromolecules from activated sludge: effect of ionic composition, Water Res., Vo. 31, No.7,s.1665-1972, 1997.
72. Kowalski T., Wpływ polimeryzacji chlorku żelaza na koagulację domieszek wód, OŚ 3(66),1997s.55
73. „Pomoc” programu Excel 2003® Microsoft

IV. Spis tabel

Tab. 1.	Podział układów koloidowych dla różnych stanów skupienia	5
Tab. 2.	Skład elementarny kwasów fulwowych (KF) i huminowych (KH).	18
Tab. 3.	Porównanie właściwości składników gleby	21
Tab. 4.	Skład ścieków miejskich.	22
Tab. 5.	Zawartość kwasów humusowych (g/m^3) w wodach naturalnych na terenie Polski.	23
Tab. 6.	Stałe trwałości ($\log K$) kompleksów metal – kwas fulwowy.	26
Tab. 7.	Wartości kinetyki reakcji hydrolizy koagulantów glinowych	40
Tab. 8.	Średni skład fizyko – chemiczny wód Odry i Oławy.	58
Tab. 9.	Wykaz norm i metod wykonywanych oznaczeń	59
Tab. 10.	Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji	83
Tab. 11.	Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji	84
Tab. 12.	Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji	85
Tab. 13.	Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji	86
Tab. 14.	Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji	87
Tab. 15.	Równania krzywych i kwadrat współczynnika korelacji	88

V. Spis Rysunków

Rys. 1.1.	Cykl pierwiastków wapnia i magnezu na kuli ziemskiej.	4
Rys. 1.2.	Przykłady koloidów.	6
Rys. 1.3.	Schemat tworzenia substancji humusowych.	11
Rys. 1.4.	Modele substancji humusowych wg. (a) Schnitzera i Gamble (1974) , (b) Bergmanna, c) Ludmiły i (d) Dragunowa,	14
Rys. 1.5.	Zdjęcie KH z mikroskopu elektronowego przy różnych wartościach pH	17
Rys. 1.6.	Zdjęcie KF z mikroskopu elektronowego przy różnych wartościach pH.	18
Rys. 1.7.	Rozkład materii organicznej i powstanie humusu w glebie	20
Rys. 1.8.	Budowa cząstki humusowej	28
Rys. 1.9.	Wpływ gradientu szybkiego mieszania na rozmiar kłaczków	35
Rys. 1.10.	Wpływ gradientu wolnego mieszania na rozmiar kłaczków	35
Rys. 1.11.	Gęstość kłaczków w zależności od liczby Campa	35
Rys. 1.12.	Zawartość objętościowa kłaczków w funkcji gradientu prędkości	35
Rys. 1.13.	Wpływ temperatury i odczynu wody na zmniejszenie utlenialności w procesie koagulacji siarczanem glinu	36
Rys. 1.14.	Wpływ stosunku molowego $r=OH/Al$ na odczyn preparatów hydroksyglinowych	42
Rys. 1.15.	Zależność pomiędzy rozmiarem polimerów a stosunkiem $r=OH/Al$	42
Rys. 1.16.	Wpływ pH i stężenia glinu na występowanie różnych form hydroksyglinowych.	42
Rys. 1.17.	Model tworzenia się wodorotlenku glinowego	43
Rys. 1.18.	Równowaga jonów (a) glinowych i (b) żelazowych w roztworze	43
Rys. 1.19.	Wpływ BZT ₅ na spadek zasadowości wody w wyniku biokoagulacji w napowietrzonych próbach wód powierzchniowych	49
Rys. 1.20.	Stężenie wapnia i magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbach wód Oławy	52
Rys. 1.21.	Wpływ spadku zasadowości wód w wyniku biokoagulacji na zmianę stężenia równowagowego magnezu w napowietrzanych próbach wód powierzchniowych	52
Rys. 1.22.	Wpływ stosunku molowego w wodach odry na intensywność barwy i stężenie żelaza ogólnego	54
Rys. 1.23.	Wpływ wartości stosunku molowego Ca/Mg na spadek twardości i zasadowości wody z Odry w wyniku koagulacji	54
Rys. 1.24.	Stopień zmniejszenia utlenialności w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w procesach koagulacji i filtracji wód Odry: (1) chlorkiem żelaza (III) i (2) polimeryzowanym chlorkiem żelaza (III)	55
Rys. 1.25.	Stopień zmniejszenia utlenialności w funkcji stężenia żelaza w wodzie Odry w wyniku koagulacji siarczanem glinu.	55
Rys. 1.26.	Zmiany stężenia wapnia i magnezu w funkcji stos. molowego Ca/Mg podczas koagulacji polimeryzowanym chlorkiem żelaza (III) wód Odry	56
Rys. 1.27.	Zmiana stężenia wapnia i magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg w czasie koagulacji siarczanem glinu wód Odry	56
Rys. 2.1.	Intensywność barwy wody surowej oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	61
Rys. 2.2.	Zależność stężenia żelaza ogólnego w wodzie surowej oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	61
Rys. 2.3.	Zmiany stężenia wapnia w wodach Odry po dawkowaniu 10 lub 20 gCa/m ³ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	62
Rys. 2.4.	Zmiany stężenia wapnia i magnezu po dawkowaniu do wód Odry 6 lub 12 gMg/m ³ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	62
Rys. 2.5.	Stopień zmniejszenia utlenialności wód Odry po koagulacji oraz z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu i koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	62
Rys. 2.6.	Stopień zmniejszenia Barwy wód Odry po koagulacji oraz z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu i koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	62
Rys. 2.7.	Zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu w wodzie Odry po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	63

Rys. 2.8.	Zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu w wodzie Odry po dawkowaniu $10\text{gCa}/\text{m}^3$ i koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	63
Rys. 2.9.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej w wodach Odry po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	64
Rys. 2.10.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej wód Odry po dawkowaniu chlorku wapnia i koagulacji w funkcji stos. molowego Ca/Mg.	64
Rys. 2.11.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po dawkowaniu siarczanu magnezu i koagulacji w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	64
Rys. 2.12.	Intensywność barwy wody surowej oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	65
Rys. 2.13.	Zależność stężenia żelaza ogólnego wód Oławy oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	65
Rys. 2.14.	Przyrost stężenia wapnia w wodzie Oławy po dawkowaniu CaCl_2 w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	66
Rys. 2.15.	Ubytek stężenia wapnia i przyrost stężenia magnezu w wodzie Oławy po dawkowaniu soli magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	66
Rys. 2.16.	Barwa wód Oławy po koagulacji oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu i koagulacji w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.	67
Rys. 2.17.	Zmniejszenie utlenialności po koagulacji oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	67
Rys. 2.18.	Stopień zmniejszenia barwy po koagulacji oraz po dawkowaniu soli wapnia lub magnezu i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	67
Rys. 2.19.	Zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu po koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	68
Rys. 2.20.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	68
Rys. 2.21.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po dawkowaniu soli wapnia i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	69
Rys. 2.22.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po dawkowaniu soli magnezu i koagulacji siarczanem glinu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	69
Rys. 2.23.	Stopień zmniejszenia utlenialności po koagulacji oraz po koagulacji z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	70
Rys. 2.24.	Stopień zmniejszenia barwy po koagulacji oraz po koagulacji z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	70
Rys. 2.25.	Zmiany stężenia wapnia i magnezu po koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	71
Rys. 2.26.	Ubytek zasadowości oraz przyrost twardości stałej po koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	71
Rys. 2.27.	Stopień zmniejszenia utlenialności wód Oławy po koagulacji oraz po koagulacji z uprzednim dawkowaniem soli wapnia lub magnezu wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	72
Rys. 2.28.	Stopień zmniejszenia barwy wody Oławy po koagulacji chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	72
Rys. 2.29.	Zmiany stężenia wapnia i magnezu w wodzie Oławy po koagulacji chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.	73
Rys. 2.30.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej w wodzie Oławy po koagulacji chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg.	73
Rys. 2.31.	Zależność barwy wody Odry od stosunku molowego Ca/Mg.	74
Rys. 2.32.	Zmiana stężenia wapnia i magnezu w wodzie Odry po dawkowaniu $20\text{gCa}/\text{m}^3$ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	74
Rys. 2.33.	Rys. 2.33. Zależność barwy wody Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	75
Rys. 2.34.	Zależność barwy wody Odry po dawkowaniu soli wapnia i koagulacji	

	zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	75
Rys. 2.35.	Stopień zmniejszenia barwy wód Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	75
Rys. 2.36.	Stopień zmniejszenia utlenialności wody Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.	76
Rys. 2.37.	Stopień zmniejszenia utlenialności wody Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	76
Rys. 2.38.	Ubytek zasadowości po koagulacji wód Odry zmiennymi dawkami siarczanu glinu w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	77
Rys. 2.39.	Ubytek zasadowości po koagulacji wód Odry zmiennymi dawkami siarczanu glinu w uprzednim dawkowaniem 20g Ca/m ³ w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	77
Rys. 2.40.	Zależność barwy wody Odry po koagulacji siarczanem glinu dla różnych gradientów prędkości od stosunku molowego Ca/Mg	78
Rys. 2.41.	Zależność barwy wody Odry po koagulacji siarczanem glinu z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia dla różnych gradientów prędkości od stosunku molowego Ca/Mg.	78
Rys. 2.42.	Stopień zmniejszenia barwy wód Odry po koagulacji (dla różnych gradientów intensywności mieszania) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	79
Rys. 2.43.	Stopień zmniejszenia barwy wód Odry po koagulacji z uprzednim dawkowaniem chlorku wapnia (dla różnych gradientów intensywności mieszania) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	79
Rys. 2.44.	Stopień zmniejszenia utlenialności po koagulacji wody Odry siarczanem glinu dla różnych gradientów prędkości szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	80
Rys. 2.45.	Zmniejszenie OWO po koagulacji wód Odry siarczanem glinu, przy różnych gradientach prędkości szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	80
Rys. 2.46.	Zmniejszenie OWO po koagulacji wód Odry siarczanem glinu z uprzednim dawkowaniem soli wapnia, przy różnych gradientach prędkości szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	80
Rys. 2.47.	Zmiana stężenia wapnia i magnezu po koagulacji wód Odry przy gradiencie prędkości szybkiego mieszania $G=58\text{ s}^{-1}$ w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	81
Rys. 2.48.	Ubytek zasadowości podczas koagulacji wód Odry przy zmiennych gradientach szybkiego mieszania w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	81
Rys. 2.49.	Stopień zmniejszenia barwy w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	92
Rys. 2.50.	Ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej po koagulacji wód Oławy siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	94
Rys. 2.51.	Stopień zmniejszenia utlenialności po koagulacji wód Odry i Oławy siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	94
Rys. 2.52.	Stopień zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji wód Odry siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) i dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	95
Rys. 2.53.	Stopień zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji wód Oławy siarczanem glinu lub chlorkiem żelaza (III) i dawkowaniu soli wapnia lub magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg	95

VI. Załącznik nr 1. Tabele wyników.

Tabela 1.

Wpływ dawkowania jonów wapnia i magnezu na równowagę wapniowo - magnezową zespołu humusowo – organicznego Odry.

Δ – oznacza zmianę wartości parametrów badanej próby w stosunku do wartości próby wody surowej.

Parametr	Jednostka	Woda surowa	10 mg Ca/l	zmiana Δ	20 mg Ca/l	Zmiana Δ	6 mg Mg/l	Zmiana Δ	12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Seria nr 1										
PH		7,87	7,93	0,06	7,84	-0,03	7,78	-0,09	7,64	-0,23
Barwa	gPt/m3	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,00	2,20	0,20	2,40	0,40	2,20	0,20	2,00	0,00
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,40	13,30	0,90	14,40	2,00	12,30	-0,10	13,40	1,00
Twardość stała	st tw/dm3	6,80	7,14	0,34	7,68	0,88	6,14	-0,66	7,80	1,00
Wapń	st tw/dm3	8,20	9,00	0,80	10,10	1,90	7,80	-0,40	8,50	0,30
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,30	0,10	4,30	0,10	4,50	0,30	4,90	0,70
Ca/Mg		1,95	2,09		2,35		1,73		1,73	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,24	0,16	0,26	0,18	0,20	0,12	0,30	0,22
BZT5	gO2/m3	1,99	1,45	-0,54	1,45	-0,54	1,63	-0,36	1,45	-0,54
utleniałość	gO2/m3	4,20	5,40	1,20	5,20	1,00	5,40	1,20	5,40	1,20
zmiana utleniałości	%			28,57		23,81		28,57		28,57
Seria nr 2										
PH		7,48	7,53	0,05	7,53	0,05	7,60	0,12	7,63	0,15
Barwa	gPt/m3	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,20	2,20	0,00	2,40	0,20	2,20	0,00	2,30	0,10
Twardość ogólna	st tw/dm3	14,80	15,50	0,70	16,80	2,00	15,00	0,20	15,60	0,80
Twardość stała	st tw/dm3	8,64	9,34	0,70	10,08	1,44	8,84	0,20	9,16	0,52
Wapń	st tw/dm3	10,00	11,00	1,00	12,10	2,10	10,00	0,00	10,00	0,00
Magnez	st tw/dm3	4,80	4,50	-0,30	4,70	-0,10	5,00	0,20	5,60	0,80
Ca/Mg		2,08	2,44		2,57		2,00		1,79	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,16	0,02	0,10	-0,04	0,14	0,00	0,16	0,02
BZT5	gO2/m3	2,89	2,89	0,00	2,72	-0,17	3,06	0,17	2,55	-0,34
utleniałość	gO2/m3	5,40	5,60	0,20	5,20	-0,20	4,60	-0,80	5,60	0,20
zmiana utleniałości	%			3,70		-3,70		-14,81		3,70
Seria nr 3										
pH		7,65	7,67	0,02	7,70	0,05	7,64	-0,01	7,68	0,03
Barwa	gPt/m3	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,40	2,20	-0,20	2,40	0,00	2,20	-0,20	2,20	-0,20
Twardość ogólna	st tw/dm3	14,00	15,00	1,00	16,10	2,10	14,60	0,60	15,10	1,10
Twardość stała	st tw/dm3	7,28	8,84	1,56	9,38	2,10	8,44	1,16	8,94	1,66
Wapń	st tw/dm3	10,10	11,10	1,00	12,10	2,00	10,10	0,00	10,10	0,00
Magnez	st tw/dm3	3,90	3,90	0,00	4,00	0,10	4,50	0,60	5,00	1,10
Ca/Mg		2,59	2,85		3,03		2,24		2,02	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,40	0,28	-0,12	0,26	-0,14	0,26	-0,14	0,28	-0,12
BZT5	gO2/m3	2,60	3,20	0,60	3,00	0,40	3,20	0,60	3,00	0,40
utleniałość	gO2/m3	4,80	5,80	1,00	5,20	0,40	4,80	0,00	4,80	0,00
zmiana utleniałości	%			20,83		8,33		0,00		0,00
Seria nr 4										
pH		7,54	7,53	-0,01	7,52	-0,02	7,52	-0,02	7,53	-0,01
Barwa	gPt/m3	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00

cd. Tabela 1	Jednostka	Woda surowa	10 mg Ca/l	zmiana Δ	20 mg Ca/l	Zmiana Δ	6 mg Mg/l	Zmiana Δ	12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Zasadowość	val/m3	2,00	2,00	0,00	1,80	-0,20	1,80	-0,20	1,80	-0,20
Twardość ogólna	st tw/dm3	11,80	12,80	1,00	13,80	2,00	11,90	0,10	12,60	0,80
Twardość stała	st tw/dm3	6,20	7,20	1,00	8,76	2,56	6,86	0,66	7,56	1,36
Wapń	st tw/dm3	9,20	10,10	0,90	11,00	1,80	8,40	-0,80	8,30	-0,90
Magnez	st. tw/dm3	2,60	2,60	0,00	2,80	0,20	3,50	0,90	4,30	1,70
Ca/Mg		3,54	3,88		3,93		2,40		1,93	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,30	0,28	-0,02	0,30	0,00	0,32	0,02	0,30	0,00
BZT5	gO2/m3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
utleniałość	gO2/m3	5,40	5,60	0,20	5,20	-0,20	5,90	0,50	6,20	0,80
zmiana utleniałości	%			3,70		-3,70		9,26		14,81
Seria nr 5										
pH		7,57	7,55	-0,02	7,53	-0,04	7,57	0,00	7,56	-0,01
Barwa	gPt/m3	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,00	2,00	0,00	1,90	-0,10	2,00	0,00	2,00	0,00
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,00	13,00	1,00	14,60	2,60	12,70	0,70	13,20	1,20
Twardość stała	st tw/dm3	6,40	7,40	1,00	9,28	2,88	7,10	0,70	7,60	1,20
Wapń	st tw/dm3	9,00	9,90	0,90	10,60	1,60	9,00	0,00	9,00	0,00
Magnez	st tw/dm3	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,70	0,70	4,20	1,20
Ca/Mg		3,00	3,30		3,53		2,43		2,14	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,14	-0,02	0,14	-0,02	0,24	0,08	0,14	-0,02
BZT5	gO2/m3	3,81	3,63	-0,18	3,63	-0,18	3,99	0,18	2,54	-1,27
utleniałość	gO2/m3	6,00	6,20	0,20	6,00	0,00	5,40	-0,60	5,60	-0,40
zmiana utleniałości	%			3,33		0,00		-10,00		-6,67
Seria nr 6										
pH		7,41	7,45	0,04	7,48	0,07	7,39	-0,02	7,37	-0,04
Barwa	gPt/m3	35,00	35,00	0,00	30,00	-5,00	30,00	-5,00	30,00	-5,00
zmiana Barwy	%			0,00		-14,29		-14,29		-14,29
Mętność	NTU	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,00	2,10	0,10	2,10	0,10	2,00	0,00	2,00	0,00
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,40	13,60	1,20	14,40	2,00	12,40	0,00	13,20	0,80
Twardość stała	st tw/dm3	6,80	7,72	0,92	8,52	1,72	6,80	0,00	7,60	0,80
Wapń	st tw/dm3	9,20	10,40	1,20	11,20	2,00	8,60	-0,60	8,80	-0,40
Magnez	st tw/dm3	3,20	3,20	0,00	3,20	0,00	3,80	0,60	4,40	1,20
Ca/Mg		2,88	3,25		3,50		2,26		2,00	
Fe	gFe/m3	0,16	0,22	0,06	0,28	0,12	0,32	0,16	0,24	0,08
BZT5	gO2/m3	3,26	3,63	0,36	4,53	1,27	3,45	0,18	3,26	0,00
utleniałość	gO2/m3	5,60	6,00	0,40	5,00	-0,60	5,40	-0,20	4,60	-1,00
zmiana utleniałości	%			7,14		-10,71		-3,57		-17,86
Seria nr 7										
pH		7,60	7,54	-0,06	7,49	-0,11	7,47	-0,13	7,50	-0,10
Barwa	gPt/m3	25,00	25,00	0,00	25,00	0,00	25,00	0,00	20,00	-5,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		-20,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,10	2,00	-0,10	2,00	-0,10	2,00	-0,10	2,00	-0,10
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,40	13,40	1,00	14,40	2,00	12,80	0,40	13,40	1,00
Twardość stała	st tw/dm3	6,52	7,80	1,28	8,80	2,28	7,20	0,68	7,80	1,28
Wapń	st tw/dm3	9,00	10,00	1,00	11,00	2,00	9,00	0,00	9,00	0,00
Magnez	st tw/dm3	3,40	3,40	0,00	3,40	0,00	3,80	0,40	4,40	1,00
Ca/Mg		2,65	2,94		3,24		2,37		2,05	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,12	0,16	0,04	0,14	0,02	0,32	0,20	0,14	0,02
BZT5	gO2/m3	2,72	1,81	-0,91	2,72	0,00	1,81	-0,91	3,72	1,00
utleniałość	gO2/m3	6,40	6,20	-0,20	7,00	0,60	6,20	-0,20	5,20	-1,20
zmiana utleniałości	%			-3,13		9,37		-3,13		-18,75

cd. Tabela 1	Jednostka	Woda surowa	10 mg Ca/l	zmiana Δ	20 mg Ca/l	Zmiana Δ	6 mg Mg/l	Zmiana Δ	12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Seria nr 8										
pH		7,86	7,89	0,03	7,83	-0,03	7,83	-0,03	7,79	-0,07
Barwa	gPt/m3	20,00	20,00	0,00	20,00	0,00	20,00	0,00	20,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,20	2,10	-0,10	2,00	-0,20	2,00	-0,20	2,00	-0,20
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,50	14,00	1,50	14,80	2,30	13,00	0,50	13,30	0,80
Twardość stała	st tw/dm3	6,34	8,12	1,78	9,20	2,86	7,40	1,06	7,70	1,36
Wapń	st tw/dm3	9,00	10,40	1,40	11,20	2,20	9,00	0,00	9,00	0,00
Magnez	st tw/dm3	3,50	3,60	0,10	3,60	0,10	4,00	0,50	4,30	0,80
Ca/Mg		2,57	2,89		3,11		2,25		2,09	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,16	0,02	0,12	-0,02	0,16	0,02	0,12	-0,02
BZT5	gO2/m3	3,81	2,90	-0,91	3,26	-0,54	3,26	-0,54	3,81	0,00
utlenialność	gO2/m3	5,80	6,20	0,40	5,40	-0,40	6,40	0,60	6,20	0,40
zmiana utlenialności	%			6,90		-6,90		10,34		6,90
Seria nr 9										
pH		7,90	7,92	0,02	7,91	0,01	7,88	-0,02	7,91	0,01
Barwa	gPt/m3	22,50	22,50	0,00	20,00	-2,50	22,50	0,00	20,00	-2,50
zmiana Barwy	%			0,00		-11,11		0,00		-11,11
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,30	2,20	-0,10	2,10	-0,20	2,10	-0,20	2,00	-0,30
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,80	13,70	0,90	14,60	1,80	12,90	0,10	13,60	0,80
Twardość stała	st tw/dm3	6,36	7,54	1,18	8,72	2,36	7,02	0,66	8,00	1,64
Wapń	st tw/dm3	9,20	10,20	1,00	11,00	1,80	8,90	-0,30	9,00	-0,20
Magnez	st tw/dm3	3,60	3,50	-0,10	3,60	0,00	4,00	0,40	4,60	1,00
Ca/Mg		2,56	2,91		3,06		2,23		1,96	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,16	0,08	0,12	0,04	0,12	0,04	0,14	0,06
BZT5	gO2/m3	3,26	4,17	0,91	3,99	0,73	3,99	0,73	3,26	0,00
utlenialność	gO2/m3	6,20	5,40	-0,80	5,40	-0,80	5,20	-1,00	5,20	-1,00
zmiana utlenialności	%			-12,90		-12,90		-16,13		-16,13
Seria nr 10										
pH		7,80	7,80	0,00	7,81	0,01	7,83	0,03	7,84	0,04
Barwa	gPt/m3	20,00	20,00	0,00	20,00	0,00	20,00	0,00	20,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,00	2,00	0,00	2,10	0,10	2,10	0,10	2,10	0,10
Twardość ogólna	st tw/dm3	11,00	12,00	1,00	12,80	1,80	11,40	0,40	12,00	1,00
Twardość stała	st tw/dm3	5,40	6,40	1,00	6,92	1,52	5,52	0,12	6,12	0,72
Wapń	st tw/dm3	8,20	9,20	1,00	10,10	1,90	8,00	-0,20	8,00	-0,20
Magnez	st tw/dm3	2,80	2,80	0,00	2,70	-0,10	3,40	0,60	4,00	1,20
Ca/Mg		2,93	3,29		3,74		2,35		2,00	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,14	-0,02	0,14	-0,02	0,18	0,02	0,12	-0,04
BZT5	gO2/m3	3,08	3,81	0,73	3,63	0,54	3,63	0,54	2,90	-0,18
utlenialność	gO2/m3	5,70	5,00	-0,70	4,60	-1,10	4,90	-0,80	4,20	-1,50
zmiana utlenialności	%			-12,28		-19,30		-14,04		-26,32
Seria nr 11										
pH		7,88	7,80	-0,08	7,82	-0,06	7,89	0,01	7,87	-0,01
Barwa	gPt/m3	25,00	25,00	0,00	20,00	-5,00	25,00	0,00	25,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		-20,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	10,00	5,00	5,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00
Twardość ogólna	st tw/dm3	13,60	14,00	0,40	14,80	1,20	13,00	-0,60	13,40	-0,20
Twardość stała	st tw/dm3	8,00	8,40	0,40	9,20	1,20	7,40	-0,60	7,80	-0,20
Wapń	st tw/dm3	9,40	9,80	0,40	10,60	1,20	8,20	-1,20	8,00	-1,40
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,20	0,00	4,10	-0,10	4,80	0,60	5,40	1,20
Ca/Mg		2,24	2,33		2,59		1,71		1,48	

cd. Tabela 1	Jednostka	Woda surowa	10 mg Ca/l	zmiana Δ	20 mg Ca/l	Zmiana Δ	6 mg Mg/l	Zmiana Δ	12 mg Mg/l	Zmiana Δ
żelazo ogólne	gFe/m3	0,48	0,12	-0,36	0,20	-0,28	0,48	0,00	0,20	-0,28
BZT5	gO2/m3	1,40	2,20	0,80	3,20	1,80	1,80	0,40	2,20	0,80
utleniałość	gO2/m3	5,00	5,20	0,20	5,20	0,20	5,20	0,20	4,60	-0,40
zmiana utleniałości	%			4,00		4,00		4,00		-8,00
Seria nr 12										
pH		7,70	7,73	0,03	7,71	0,01	7,54	-0,16	7,69	-0,01
Barwa	gPt/m3	20,00	20,00	0,00	20,00	0,00	20,00	0,00	20,00	0,00
zmiana Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,00	2,00	0,00	2,20	0,20	2,30	0,30	2,40	0,40
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,40	13,50	1,10	14,50	2,10	12,40	0,00	13,60	1,20
Twardość stała	st tw/dm3	6,80	7,90	1,10	8,34	1,54	5,96	-0,84	6,88	0,08
Wapń	st tw/dm3	9,20	10,20	1,00	11,30	2,10	7,80	-1,40	9,20	0,00
Magnez	st tw/dm3	3,20	3,30	0,10	3,20	0,00	4,40	-	4,40	1,20
Ca/Mg		2,88	3,09		3,53		1,77		2,09	
żelazo ogólne	gFe/m3	0,48	0,12	-0,36	0,20	-0,28	0,48	0,00	0,20	-0,28
BZT5	gO2/m3	1,63	1,63	0,00	1,27	-0,36	1,45	-0,18	1,09	-0,54
utleniałość	gO2/m3	5,60	6,80	1,20	6,20	0,60	5,60	0,00	5,40	-0,20
zmiana utleniałości	%			14,29		14,29		4,76		23,81

Tabela 2.

Wpływ dawkowania jonów wapnia i magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji siarczanem glinu wód Odry.

Zmiany parametrów wody (zasadowość, twardość ogólna i stała, wapń oraz magnez) po koagulacji z dawkowaniem soli wapnia i magnezu obliczono w stosunku do parametrów wody surowej po dawkowaniu soli wapnia i magnezu (dane w Tabeli 1)

Parametr	Jednostka	Woda surowa	Woda Bez soli.	Zmiana Δ	10 mg Ca/dm ³	Zmiana Δ	20 mg Ca/dm ³	Zmiana Δ	6 mg Mg/dm ³	Zmiana Δ	12 mg Mg/dm ³	Zmiana Δ
Seria nr 1												
Próby koagulowane dawką 100 mg Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O												
pH		7,87	6,26	-1,61	6,25	-1,62	6,30	-1,57	6,32	-1,55	6,28	-1,59
Barwa	gPt/m3	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
zmiana Barwy	%			-100,00		-100,00		-100,00		-100,00		-100,00
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,30	-0,70	1,40	-0,80	1,40	-1,00	1,30	-0,90	1,20	-0,80
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,40	13,60	1,20	14,90	1,60	15,20	0,80	13,60	1,30	13,80	0,40
Twardość stała	st tw/dm3	6,80	9,96	3,16	10,98	3,84	11,28	3,60	9,96	3,82	10,44	2,64
Wapń	st tw/dm3	8,20	8,80	0,60	10,00	1,00	10,20	0,10	8,60	0,80	8,60	0,10
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,50	0,30	4,90	0,60	4,00	-0,30	5,00	0,50	5,20	0,30
Ca/Mg		1,95	1,96		2,04		2,55		1,72		1,65	
Żelaz ogólne	gFe/m3	0,08	0,00	-0,08	0,00	-0,08	0,00	-0,08	0,00	-0,08	0,00	-0,08
BZT5	gO2/m3	1,99	0,54	-1,45	0,91	-1,09	0,54	-1,45	0,73	-1,27	0,91	-1,09
utleniałość	gO2/m3	4,20	2,40	-1,80	3,20	-1,00	3,20	-1,00	2,20	-2,00	3,20	-1,00
zmiana utleniałn.	%			-42,86		-23,81		-23,81		-47,62		-23,81
Seria nr 2												
pH		7,48	6,42	-1,06	6,40	-1,08	6,39	-1,09	6,38	-1,10	6,43	-1,05
Barwa	gPt/m3	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
zmiana Barwy	%			-100,00		-100,00		-100,00		-100,00		-100,00
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,20	1,70	-0,50	1,60	-0,60	1,60	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,90
Twardość ogólna	st tw/dm3	14,80	14,40	-0,40	15,20	-0,30	16,20	-0,60	14,20	-0,80	14,50	-1,10
Twardość stała	st tw/dm3	8,64	9,64	1,00	10,72	1,38	11,72	1,64	10,28	1,44	10,58	1,42
Wapń	st tw/dm3	10,00	10,20	0,20	11,20	0,20	12,20	0,10	10,00	0,00	9,60	-0,40
Magnez	st tw/dm3	4,80	4,20	-0,60	4,00	-0,50	4,00	-0,70	4,20	-0,80	4,90	-0,70

c.d Tabela 2	Jednostka	Woda surowa	Woda Bez soli.	Zmiana Δ	10 mg Ca/dm³	Zmiana Δ	20 mg Ca/dm³	Zmiana Δ	6 mg Mg/dm³	Zmiana Δ	12 mg Mg/dm³	Zmiana Δ
Ca/Mg		2,08	2,43		2,80		3,05		2,38		1,96	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14
BZT5	gO2/m3	2,89	0,54	-2,35	0,36	-2,53	0,36	-2,53	0,36	-2,53	0,36	-2,53
utleniałość	gO2/m3	5,40	4,00	-1,40	4,20	-1,20	3,20	-2,20	3,60	-1,80	3,80	-1,60
zmiana utleniałn.	%			-25,93		-22,22		-40,74		-33,33		-29,63
Seria nr 3												
pH		7,65	6,53	-1,12	6,55	-1,10	6,43	-1,22	6,54	-1,11	6,68	-0,97
Barwa	gPt/m3	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
zmiana Barwy	%			-100,00		-100,00		-100,00		-100,00		-100,00
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,40	1,30	-1,10	1,40	-0,80	1,40	-1,00	1,40	-0,80	1,60	-0,60
Twardość ogólna	st tw/dm3	14,00	13,20	-0,80	14,30	-0,70	15,40	-0,70	14,00	-0,60	13,60	-1,50
Twardość stała	st tw/dm3	7,28	9,56	2,28	10,38	1,54	11,48	2,10	10,08	1,64	9,12	0,18
Wapń	st tw/dm3	10,10	9,40	-0,70	10,40	-0,70	11,60	-0,50	10,00	-0,10	9,70	-0,40
Magnez	st tw/dm3	3,90	3,80	-0,10	3,90	0,00	3,80	-0,20	4,00	-0,50	3,90	-1,10
Ca/Mg		2,59	2,47		2,67		3,05		2,50		2,49	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,40	0,00	-0,40	0,00	-0,40	0,00	-0,40	0,00	-0,40	0,00	-0,40
BZT5	gO2/m3	2,60	0,80	-1,80	0,40	-2,20	0,60	-2,00	0,40	-2,20	0,60	-2,00
utleniałość	gO2/m3	4,80	3,50	-1,30	3,20	-1,60	3,20	-1,60	3,80	-1,00	3,40	-1,40
zmiana utleniałn.	%			-27,08		-33,33		-33,33		-20,83		-29,17
Seria nr 4												
pH		7,54	6,31	-1,23	6,30	-1,24	6,30	-1,24	6,24	-1,30	6,20	-1,34
Barwa	gPt/m3	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
zmiana Barwy	%			-100,00		-100,00		-100,00		-100,00		-100,00
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,10	-0,90	1,00	-1,00	1,10	-0,70	1,10	-0,70	1,10	-0,70
Twardość ogólna	st tw/dm3	11,80	11,20	-0,60	12,30	-0,50	13,20	-0,60	12,00	0,10	12,60	0,00
Twardość stała	st tw/dm3	6,20	8,12	1,92	9,50	2,30	10,12	1,36	8,92	2,06	9,52	1,96
Wapń	st tw/dm3	9,20	8,40	-0,80	9,60	-0,50	10,20	-0,80	8,00	-0,40	8,00	-0,30
Magnez	st tw/dm3	2,60	2,80	0,20	2,70	0,10	3,00	0,20	4,00	0,50	4,60	0,30
Ca/Mg		3,54	3,00		3,56		3,40		2,00		1,74	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,30	0,00	-0,30	0,00	-0,30	0,00	-0,30	0,00	-0,30	0,00	-0,30
BZT5	gO2/m3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
utleniałość	gO2/m3	5,40	3,80	-1,60	3,80	-1,60	3,20	-2,20	3,40	-2,00	2,80	-2,60
zmiana utleniałn.	%			-		-29,63		-40,74		-37,04		-48,15
Seria nr 5												
pH		7,57	6,10	-1,47	6,10	-1,47	6,07	-1,50	6,07	-1,50	6,08	-1,49
Barwa	gPt/m3	10,00	5,00	-5,00	5,00	-5,00	5,00	-5,00	5,00	-5,00	5,00	-5,00
zmiana Barwy	%			-50,00		-50,00		-50,00		-50,00		-50,00
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,10	-0,90	1,10	-0,90	1,20	-0,70	1,20	-0,80	1,20	-0,80
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,00	12,20	0,20	13,00	0,00	14,00	-0,60	10,40	-2,30	12,80	-0,40
Twardość stała	st tw/dm3	6,40	9,12	2,72	9,92	2,52	10,64	1,36	7,04	-0,06	9,44	1,84
Wapń	st tw/dm3	9,00	8,30	-0,70	10,00	0,10	11,00	0,40	8,60	-0,40	8,80	-0,20
Magnez	st tw/dm3	3,00	2,80	-0,20	3,00	0,00	2,60	-0,40	3,20	-0,50	4,00	-0,20
Ca/Mg		3,00	2,96		3,33		4,23		2,69		2,20	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16
BZT5	gO2/m3	3,81	1,09	-2,72	0,91	-2,90	0,91	-2,90	0,73	-3,08	0,73	-3,08

c.d Tabela 2	Jednostka	Woda surowa	Woda Bez soli.	Zmiana Δ	10 mg Ca/dm³	Zmiana Δ	20 mg Ca/dm³	Zmiana Δ	6 mg Mg/dm³	Zmiana Δ	12 mg Mg/dm³	Zmiana Δ
utleniałość	gO ₂ /m ³	6,00	3,00	-3,00	2,50	-3,50	2,50	-3,50	2,80	-3,20	3,00	-3,00
zmiana utleniałn.	%			-50,00		-58,33		-58,33		-53,33		-50,00
Seria nr 6												
pH		7,41	6,61	-0,80	6,51	-0,90	6,58	-0,83	6,56	-0,85	6,57	-0,84
Barwa	gPt/m ³	35,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00
zmiana Barwy	%			-85,71		-85,71		-85,71		-85,71		-85,71
Mętność	NTU	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
Zasadowość	val/m ³	2,00	1,20	-0,80	1,20	-0,90	1,20	-0,90	1,00	-1,00	1,20	-0,80
Twardość ogólna	st tw/dm ³	12,40	12,40	0,00	13,20	-0,40	14,40	0,00	12,80	0,40	13,60	0,40
Twardość stała	st tw/dm ³	6,80	9,04	2,24	9,84	2,12	11,04	2,52	10,00	3,20	10,24	2,64
Wapń	st tw/dm ³	9,20	9,20	0,00	10,00	-0,40	11,20	0,00	9,00	0,40	9,00	0,20
Magnez	st tw/dm ³	3,20	3,20	0,00	3,20	0,00	3,20	0,00	3,80	0,00	4,40	0,00
Ca/Mg		2,88	2,88		3,13		3,50		2,37		2,05	
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,16	0,00	-0,16	0,02	-0,14	0,04	-0,12	0,06	-0,10	0,04	-0,12
BZT5	gO ₂ /m ³	3,26	1,09	-2,18	1,09	-2,18	0,91	-2,36	0,91	-2,36	1,09	-2,18
utleniałość	gO ₂ /m ³	5,60	3,40	-2,20	3,60	-2,00	3,00	-2,60	3,20	-2,40	2,20	-3,40
zmiana utleniałn.	%			-39,29		-35,71		-46,43		-42,86		-60,71
Seria nr 7												
pH		7,60	6,29	-1,31	6,26	-1,34	6,30	-1,30	6,33	-1,27	6,33	-1,27
Barwa	gPt/m ³	25,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00
zmiana Barwy	%			-80,00		-80,00		-80,00		-80,00		-80,00
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m ³	2,10	1,00	-1,10	1,00	-1,00	1,20	-0,80	1,10	-0,90	1,00	-1,00
Twardość ogólna	st tw/dm ³	12,40	12,00	-0,40	13,00	-0,40	14,20	-0,20	12,60	-0,20	13,40	0,00
Twardość stała	st tw/dm ³	6,52	9,20	2,68	10,20	2,40	10,84	2,04	9,52	2,32	10,60	2,80
Wapń	st tw/dm ³	9,00	8,80	-0,20	9,80	-0,20	11,00	0,00	8,80	-0,20	9,00	0,00
Magnez	st tw/dm ³	3,40	3,20	-0,20	3,20	-0,20	3,20	-0,20	3,80	0,00	4,40	0,00
Ca/Mg		2,65	2,75		3,06		3,44		2,32		2,05	
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,12	0,00	-0,12	0,04	-0,08	0,00	-0,12	0,00	-0,12	0,04	-0,08
BZT5	gO ₂ /m ³	2,72	0,73	-1,99	0,54	-2,18	0,73	-1,99	0,73	-1,99	1,09	-1,63
utleniałość	gO ₂ /m ³	6,40	3,20	-3,20	3,60	-2,80	2,70	-3,70	3,20	-3,20	3,30	-3,10
zmiana utleniałn.	%			-50,00		-43,75		-57,81		-50,00		-48,44
Seria nr 8												
pH		7,86	6,34	-1,52	6,35	-1,51	6,34	-1,52	6,34	-1,52	6,36	-1,50
Barwa	gPt/m ³	20,00	5,00	-15,00	5,00	-15,00	5,00	-15,00	5,00	-15,00	5,00	-15,00
zmiana Barwy	%			-75,00		-75,00		-75,00		-75,00		-75,00
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m ³	2,20	1,40	-0,80	1,30	-0,80	1,30	-0,70	1,20	-0,80	1,30	-0,70
Twardość ogólna	st tw/dm ³	12,50	13,00	0,50	14,00	0,00	15,00	0,20	13,60	0,60	14,20	0,90
Twardość stała	st tw/dm ³	6,34	9,08	2,74	10,36	2,24	11,36	2,16	10,24	2,84	10,56	2,86
Wapń	st tw/dm ³	9,00	9,40	0,40	10,40	0,00	11,50	0,30	9,30	0,30	9,40	0,40
Magnez	st tw/dm ³	3,50	3,60	0,10	3,60	0,00	3,50	-0,10	4,30	0,30	4,80	0,50
Ca/Mg		2,57	2,61		2,89		3,29		2,16		1,96	
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,04	-0,10
BZT5	gO ₂ /m ³	3,81	1,09	-2,72	1,27	-2,54	1,09	-2,72	1,27	-2,54	1,27	-2,54
utleniałość	gO ₂ /m ³	5,80	3,80	-2,00	3,10	-2,70	3,00	-2,80	3,10	-2,70	3,00	-2,80
zmiana utleniałn.	%			-34,48		-46,55		-48,28		-46,55		-48,28

c.d Tabela 2	Jednostka	Woda surowa	Woda Bez soli.	Zmiana Δ	10 mg Ca/dm³	Zmiana Δ	20 mg Ca/dm³	Zmiana Δ	6 mg Mg/dm³	Zmiana Δ	12 mg Mg/dm³	Zmiana Δ
Seria nr 9												
pH		7,90	6,43	-1,47	6,43	-1,47	6,38	-1,52	6,38	-1,52	6,38	-1,52
Barwa	gPt/m3	22,50	5,00	-17,50	5,00	-17,50	5,00	-17,50	5,00	-17,50	5,00	-17,50
zmiana Barwy	%			-77,78		-77,78		-77,78		-77,78		-77,78
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	2,30	1,20	-1,10	1,40	-0,80	1,30	-0,80	1,40	-0,70	1,30	-0,70
Twardość ogólna	st tw/dm3	12,80	12,60	-0,20	13,60	-0,10	14,70	0,10	13,00	0,10	13,80	0,20
Twardość stała	st tw/dm3	6,36	9,24	2,88	9,68	2,14	11,06	2,34	9,08	2,06	10,16	2,16
Wapń	st tw/dm3	9,20	9,20	0,00	10,30	0,10	11,30	0,30	8,80	-0,10	8,80	-0,20
Magnez	st tw/dm3	3,60	3,40	-0,20	3,30	-0,20	3,40	-0,20	4,20	0,20	5,00	0,40
Ca/Mg		2,56	2,71		3,12		3,32		2,10		1,76	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,06	-0,02	0,04	-0,04	0,06	-0,02	0,06	-0,02	0,06	-0,02
BZT5	gO2/m3	3,26	1,00	-2,26	1,00	-2,26	0,60	-2,66	1,00	-2,26	1,00	-2,26
utleniałość	gO2/m3	6,20	5,20	-1,00	4,00	-2,20	4,00	-2,20	4,60	-1,60	3,80	-2,40
zmiana utleniałn.	%			-16,13		-35,48		-35,48		-25,81		-38,71
Seria nr 10												
pH		7,80	6,43	-1,37	6,46	-1,34	6,47	-1,33	6,46	-1,34	6,45	-1,35
Barwa	gPt/m3	20,00	10,00	-10,00	10,00	-10,00	10,00	-10,00	10,00	-10,00	10,00	-10,00
zmiana Barwy	%			-50,00		-50,00		-50,00		-50,00		-50,00
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,20	-0,80	1,20	-0,80	1,20	-0,90	1,20	-0,90	1,20	-0,90
Twardość ogólna	st tw/dm3	11,00	10,90	-0,10	11,80	-0,20	12,60	-0,20	11,30	-0,10	11,60	-0,40
Twardość stała	st tw/dm3	5,40	7,54	2,14	8,44	2,04	9,24	2,32	7,94	2,42	8,24	2,12
Wapń	st tw/dm3	8,20	8,00	-0,20	9,00	-0,20	9,50	-0,60	7,20	-0,80	7,30	-0,70
Magnez	st tw/dm3	2,80	2,90	0,10	2,80	0,00	3,10	0,40	4,10	0,70	4,30	0,30
Ca/Mg		2,93	2,76		3,21		3,06		1,76		1,70	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16
BZT5	gO2/m3	3,08	0,73	-2,36	0,73	-2,36	0,36	-2,72	0,54	-2,54	1,09	-1,99
utleniałość	gO2/m3	5,70	3,20	-2,50	3,20	-2,50	3,10	-2,60	3,20	-2,50	3,20	-2,50
zmiana utleniałn.	%			-43,86		-43,86		-45,61		-43,86		-43,86

Tabela 3.

Wpływ dawkowania jonów wapnia i magnezu na równowagę wapniowo - magnezową zespołu humusowo – organicznego wód Oławy.

DAWKA		woda surowa	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Parametr	Jednostka									
seria nr 1										
pH		7,81	7,81	0,00	7,79	-0,02	7,80	-0,01	7,80	-0,01
Barwa	gPt/m3	40,00	40,00	0,00	40,00	0,00	40,00	0,00	40,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00
Zasadowość	val/m3	2,80	2,80	0,00	2,70	-0,10	2,80	0,00	2,80	0,00
Twardość	st tw/dm3	14,00	15,20	1,20	15,60	1,60	14,00	0,00	15,00	1,00
Wapń	st tw/dm3	11,00	12,40	1,40	12,80	1,80	10,60	-0,40	11,00	0,00
Magnez	st tw/dm3	3,00	2,80	-0,20	2,80	-0,20	3,40	0,40	4,00	1,00
Ca/Mg		3,67	4,43		4,57		3,12		2,75	
Twardość stała	st tw/dm3	6,16	7,36	1,20	8,04	1,88	6,16	0,00	7,16	1,00
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,14	0,00	0,15	0,01	0,12	-0,02	0,14	0,00

c.d. Tabela 3	Jednostka	woda surowa	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
BZT5	gO2/m3	4,20	4,20	0,00	4,00	-0,20	4,70	0,50	4,60	0,40
utlenialność	gO2/m3	7,40	5,40	-2,00	6,40	-1,00	6,40	-1,00	8,40	1,00
Δ utlenialności	%			-27,03		-13,51		-13,51		13,51
Seria nr 2										
pH		7,65	7,61	-0,04	7,59	-0,06	7,57	-0,08	7,55	-0,10
Barwa	gPt/m3	35,00	35,00	0,00	35,00	0,00	35,00	0,00	35,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	3,20	3,20	0,00	3,20	0,00	3,30	0,10	3,20	0,00
Twardość	st tw/dm3	15,90	17,40	1,50	18,20	2,30	16,60	0,70	17,80	1,90
Wapń	st tw/dm3	12,60	14,20	1,60	15,00	2,40	12,80	0,20	12,80	0,20
Magnez	st tw/dm3	3,30	3,20	-0,10	3,20	-0,10	3,80	0,50	5,00	1,70
Ca/Mg		3,82	4,44		4,69		3,37		2,56	
Twardość stała	st tw/dm3	6,94	8,44	1,50	9,24	2,30	7,36	0,42	8,84	1,90
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,09	0,01	0,06	-0,02	0,11	0,03	0,14	0,06
BZT5	gO2/m3	4,20	4,30	0,10	4,40	0,20	4,60	0,40	4,20	0,00
utlenialność	gO2/m3	8,60	8,20	-0,40	7,60	-1,00	8,60	0,00	7,80	-0,80
Δ utlenialności	%			-4,65		-11,63		0,00		-9,30
Seria nr 3										
pH		7,30	7,52	0,22	7,53	0,23	7,53	0,23	7,51	0,21
Barwa	gPt/m3	35,00	35,00	0,00	35,00	0,00	35,00	0,00	35,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	3,50	3,50	0,00	3,50	0,00	3,40	-0,10	3,40	-0,10
Twardość	st tw/dm3	16,10	17,60	1,50	18,40	2,30	16,80	0,70	17,40	1,30
Wapń	st tw/dm3	12,80	14,20	1,40	15,20	2,40	12,80	0,00	13,20	0,40
Magnez	st tw/dm3	3,30	3,40	0,10	3,20	-0,10	4,00	0,70	4,20	0,90
Ca/Mg		3,88	4,18		4,75		3,20		3,14	
Twardość stała	st tw/dm3	6,30	7,80	1,50	8,60	2,30	7,28	0,98	7,88	1,58
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,12	0,04	0,12	0,04	0,19	0,11	0,20	0,12
BZT5	gO2/m3	4,90	5,08	0,18	4,90	0,00	5,26	0,36	4,17	-0,73
utlenialność	gO2/m3	7,70	8,30	0,60	9,20	1,50	9,00	1,30	8,20	0,50
Δ utlenialności	%			7,79		19,48		16,88		6,49
Seria nr 4										
pH		7,73	7,65	-0,08	7,50	-0,23	7,71	-0,02	7,65	-0,08
Barwa	gPt/m3	35,00	35,00	0,00	35,00	0,00	35,00	0,00	35,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	4,10	4,00	-0,10	4,10	0,00	4,00	-0,10	4,00	-0,10
Twardość	st tw/dm3	19,80	20,70	0,90	21,90	2,10	18,40	-1,40	20,30	0,50
Wapń	st tw/dm3	16,40	17,50	1,10	18,40	2,00	15,60	-0,80	16,20	-0,20
Magnez	st tw/dm3	3,40	3,20	-0,20	3,50	0,10	2,80	-0,60	4,10	0,70
Ca/Mg		4,82	5,47		5,26		5,57		3,95	
Twardość stała	st tw/dm3	8,32	9,50	1,18	10,42	2,10	7,20	-1,12	9,10	0,78
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,06	0,06	0,00	0,08	0,02	0,10	0,04	0,08	0,02
BZT5	gO2/m3	5,08	5,80	0,73	5,26	0,18	5,26	0,18	5,08	0,00
utlenialność	gO2/m3	10,00	9,40	-0,60	9,40	-0,60	10,20	0,20	10,20	0,20
Δ utlenialności	%			-6,00		-6,00		2,00		2,00
Seria nr 5										
pH		7,55	7,62	0,07	7,65	0,10	7,70	0,15	7,65	0,10
Barwa	gPt/m3	30,00	30,00	0,00	30,00	0,00	30,00	0,00	30,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00
Zasadowość	val/m3	3,90	3,95	0,05	3,90	0,00	4,00	0,10	3,90	0,00
Twardość	st tw/dm3	21,60	22,50	0,90	23,60	2,00	22,70	1,10	23,80	2,20
Wapń	st tw/dm3	16,80	17,60	0,80	19,00	2,20	16,60	-0,20	17,60	0,80

c.d. Tabela 3	Jednostka	woda surowa	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Magnez	st tw/dm3	4,60	4,90	0,30	4,60	0,00	6,10	1,50	6,20	1,60
Ca/Mg		3,65	3,59		4,13		2,72		2,84	
Twardość stała	st tw/dm3	10,68	11,44	0,76	12,68	2,00	11,50	0,82	12,88	2,20
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,06	0,06	0,00	0,08	0,02	0,06	0,00	0,10	0,04
BZT5	gO2/m3	5,27	4,59	-0,68	4,93	-0,34	5,61	0,34	5,78	0,51
utlenialność	gO2/m3	8,80	7,60	-1,20	7,60	-1,20	8,20	-0,60	8,20	-0,60
Δ utlenialności	%			-13,64		-13,64		-6,82		-6,82
Seria nr 6										
pH		7,57	7,55	-0,02	7,56	-0,01	7,57	0,00	7,55	-0,02
Barwa	gPt/m3	30,00	30,00	0,00	30,00	0,00	30,00	0,00	30,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	3,90	3,90	0,00	3,90	0,00	3,90	0,00	3,90	0,00
Twardość	st tw/dm3	22,40	23,30	0,90	24,20	1,80	23,20	0,80	23,80	1,40
Wapń	st tw/dm3	17,40	18,10	0,70	19,40	2,00	17,20	-0,20	16,80	-0,60
Magnez	st tw/dm3	5,00	5,20	0,20	4,80	-0,20	6,00	1,00	7,00	2,00
Ca/Mg		3,48	3,48		4,04		2,87		2,40	
Twardość stała	st tw/dm3	11,48	12,38	0,90	13,28	1,80	12,28	0,80	12,88	1,40
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,10	0,08	-0,02	0,10	0,00	0,08	-0,02	0,10	0,00
BZT5	gO2/m3	7,40	7,40	0,00	7,40	0,00	7,20	-0,20	7,20	-0,20
utlenialność	gO2/m3	6,90	7,20	0,30	6,70	-0,20	7,40	0,50	7,40	0,50
Δ utlenialności	%			4,35		-2,90		7,25		7,25
Seria nr 7										
pH		7,77	7,76	-0,01	7,78	0,01	7,80	0,03	7,81	0,04
Barwa	gPt/m3	15,00	15,00	0,00	15,00	0,00	15,00	0,00	15,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	3,90	3,90	0,00	3,90	0,00	3,90	0,00	3,90	0,00
Twardość	st tw/dm3	20,70	22,40	1,70	23,40	2,70	21,20	0,50	22,00	1,30
Wapń	st tw/dm3	16,10	17,80	1,70	18,80	2,70	16,00	-0,10	16,00	-0,10
Magnez	st tw/dm3	4,60	4,60	0,00	4,60	0,00	5,20	0,60	6,00	1,40
Ca/Mg		3,50	3,87		4,09		3,08		2,67	
Twardość stała	st tw/dm3	9,78	11,48	1,70	12,48	2,70	10,28	0,50	11,08	1,30
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,20	0,20	0,00	0,28	0,08	0,28	0,08	0,16	-0,04
BZT5	gO2/m3	3,74	3,57	-0,17	3,40	-0,34	3,57	-0,17	4,25	0,51
utlenialność	gO2/m3	7,60	7,70	0,10	7,80	0,20	7,80	0,20	7,80	0,20
Δ utlenialności	%			1,32		2,63		2,63		2,63
Seria nr 8										
pH		7,70	7,68	-0,02	7,70	0,00	7,65	-0,05	7,59	-0,11
Barwa	gPt/m3	40,00	40,00	0,00	40,00	0,00	40,00	0,00	40,00	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	25,50	25,50	0,00	25,50	0,00	25,50	0,00	25,50	0,00
Zasadowość	val/m3	3,30	3,30	0,00	3,30	0,00	3,30	0,00	3,30	0,00
Twardość	st tw/dm3	18,00	19,00	1,00	20,40	2,40	18,30	0,30	19,00	1,00
Wapń	st tw/dm3	13,40	14,40	1,00	15,40	2,00	13,30	-0,10	13,40	0,00
Magnez	st tw/dm3	4,60	4,60	0,00	5,00	0,40	5,00	0,40	5,60	1,00
Ca/Mg		2,91	3,13		3,08		2,66		2,39	
Twardość stała	st tw/dm3	8,76	9,76	1,00	11,16	2,40	9,06	0,30	9,76	1,00
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,36	0,28	-0,08	0,30	-0,06	0,32	-0,04	0,32	-0,04
BZT5	gO2/m3	3,45	3,45	0,00	3,63	0,18	4,53	1,09	3,99	0,54
utlenialność	gO2/m3	10,20	9,50	-0,70	9,40	-0,80	10,60	0,40	8,80	-1,40
Δ utlenialności	%			-6,86		-7,84		3,92		-13,73
Seria nr 9										
pH		7,54	7,62	0,08	7,58	0,04	7,61	0,07	7,57	0,03
Barwa	gPt/m3	35,00	35,00	0,00	30,00	-5,00	30,00	-5,00	30,00	-5,00
Δ Barwy	%			0,00		-14,29		-14,29		-14,29

c.d. Tabela 3	Jednostka	woda surowa	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	4,20	4,20	0,00	4,20	0,00	4,20	0,00	4,20	0,00
Twardość	st tw/dm3	24,80	26,10	1,30	26,80	2,00	25,10	0,30	26,00	1,20
Wapń	st tw/dm3	18,80	19,70	0,90	21,00	2,20	18,90	0,10	18,80	0,00
Magnez	st tw/dm3	6,00	6,40	0,40	5,80	-0,20	6,20	0,20	7,20	1,20
Ca/Mg		3,13	3,08		3,62		3,05		2,61	
Twardość stała	st tw/dm3	13,04	14,34	1,30	15,04	2,00	13,34	0,30	14,24	1,20
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,06	0,12	0,06	0,04	-0,02	0,08	0,02	0,08	0,02
BZT5	gO2/m3	4,71	4,71	0,00	4,17	-0,54	3,99	-0,73	3,08	-1,63
Utlenialność	gO2/m3	8,20	8,20	0,00	6,80	-1,40	7,00	-1,20	9,40	1,20
Δ utlenialności	%			0,00		-17,07		-14,63		14,63
Seria nr 10										
pH		7,59	7,61	0,02	7,65	0,06	7,65	0,06	7,66	0,07
Barwa	gPt/m3	27,50	27,50	0,00	27,50	0,00	27,50	0,00	27,50	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	3,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00
Zasadowość	val/m3	3,00	3,10	0,10	3,10	0,10	3,00	0,00	3,00	0,00
Twardość	st tw/dm3	14,80	15,80	1,00	16,60	1,80	14,20	-0,60	15,40	0,60
Wapń	st tw/dm3	11,80	12,70	0,90	14,10	2,30	9,60	-2,20	10,80	-1,00
Magnez	st tw/dm3	3,00	3,10	0,10	2,50	-0,50	4,60	1,60	4,60	1,60
Ca/Mg		3,93	4,10		5,64		2,09		2,35	
Twardość stała	st tw/dm3	6,40	7,12	0,72	7,92	1,52	5,80	-0,60	7,00	0,60
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,11	0,09	-0,02	0,13	0,02	0,13	0,02	0,14	0,03
BZT5	gO2/m3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
utlenialność	gO2/m3	8,80	7,40	-1,40	7,40	-1,40	7,70	-1,10	8,80	0,00
Δ utlenialności	%			-15,91		-15,91		-12,50		0,00
Seria nr 11										
pH		7,50	7,55	0,05	7,57	0,07	7,60	0,10	7,60	0,10
Barwa	gPt/m3	37,50	37,50	0,00	37,50	0,00	37,50	0,00	37,50	0,00
Δ Barwy	%			0,00		0,00		0,00		0,00
Mętność	NTU	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00
Zasadowość	val/m3	3,10	3,05	-0,05	3,05	-0,05	3,05	-0,05	3,05	-0,05
Twardość	st tw/dm3	17,40	18,10	0,70	19,70	2,30	18,00	0,60	19,20	1,80
Wapń	st tw/dm3	12,80	13,30	0,50	14,50	1,70	12,00	-0,80	12,00	-0,80
Magnez	st tw/dm3	4,60	4,80	0,20	5,20	0,60	6,00	1,40	7,20	2,60
Ca/Mg		2,78	2,77		2,79		2,00		1,67	
Twardość stała	st tw/dm3	8,72	9,56	0,84	11,16	2,44	9,46	0,74	10,66	1,94
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,20	0,18	-0,02	0,14	-0,06	0,14	-0,06	0,15	-0,05
BZT5	gO2/m3	4,71	4,53	-0,18	3,81	-0,91	3,99	-0,73	2,90	-1,81
utlenialność	gO2/m3	8,50	8,70	0,20	8,70	0,20	8,90	0,40	8,30	-0,20
Δ utlenialności	%			2,44		2,44		4,88		-2,44

Tabela nr 4.

Tabela wyników badań wpływu dodawania jonów wapnia i magnezu na koagulację wód rzeki Oławy, na przykładzie koagulantu siarczanu glinowego.

Zmiany parametrów wody (zasadowość, twardość ogólna i stała, wapń oraz magnez) po koagulacji z dawkowaniem soli wapnia i magnezu obliczono w stosunku do parametrów wody surowej po dawkowaniu soli wapnia i magnezu (dane w Tabeli 3)

Parametr	Jednostka	Woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Seria nr 1												
pH		7,81	6,60	-1,21	6,55	-1,26	6,58	-1,23	6,54	-1,27	6,53	-1,28
Barwa	gPt/m3	40,00	10,00	-30,00	10,00	-30,00	10,00	-30,00	10,00	-30,00	10,00	-30,00
Δ Barwy	%			-75,00		-75,00		-75,00		-75,00		-75,00

c.d. Tabela 4	Jednostka	Woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,80	2,00	-0,80	2,00	-0,80	1,70	-1,00	1,95	-0,85	1,95	-0,85
Twardość	st tw/dm3	14,00	13,00	-1,00	14,30	-0,90	15,10	-0,50	14,00	0,00	15,10	0,10
Wapń	st tw/dm3	11,00	10,80	-0,20	11,70	-0,70	13,00	0,20	10,80	0,20	10,80	-0,20
Magnez	st tw/dm3	3,00	2,20	-0,80	2,60	-0,20	2,10	-0,70	3,20	-0,20	4,30	0,30
Ca/Mg		3,67	4,91		4,50		6,19		3,38		2,51	
Twardość stała	st tw/dm3	6,16	7,40	1,24	8,70	1,34	10,34	2,30	8,54	2,38	9,64	2,48
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,00	-0,14	0,06	-0,08	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,04	-0,10
BZT5	gO2/m3	4,20	1,50	-2,70	1,70	-2,50	1,50	-2,70	1,70	-2,50	2,40	-1,80
utlenialność	gO2/m3	7,4	6,80	-1,60	-	-	7,20	-1,20	-	-	7,00	-1,40
Δ utlenialności	%			-19,05		-		-14,29		-		-16,67
Seria nr 2												
pH		7,65	6,70	-0,95	6,60	-1,05	6,65	-1,00	6,50	-1,15	6,70	-0,95
Barwa	gPt/m3	35,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00
Δ Barwy	%			-71,43		-71,43		-71,43		-71,43		-71,43
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	3,20	2,30	-0,90	2,30	-0,90	2,30	-0,90	2,30	-1,00	2,40	-0,80
Twardość	st tw/dm3	15,90	15,90	0,00	17,40	0,00	18,20	0,00	16,60	0,00	17,40	-0,40
Wapń	st tw/dm3	12,60	12,80	0,20	13,90	-0,30	15,00	0,00	12,20	-0,60	12,40	-0,40
Magnez	st tw/dm3	3,30	3,00	-0,30	3,20	0,00	3,20	0,00	4,10	0,30	4,40	-0,60
Ca/Mg		3,82	4,27		4,34		4,69		2,98		2,82	
Twardość stała	st tw/dm3	6,94	9,46	2,52	10,96	2,52	11,76	2,52	10,16	2,80	10,68	1,84
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,04	-0,04	0,00	-0,08	0,00	-0,08	0,04	-0,04	0,06	-0,02
BZT5	gO2/m3	4,20	0,60	-3,60	0,80	-3,40	0,80	-3,40	0,40	-3,80	0,50	-3,70
utlenialność	gO2/m3	8,60	6,30	-2,30	6,50	-2,10	5,00	-3,60	6,40	-2,20	6,40	-2,20
Δ utlenialności	%			-26,74		-24,42		-41,86		-25,58		-25,58
Seria nr 3												
pH		7,30	6,60	-0,70	6,59	-0,71	6,39	-0,91	6,41	-0,89	6,40	-0,90
Barwa	gPt/m3	35,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00
Δ Barwy	%			-71,43		-71,43		-71,43		-71,43		-71,43
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	3,50	2,50	-1,00	2,50	-1,00	2,60	-0,90	2,60	-0,80	2,50	-0,90
Twardość	st tw/dm3	16,10	15,60	-0,50	17,40	-0,20	17,60	-0,80	16,90	0,10	17,00	-0,40
Wapń	st tw/dm3	12,80	12,90	0,10	14,60	0,40	15,00	-0,20	12,70	-0,10	12,80	-0,40
Magnez	st tw/dm3	3,30	2,70	-0,60	2,80	-0,60	2,60	-0,60	4,20	0,20	4,20	0,00
Ca/Mg		3,88	4,78		5,21		5,77		3,02		3,05	
Twardość stała	st tw/dm3	6,30	8,60	2,30	10,40	2,60	10,32	1,72	9,62	2,34	10,00	2,12
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,00	-0,08	0,02	-0,06	0,00	-0,08	0,02	-0,06	0,02	-0,06
BZT5	gO2/m3	4,90	1,45	-3,45	1,45	-3,45	2,18	-2,72	2,36	-2,54	2,90	-1,99
utlenialność	gO2/m3	7,70	7,20	-0,50	5,60	-2,10	5,20	-2,50	6,80	-0,90	6,80	-0,90
Δ utlenialności	%			-		-27,27		-32,47		-11,69		-11,69
Seria nr 4												
pH		7,73	6,35	-1,38	6,30	-1,43	6,36	-1,37	6,41	-1,32	6,30	-1,43
Barwa	gPt/m3	35,00	15,00	-20,00	15,00	-20,00	15,00	-20,00	15,00	-20,00	15,00	-20,00
Δ Barwy	%			-57,14		-57,14		-57,14		-57,14		-57,14
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	4,10	3,00	-1,10	3,00	-1,00	3,00	-1,10	3,00	-1,00	3,00	-1,00
Twardość	st tw/dm3	19,80	19,20	-0,60	19,90	-0,80	20,10	-1,80	19,70	1,30	20,60	0,30
Wapń	st tw/dm3	16,40	16,00	-0,40	17,00	-0,50	17,40	-1,00	16,00	0,40	15,60	-0,60
Magnez	st tw/dm3	3,40	3,20	-0,20	2,90	-0,30	2,70	-0,80	3,70	0,90	5,00	0,90
Ca/Mg		4,82	5,00		5,86		6,44		4,32		3,12	
Twardość stała	st tw/dm3	8,32	10,80	2,48	11,50	2,00	11,70	1,28	11,30	4,10	12,20	3,10
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,06	0,04	-0,02	0,10	0,04	0,04	-0,02	0,00	-0,06	0,06	0,00
BZT5	gO2/m3	5,08	3,45	-1,63	3,45	-1,63	3,26	-1,81	3,45	-1,63	3,45	-1,63
utlenialność	gO2/m3	10,00	6,60	-3,40	6,60	-3,40	6,80	-3,20	6,80	-3,20	6,60	-3,40
Δ utlenialności	%			-34,00		-34,00		-32,00		-32,00		-34,00

c.d. Tabela 4	Jednostka	Woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
Seria nr 5												
pH		7,55	6,42	-1,13	6,40	-1,15	6,39	-1,16	6,38	-1,17	6,43	-1,12
Barwa	gPt/m3	30,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00
Δ Barwy	%			-66,67		-66,67		-66,67		-66,67		-66,67
Mętność	NTU	5,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00
Zasadowość	val/m3	3,90	3,00	-0,90	2,90	-1,05	3,00	-0,90	3,00	-1,00	3,00	-0,90
Twardość	st tw/dm3	21,60	22,60	1,00	23,90	1,40	24,40	0,80	23,10	0,40	23,50	-0,30
Wapń	st tw/dm3	16,80	17,20	0,40	18,40	0,80	19,40	0,40	17,10	0,50	17,10	-0,50
Magnez	st tw/dm3	4,60	5,40	0,80	5,50	0,60	5,00	0,40	6,00	-0,10	6,40	0,20
Ca/Mg		3,65	3,19		3,35		3,88		2,85		2,67	
Twardość stała	st tw/dm3	10,68	14,20	3,52	15,78	4,34	16,00	3,32	14,70	3,20	15,10	2,22
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06
BZT5	gO2/m3	5,27	2,18	-3,09	2,90	-2,37	3,26	-2,01	3,08	-2,19	3,08	-2,19
utlenialność	gO2/m3	8,80	6,80	-2,00	6,40	-2,40	6,40	-2,40	6,80	-2,00	6,80	-2,00
Δ utlenialności	%			-22,73		-27,27		-27,27		-22,73		-22,73
Seria nr 6												
pH		7,57	6,32	-1,25	6,28	-1,29	6,32	-1,25	6,34	-1,23	6,28	-1,29
Barwa	gPt/m3	30,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00
Δ Barwy	%			-66,67		-66,67		-66,67		-66,67		-66,67
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	3,90	3,00	-0,90	3,00	-0,90	3,00	-0,90	3,00	-0,90	3,00	-0,90
Twardość	st tw/dm3	22,40	22,40	0,00	23,50	0,20	24,50	0,30	22,60	-0,60	23,80	0,00
Wapń	st tw/dm3	17,40	18,00	0,60	18,50	0,40	19,60	0,20	17,10	-0,10	17,20	0,40
Magnez	st tw/dm3	5,00	4,40	-0,60	5,00	-0,20	4,90	0,10	5,50	-0,50	6,60	-0,40
Ca/Mg		3,48	4,09		3,70		4,00		3,11		2,61	
Twardość stała	st tw/dm3	11,48	14,00	2,52	15,10	2,72	16,10	2,82	14,20	1,92	15,40	2,52
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,10	0,00	-0,10	0,02	-0,08	0,00	-0,10	0,02	-0,08	0,00	-0,10
BZT5	gO2/m3	7,40	1,40	-6,00	2,60	-4,80	1,60	-5,80	1,60	-5,80	2,60	-4,80
utlenialność	gO2/m3	6,90	5,40	-1,50	4,80	-2,10	5,70	-1,20	7,20	0,30	5,60	-1,30
Δ utlenialności	%			-21,74		-30,43		-17,39		4,35		-18,84
Seria nr 7												
pH		7,77	6,35	-1,42	6,30	-1,47	6,28	-1,49	6,31	-1,46	6,31	-1,46
Barwa	gPt/m3	15,00	5,00	-10,00	5,00	-10,00	5,00	-10,00	5,00	-10,00	5,00	-10,00
Δ Barwy	%			-66,67		-66,67		-66,67		-66,67		-66,67
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	3,90	2,90	-1,00	2,90	-1,00	2,90	-1,00	2,90	-1,00	2,90	-1,00
Twardość	st tw/dm3	20,70	20,50	-0,20	21,10	-1,30	21,80	-1,60	19,90	-1,30	20,70	-1,30
Wapń	st tw/dm3	16,10	16,40	0,30	17,00	-0,80	17,80	-1,00	15,80	-0,20	15,60	-0,40
Magnez	st tw/dm3	4,60	4,10	-0,50	4,10	-0,50	4,00	-0,60	4,10	-1,10	5,10	-0,90
Ca/Mg		3,50	4,00		4,15		4,45		3,85		3,06	
Twardość stała	st tw/dm3	9,78	12,38	2,60	12,98	1,50	13,68	1,20	11,78	1,50	12,58	1,50
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,20	0,16	-0,04	0,16	-0,04	0,12	-0,08	0,12	-0,08	0,12	-0,08
BZT5	gO2/m3	3,74	0,91	-2,83	1,27	-2,47	1,45	-2,29	1,09	-2,65	1,09	-2,65
utlenialność	gO2/m3	7,60	5,80	-1,80	5,30	-2,30	4,90	-2,70	6,20	-1,40	6,40	-1,20
Δ utlenialności	%			-23,68		-30,26		-35,53		-18,42		-15,79
Seria nr 8												
pH		7,70	6,35	-1,35	6,34	-1,36	6,40	-1,30	6,38	-1,32	6,39	-1,31
Barwa	gPt/m3	40,00	12,50	-27,50	12,50	-27,50	12,50	-27,50	12,50	-27,50	12,50	-27,50
Δ Barwy	%			-68,75		-68,75		-68,75		-68,75		-68,75
Mętność	NTU	25,50	3,00	-22,50	3,00	-22,50	3,00	-22,50	3,00	-22,50	3,00	-22,50
Zasadowość	val/m3	3,30	2,25	-1,05	2,25	-1,05	2,25	-1,05	2,25	-1,05	2,25	-1,05
Twardość	st tw/dm3	18,00	17,10	-0,90	18,70	-0,30	19,40	-1,00	17,20	-1,10	18,00	-1,00
Wapń	st tw/dm3	13,40	13,20	-0,20	14,60	0,20	15,60	0,20	13,00	-0,30	13,40	0,00
Magnez	st tw/dm3	4,60	3,90	-0,70	4,10	-0,50	3,80	-1,20	4,20	-0,80	4,60	-1,00
Ca/Mg		2,91	3,38		3,56		4,11		3,10		2,91	
Twardość stała	st tw/m3	8,76	10,80	2,04	12,40	2,64	13,10	1,94	10,90	1,84	11,70	1,94
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,36	0,18	-0,18	0,18	-0,18	0,16	-0,20	0,15	-0,21	0,12	-0,24

c.d. Tabela 4	Jednostka	Woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	+10 mg Ca/l	Zmiana Δ	+20 mg Ca/l	Zmiana Δ	+6 mg Mg/l	Zmiana Δ	+12 mg Mg/l	Zmiana Δ
BZT5	gO2/m3	3,45	1,45	-1,99	1,45	-1,99	0,91	-2,54	1,27	-2,18	0,91	-2,54
utlenialność	gO2/m3	10,20	6,60	-3,60	6,00	-4,20	7,20	-3,00	6,60	-3,60	6,80	-3,40
Δ utlenialności	%			-35,29		-41,18		-29,41		-35,29		-33,33
Seria nr 9												
pH		7,54	6,61	-0,93	6,51	-1,03	6,58	-0,96	6,56	-0,98	6,57	-0,97
Barwa	gPt/m3	35,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00	5,00	-30,00
Δ Barwy	%			-85,71		-85,71		-85,71		-85,71		-85,71
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	4,20	3,20	-1,00	3,20	-1,00	3,20	-1,00	3,20	-1,00	3,20	-1,00
Twardość	st tw/dm3	24,80	24,20	-0,60	25,00	-1,10	26,50	-0,30	25,60	0,50	26,20	0,20
Wapń	st tw/dm3	18,80	18,00	-0,80	19,00	-0,70	20,20	-0,80	18,00	-0,90	18,60	-0,20
Magnez	st tw/dm3	6,00	6,20	0,20	6,00	-0,40	6,30	0,50	7,60	1,40	7,60	0,40
Ca/Mg		3,13	2,90		3,17		3,21		2,37		2,45	
Twardość stała	st tw/dm3	13,04	15,24	2,20	16,04	1,70	17,54	2,50	16,64	3,30	17,24	3,00
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06	0,00	-0,06
BZT5	gO2/m3	4,71	1,63	-3,08	1,81	-2,90	1,63	-3,08	1,63	-3,08	1,81	-2,90
Utlenialność	gO2/m3	8,20	5,60	-2,60	6,00	-2,20	6,20	-2,00	5,60	-2,60	6,40	-1,80
Δ utlenialności	%			-31,71		-26,83		-24,39		-31,71		-21,95

Tabela 5

Wpływ dawkowania jonów wapnia i magnezu na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Odry.

Parametr	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m ³	Zmiana Δ	12 gMg/m ³	Zmiana Δ
Seria nr 1								
pH		7,45	6,52	-0,93	6,45	-1,00	6,38	-1,07
Barwa	gPt/m3	20,00	7,50	-12,50	7,50	-12,50	7,50	-12,50
zmiana Barwy	%			-62,50		-62,50		-62,50
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,20	1,30	-0,90	1,30	-0,90	1,30	-0,90
Twardość	st tw/dm3	13,60	13,70	0,10	16,70	3,10	15,00	1,40
Wapń	st tw/dm3	9,40	9,20	-0,20	12,20	2,80	9,40	0,00
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,50	0,30	4,50	0,30	5,60	1,40
Ca/Mg		2,24	2,04		2,71		1,68	
Twardość stała	st tw/dm3	7,44	10,06	2,62	13,06	5,62	11,36	3,92
Fe	gFe/m3	0,13	0,06	-0,07	0,06	-0,07	0,06	-0,07
BZT5	gO2/m3	3,80	1,28	-2,52	0,72	-3,08	0,90	-2,90
Utlenialność	gO2/m3	7,00	5,00	-2,00	5,40	-1,60	5,00	-2,00
zmiana utlenialności	%			-28,6		-22,9		-28,6
Seria nr 2								
pH		7,21	6,31	-0,90	6,33	-0,88	6,30	-0,91
Barwa	gPt/m3	25,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00
zmiana Barwy	%			-80,00		-80,00		-80,00
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,30	1,45	-0,85	1,45	-0,85	1,45	-0,85
Twardość	st tw/dm3	13,30	13,40	0,10	15,60	2,30	14,30	1,00
Wapń	st tw/dm3	9,20	9,20	0,00	11,60	2,40	8,70	-0,50
Magnez	st tw/dm3	4,10	4,20	0,10	4,00	-0,10	5,60	1,50
Ca/Mg		2,24	2,19		2,90		1,55	
Twardość stała	st tw/dm3	6,86	9,34	2,48	11,54	4,68	10,24	3,38

c.d Tabela 5	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m³	Zmiana Δ	12 gMg/m³	Zmiana Δ
Fe	gFe/m3	0,18	0,05	-0,13	0,02	-0,16	0,04	-0,14
BZT5	gO2/m3	-	-	-	-	-	-	-
utlenialność	gO2/m3	7,00	3,90	-3,10	4,20	-2,80	3,20	-3,80
zmiana utlenialności	%			-44,3		-40,0		-54,3
Seria nr 3								
pH		7,40	6,15	-1,25	6,13	-1,27	6,15	-1,25
Barwa	gPt/m3	30,00	7,50	-22,50	7,50	-22,50	7,50	-22,50
zmiana Barwy	%			-75,00		-75,00		-75,00
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,10	1,30	-0,80	1,30	-0,80	1,30	-0,80
Twardość	st tw/dm3	13,10	12,90	-0,20	15,50	2,40	13,80	0,70
Wapń	st tw/dm3	9,30	9,20	-0,10	11,40	2,10	9,20	-0,10
Magnez	st tw/dm3	3,80	3,70	-0,10	4,10	0,30	4,60	0,80
Ca/Mg		2,45	2,49		2,78		2,00	
Twardość stała	st tw/dm3	7,22	9,26	2,04	11,86	4,64	10,16	2,94
Fe	gFe/m3	0,20	0,03	-0,17	0,04	-0,16	0,06	-0,14
BZT5	gO2/m3	4,60	1,80	-2,80	3,20	-1,40	2,60	-2,00
utlenialność	gO2/m3	8,20	5,20	-3,00	5,60	-2,60	4,40	-3,80
zmiana utlenialności	%			-36,6		-31,7		-46,3
Seria nr 4								
pH		7,00	5,62	-1,38	5,57	-1,43	5,65	-1,35
Barwa	gPt/m3	37,50	10,00	-27,50	10,00	-27,50	10,00	-27,50
zmiana Barwy	%			-73,33		-73,33		-73,33
Mętność	NTU	20,00	1,50	-18,50	1,50	-18,50	1,50	-18,50
Zasadowość	val/m3	1,65	0,80	-0,85	0,80	-0,85	0,80	-0,85
Twardość	st tw/dm3	8,30	8,60	0,30	11,20	2,90	9,60	1,30
Wapń	st tw/dm3	6,10	6,10	0,00	9,00	2,90	6,20	0,10
Magnez	st tw/dm3	2,20	2,50	0,30	2,20	0,00	3,40	1,20
Ca/Mg		2,77	2,44		4,09		1,82	
Twardość stała	st tw/dm3	3,68	6,36	2,68	8,96	5,28	7,36	3,68
Fe	gFe/m3	0,12	0,05	-0,07	0,05	-0,07	0,02	-0,10
BZT5	gO2/m3	3,80	1,20	-2,60	1,00	-2,80	0,80	-3,00
utlenialność	gO2/m3	7,50	4,20	-3,30	5,00	-2,50	4,80	-2,70
zmiana utlenialności	%			-44,0		-33,3		-36,0
Seria nr 5								
pH		7,32	5,81	-1,51	5,83	-1,49	5,83	-1,49
Barwa	gPt/m3	30,00	5,00	-25,00	5,00	-25,00	5,00	-25,00
zmiana Barwy	%			-83,33		-83,33		-83,33
Mętność	NTU	15,00	0,00	-15,00	0,00	-15,00	0,00	-15,00
Zasadowość	val/m3	1,80	0,65	-1,15	0,65	-1,15	0,60	-1,20
Twardość	st tw/dm3	10,80	11,00	0,20	12,40	1,60	12,20	1,40
Wapń	st tw/dm3	6,40	7,20	0,80	9,40	3,00	6,80	0,40
Magnez	st tw/dm3	4,40	3,80	-0,60	3,00	-1,40	5,40	1,00
Ca/Mg		1,45	1,89		3,13		1,26	
Twardość stała	st tw/dm3	5,76	9,18	3,42	10,58	4,82	10,52	4,76
Fe	gFe/m3	0,16	0,05	-0,11	0,02	-0,14	0,08	-0,08
BZT5	gO2/m3	4,00	1,60	-2,40	3,00	2,40	0,65	-3,35
utlenialność	gO2/m3	8,70	5,00	-3,70	5,20	-3,50	4,80	-3,90
zmiana utlenialności	%			-42,5		-40,2		-44,8

c.d Tabela 5	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m³	Zmiana Δ	12 gMg/m³	Zmiana Δ
Seria nr 6								
pH		7,30	5,76	-1,54	5,77	-1,53	5,81	-1,49
Barwa	gPt/m3	25,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00	5,00	-20,00
zmiana Barwy	%			-80,00		-80,00		-80,00
Mętność	NTU	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
Zasadowość	val/m3	2,00	0,80	-1,20	0,80	-1,20	0,80	-1,20
Twardość	st tw/dm3	9,60	9,70	0,10	12,60	3,00	11,40	1,80
Wapń	st tw/dm3	7,00	6,80	-0,20	9,70	2,70	7,00	0,00
Magnez	st tw/dm3	2,60	2,90	0,30	2,90	0,30	4,40	1,80
Ca/Mg		2,69	2,34		3,34		1,59	
Twardość stała	st tw/dm3	4,00	7,46	3,46	10,36	6,36	9,16	5,16
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,11	0,06	-0,05	0,10	-0,01	0,04	-0,07
BZT5	gO2/m3	3,80	2,00	-1,80	2,00	-1,80	1,80	-2,00
utlenialność	gO2/m3	4,90	2,50	-2,40	2,80	-2,10	2,40	-2,50
zmiana utlenialności	%			-49,0		-42,9		-51,0
Seria nr 7								
pH		7,10	5,97	-1,13	5,95	-1,15	5,96	-1,14
Barwa	gPt/m3	30,00	15,00	-15,00	15,00	-15,00	15,00	-15,00
zmiana Barwy	%			-50,00		-50,00		-50,00
Mętność	NTU	12,50	0,00	-12,50	0,00	-12,50	0,00	-12,50
Zasadowość	val/m3	2,20	1,20	-1,00	1,20	-1,00	1,20	-1,00
Twardość	st tw/dm3	12,20	12,20	0,00	14,80	2,60	14,80	2,60
Wapń	st tw/dm3	8,40	8,60	0,20	11,00	2,60	8,60	0,20
Magnez	st tw/dm3	3,80	3,60	-0,20	3,80	0,00	6,20	2,40
Ca/Mg		2,21	2,39		2,89		1,39	
Twardość stała	st tw/dm3	6,04	8,84	2,80	11,44	5,40	11,44	5,40
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,00	-0,16	0,06	-0,10	0,04	-0,12
BZT5	gO2/m3	4,20	1,40	-2,80	3,20	-1,00	2,20	-2,00
utlenialność	gO2/m3	9,60	6,00	-3,60	5,70	-3,90	5,60	-4,00
zmiana utlenialności	%			-37,5		-40,6		-41,7
Seria nr 8								
pH		7,25	6,05	-1,20	5,97	-1,28	5,93	-1,32
Barwa	gPt/m3	42,50	12,50	-30,00	12,50	-30,00	12,50	-30,00
zmiana Barwy	%			-70,59		-70,59		-70,59
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,10	-0,90	1,10	-0,90	1,00	-1,00
Twardość	st tw/dm3	9,60	9,90	0,30	12,40	2,80	11,00	1,40
Wapń	st tw/dm3	7,40	7,50	0,10	9,80	2,40	6,80	-0,60
Magnez	st tw/dm3	2,20	2,40	0,20	2,60	0,40	4,20	2,00
Ca/Mg		3,36	3,13		3,77		1,62	
Twardość stała	st tw/dm3	4,00	6,82	2,82	9,32	5,32	8,20	4,20
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,18	0,07	-0,11	0,11	-0,07	0,07	-0,11
BZT5	gO2/m3	4,60	1,40	-3,20	2,80	-1,80	2,20	-2,40
utlenialność	gO2/m3	10,00	7,20	-2,80	6,40	-3,60	5,80	-4,20
zmiana utlenialności	%			-28,0		-36,0		-42,0
Seria nr 9								
pH		7,40	5,88	-1,52	5,85	-1,55	5,90	-1,50
Barwa	gPt/m3	30,00	15,00	-15,00	15,00	-15,00	15,00	-15,00
zmiana Barwy	%			-50,00		-50,00		-50,00

c.d Tabela 5	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m³	Zmiana Δ	12 gMg/m³	Zmiana Δ
Mętność	NTU	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
Zasadowość	val/m3	2,10	1,30	-0,80	1,30	-0,80	1,30	-0,80
Twardość	st tw/dm3	11,80	11,40	-0,40	13,90	2,10	12,60	0,80
Wapń	st tw/dm3	8,60	8,00	-0,60	10,40	1,80	8,20	-0,40
Magnez	st tw/dm3	3,20	3,40	0,20	3,50	0,30	4,40	1,20
Ca/Mg		2,69	2,35		2,97		1,86	
Twardość stała	st tw/dm3	5,92	7,76	1,84	10,26	4,34	8,96	3,04
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,10	0,00	-0,10	0,00	-0,10	0,04	-0,06
BZT5	gO2/m3	5,40	2,80	-2,60	3,00	-2,40	2,60	-2,80
utlenialność	gO2/m3	9,20	6,40	-2,80	6,40	-2,80	5,60	-3,60
zmiana utlenialności	%			-30,4		-30,4		-39,1
Seria nr 10								
pH		7,95	6,31	-1,64	6,37	-1,58	6,33	-1,62
Barwa	gPt/m3	21,00	7,40	-13,60	7,40	-13,60	7,40	-13,60
zmiana Barwy	%			-64,76		-64,76		-64,76
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	2,50	1,60	-0,90	1,60	-0,90	1,60	-0,90
Twardość	st tw/dm3	13,40	13,50	0,10	15,75	2,35	15,20	1,80
Wapń	st tw/dm3	9,20	9,20	0,00	11,60	2,40	9,60	0,40
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,30	0,10	4,15	-0,05	5,60	1,40
Ca/Mg		2,19	2,14		2,80		1,71	
Twardość stała	st tw/dm3	6,40	9,02	2,62	11,27	4,87	10,72	4,32
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,08	0,05	-0,03	0,04	-0,04	0,04	-0,04
BZT5	gO2/m3	5,40	2,40	-3,00	2,80	-2,60	2,60	-2,80
utlenialność	gO2/m3	8,20	5,80	-2,40	6,20	-2,00	5,60	-2,60
zmiana utlenialności	%			-29,3		-24,4		-31,7
Seria nr 11								
pH		7,70	6,20	-1,50	6,15	-1,55	6,22	-1,48
Barwa	gPt/m3	21,00	8,00	-13,00	9,35	-11,65	8,25	-12,75
zmiana Barwy	%			-61,90		-55,48		-60,71
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	2,50	1,60	-0,90	1,60	-0,90	1,60	-0,90
Twardość	st tw/dm3	13,40	14,20	0,80	15,80	2,40	16,00	2,60
Wapń	st tw/dm3	9,80	10,00	0,20	11,60	1,80	10,00	0,20
Magnez	st tw/dm3	3,60	4,20	0,60	4,20	0,60	6,00	2,40
Ca/Mg		2,72	2,38		2,76		1,67	
Twardość stała	st tw/dm3	6,40	9,72	3,32	11,32	4,92	11,52	5,12
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,09	0,02	-0,07	0,03	-0,06	0,03	-0,06
BZT5	gO2/m3	4,80	3,00	-1,80	3,00	-1,80	2,60	-2,20
utlenialność	gO2/m3	9,00	5,40	-3,60	5,80	-3,20	5,80	-3,20
zmiana utlenialności	%			-40,0		-35,6		-35,6

Tabela 6.

Wpływ dawkowania jonów wapnia i magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Oławy.

Parametr	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m ³	Zmiana Δ	12 gMg/m ³	Zmiana Δ
Seria nr 1								
pH		7,71	6,55	-1,16	6,58	-1,13	6,60	-1,11
Barwa	gPt/m ³	22,50	10,00	-12,50	10,00	-12,50	10,00	-12,50
zmiana Barwy	%			-55,56		-55,56		-55,56
Mętność	NTU	4,00	0,00	-4,00	0,00	-4,00	0,00	-4,00
Zasadowość	val/m ³	4,50	3,20	-1,30	3,20	-1,30	3,20	-1,30
Twardość	st tw/dm ³	24,90	25,40	0,50	29,00	4,10	26,10	1,20
Wapń	st tw/dm ³	19,10	20,00	0,90	23,00	3,90	19,10	0,00
Magnez	st tw/dm ³	5,80	5,40	-0,40	6,00	0,20	7,00	1,20
Ca/Mg		3,29	3,70		3,83		2,73	
Twardość stała	st tw/dm ³	12,30	16,44	4,14	20,04	7,74	17,14	4,84
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,30	0,04	-0,26	0,10	-0,20	0,14	-0,16
BZT5	gO ₂ /m ³	6,60	3,80	-2,80	4,40	-2,20	4,60	6,60
utlenialność	gO ₂ /m ³	7,70	5,70	-2,00	5,30	-2,40	5,10	-2,60
zmiana utl.	%			-26,0		-31,2		-33,8
Seria nr 2								
pH		7,30	6,21	-1,09	6,25	-1,05	6,27	-1,03
Barwa	gPt/m ³	20,00	5,00	-15,00	5,00	-15,00	5,00	-15,00
zmiana Barwy	%			-75,00		-75,00		-75,00
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m ³	3,40	2,40	-1,00	2,40	-1,00	2,40	-1,00
Twardość	st tw/dm ³	19,80	19,90	0,10	22,00	2,20	20,40	0,60
Wapń	st tw/dm ³	15,00	15,00	0,00	18,00	3,00	14,80	-0,20
Magnez	st tw/dm ³	4,80	4,90	0,10	4,00	-0,80	5,60	0,80
Ca/Mg		3,13	3,06		4,50		2,64	
Tw. Stała	st tw/dm ³	10,28	13,18	2,90	15,28	5,00	13,68	3,40
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,17	0,02	-0,15	0,06	-0,11	0,02	-0,15
BZT5	gO ₂ /m ³	3,40	1,40	-2,00	0,60	-2,80	2,00	-1,40
utlenialność	gO ₂ /m ³	5,60	4,20	-1,40	4,00	-1,60	4,60	-1,00
zmiana utl.	%			-25,0		-28,6		-17,9
Seria nr 3								
pH		7,60	6,35	-1,25	6,40	-1,20	6,38	-1,22
Barwa	gPt/m ³	35,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00	10,00	-25,00
zmiana Barwy	%			-71,43		-71,43		-71,43
Mętność	NTU	25,00	1,50	-23,50	1,50	-23,50	1,50	-23,50
Zasadowość	val/m ³	3,00	2,00	-1,00	2,00	-1,00	2,00	-1,00
Twardość	st tw/dm ³	17,00	17,30	0,30	19,70	2,70	19,00	2,00
Wapń	st tw/dm ³	13,80	13,80	0,00	16,10	2,30	13,80	0,00
Magnez	st tw/dm ³	3,20	3,50	0,30	3,60	0,40	5,20	2,00
Ca/Mg		4,31	3,94		4,47		2,65	
Twardość stała	st tw/dm ³	8,60	11,70	3,10	14,10	5,50	13,40	4,80
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,22	0,00	-0,22	0,12	-0,10	0,12	-0,10
BZT5	gO ₂ /m ³	2,40	1,40	-1,00	1,40	-1,00	1,20	-1,20
utlenialność	gO ₂ /m ³	8,60	5,60	-3,00	6,00	-2,60	7,00	-1,60
zmiana utl.	%			-34,9		-30,2		-18,6

c.d. Tabela 6	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m³	Zmiana Δ	12 gMg/m³	Zmiana Δ
Seria nr 4								
pH		7,31	6,50	-0,81	6,45	-0,86	6,51	-0,80
Barwa	gPt/m3	30,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00
zmiana Barwy	%			-66,67		-66,67		-66,67
Mętność	NTU	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
Zasadowość	val/m3	3,30	2,60	-0,70	2,60	-0,70	2,60	-0,70
Twardość	st tw/dm3	23,20	22,00	-1,20	23,80	0,60	23,00	-0,20
Wapń	st tw/dm3	17,00	17,00	0,00	19,20	2,20	17,40	0,40
Magnez	st tw/dm3	6,20	5,00	-1,20	4,60	-1,60	5,60	-0,60
Ca/Mg		2,74	3,40		4,17		3,11	
Twardość stała	st tw/dm3	13,96	14,72	0,76	16,52	2,56	15,72	1,76
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,12	0,02	-0,10	0,04	-0,08	0,04	-0,08
BZT5	gO2/m3	-	-	-	-	-	-	-
utlenialność	gO2/m3	10,60	6,00	-4,60	6,40	-4,20	6,00	-4,60
zmiana utl.	%			-43,4		-39,6		-43,4
Seria nr 5								
pH		7,26	6,39	-0,87	6,45	-0,81	6,42	-0,84
Barwa	gPt/m3	20,00	10,00	-10,00	10,00	-10,00	10,00	-10,00
zmiana Barwy	%			-50,00		-50,00		-50,00
Mętność	NTU	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
Zasadowość	val/m3	3,75	2,80	-0,95	2,80	-0,95	2,80	-0,95
Twardość	st tw/dm3	20,80	19,80	-1,00	23,60	2,80	22,00	1,20
Wapń	st tw/dm3	16,40	15,60	-0,80	19,20	2,80	16,80	0,40
Magnez	st tw/dm3	4,40	4,20	-0,20	4,40	0,00	5,20	0,80
Ca/Mg		3,73	3,71		4,36		3,23	
Tw. Stała	st tw/dm3	10,30	11,96	1,66	15,76	5,46	14,16	3,86
Fe	gFe/m3	0,22	0,09	-0,13	0,08	-0,14	0,02	-0,20
BZT5	gO2/m3	3,40	2,00	-1,40	1,40	-2,00	2,40	-1,00
utlenialność	gO2/m3	7,70	5,50	-2,20	5,60	-2,10	5,60	-2,10
zmiana utl.	%			-28,6		-27,3		-27,3
Seria nr 6								
pH		7,41	6,05	-1,36	6,07	-1,34	6,10	-1,31
Barwa	gPt/m3	30,00	15,00	-15,00	15,00	-15,00	15,00	-15,00
zmiana Barwy	%			-50,00		-50,00		-50,00
Mętność	NTU	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
Zasadowość	val/m3	3,60	2,60	-1,00	2,60	-1,00	2,60	-1,00
Twardość	st tw/dm3	20,20	19,80	-0,40	23,20	3,00	23,00	2,80
Wapń	st tw/dm3	16,00	15,60	-0,40	18,80	2,80	16,80	0,80
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,20	0,00	4,40	0,20	6,20	2,00
Ca/Mg		3,81	3,71	-0,10	4,27	0,46	2,71	-1,10
Tw. Stała	st tw/dm3	10,12	12,52	2,40	15,92	5,80	15,72	5,60
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,24	0,04	-0,20	0,04	-0,20	0,04	-0,20
BZT5	gO2/m3	4,40	2,60	-1,80	2,60	-1,80	2,40	-2,00
utlenialność	gO2/m3	7,60	5,20	-2,40	6,20	-1,40	5,60	-2,00
zmiana utl.	%			-31,6		-18,4		-26,3
Seria nr 7								
pH		7,50	6,21	-1,29	6,18	-1,32	6,20	-1,30
Barwa	gPt/m3	30,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00	10,00	-20,00
zmiana Barwy	%			-66,67		-66,67		-66,67

c.d. Tabela 6	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m³	Zmiana Δ	12 gMg/m³	Zmiana Δ
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	3,50	2,60	-0,90	2,60	-0,90	2,60	-0,90
Twardość	st tw/dm3	19,20	19,20	0,00	22,00	2,80	20,20	1,00
Wapń	st tw/dm3	15,40	15,40	0,00	18,00	2,60	15,60	0,20
Magnez	st tw/dm3	3,80	3,80	0,00	4,00	0,20	4,60	0,80
Ca/Mg		4,05	4,05		4,50		3,39	
Tw. Stała	st tw/dm3	9,40	11,92	2,52	14,72	5,32	12,92	3,52
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,26	0,04	-0,22	0,06	-0,20	0,10	-0,16
BZT5	gO2/m3	4,60	2,80	-1,80	2,40	-2,20	2,60	-2,00
utlenialność	gO2/m3	12,00	8,40	-3,60	8,40	-3,60	7,80	-4,20
zmiana B	%			-30,00		-30,00		-35,00
Seria nr 8								
pH		7,35	6,17	-1,18	6,13	-1,22	6,15	-1,20
Barwa	gPt/m3	35,00	15,00	-20,00	15,00	-20,00	15,00	-20,00
zmiana Barwy	%			-57,14		-57,14		-57,14
Mętność	NTU	15,00	0,00	-15,00	0,00	-15,00	0,00	-15,00
Zasadowość	val/m3	3,10	2,25	-0,85	2,25	-0,85	2,25	-0,85
Twardość	st tw/dm3	18,40	18,10	-0,30	21,30	2,90	19,70	1,30
Wapń	st tw/dm3	14,60	14,20	-0,40	17,20	2,60	14,20	-0,40
Magnez	st tw/dm3	3,80	3,90	0,10	4,10	0,30	5,50	1,70
Ca/Mg		3,84	3,64		4,20		2,58	
Twardość stała	st tw/dm3	9,72	11,80	2,08	15,00	5,28	13,40	3,68
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,00	-0,14	0,01	-0,13	0,00	-0,14
BZT5	gO2/m3	4,50	2,60	-1,90	2,70	-1,80	3,00	-1,50
utlenialność	gO2/m3	9,20	7,30	-1,90	8,60	-0,60	7,80	-1,40
zmiana B	%			-20,65		-6,52		-15,22
Seria nr 9								
pH		7,50	6,21	-1,29	6,28	-1,22	6,24	-1,26
Barwa	gPt/m3	26,20	10,30	-15,90	10,30	-15,90	10,30	-15,90
zmiana Barwy	%			-60,69		-60,69		-60,69
Mętność	NTU	10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00	0,00	-10,00
Zasadowość	val/m3	3,20	2,20	-1,00	2,20	-1,00	2,20	-1,00
Twardość	st tw/dm3	18,40	18,40	0,00	19,60	1,20	19,60	1,20
Wapń	st tw/dm3	14,40	14,00	-0,40	16,00	1,60	14,40	0,00
Magnez	st tw/dm3	4,00	4,40	0,40	3,60	-0,40	5,20	1,20
Ca/Mg		3,60	3,18	-0,42	4,44	0,84	2,77	-0,83
Tw. Stała	st tw/dm3	9,44	12,24	2,80	13,44	4,00	13,44	4,00
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,05	-0,11	0,06	-0,10	0,06	-0,10
BZT5	gO2/m3	6,40	3,00	-3,40	3,00	-3,40	2,40	-4,00
utlenialność	gO2/m3	8,60	7,10	-1,50	8,20	-0,40	8,80	0,20
zmiana B	%			-17,44		-4,65		2,33
Seria nr 10								
pH		7,80	6,35	-1,45	6,40	-1,40	6,35	-1,45
Barwa	gPt/m3	19,00	6,60	-12,40	6,60	-12,40	6,60	-12,40
zmiana Barwy	%			-65,26		-65,26		-65,26
Mętność	NTU	5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00	0,00	-5,00
Zasadowość	val/m3	3,50	2,40	-1,10	2,40	-1,10	2,40	-1,10
Twardość	st tw/dm3	17,40	17,10	-0,30	19,70	2,30	18,60	1,20
Wapń	st tw/dm3	14,00	13,40	-0,60	16,00	2,00	13,80	-0,20

c.d. Tabela 6	Jednostka	woda surowa	Woda po koagulacji	Zmiana Δ	20 g Ca/m³	Zmiana Δ	12 gMg/m³	Zmiana Δ
Magnez	st tw/dm3	3,40	3,70	0,30	3,70	0,30	4,80	1,40
Ca/Mg		4,12	3,62	-0,50	4,32	0,21	2,88	-1,24
Tw. Stała	st tw/dm3	7,60	10,38	2,78	12,98	5,38	11,88	4,28
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,07	-0,07	0,05	-0,09	0,00	-0,14
BZT5	gO2/m3	5,80	2,80	-3,00	3,20	-2,60	3,00	-2,80
utlenialność	gO2/m3	5,40	4,60	-0,80	3,60	-1,80	4,80	-0,60
zmiana utl.	%			-14,81		-33,33		-11,11
Seria nr 11								
pH		7,25	6,40	-0,85	6,43	-0,82	6,36	-0,89
Barwa	gPt/m3	25,40	14,00	-11,40	11,90	-13,50	13,00	-12,40
zmiana Barwy	%			-44,88		-53,15		-48,82
Mętność	NTU	3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00	0,00	-3,00
Zasadowość	val/m3	4,00	3,00	-1,00	3,00	-1,00	3,00	-1,00
Twardość	st tw/dm3	20,60	21,20	0,60	22,60	2,00	21,80	1,20
Wapń	st tw/dm3	16,00	16,00	0,00	18,20	2,20	15,60	-0,40
Magnez	st tw/dm3	4,60	5,20	0,60	4,40	-0,20	6,20	1,60
Ca/Mg		3,48	3,08	-0,40	4,14	0,66	2,52	-0,96
Tw. Stała	st tw/dm3	9,40	12,80	3,40	14,20	4,80	13,40	4,00
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,15	0,04	-0,11	0,02	-0,13	0,00	-0,15
BZT5	gO2/m3	4,40	3,40	-1,00	3,20	-1,20	3,20	-1,20
utlenialność	gO2/m3	7,60	5,80	-1,80	6,40	-1,20	6,50	-1,10
zmiana utl.	%			-23,7		-15,8		-14,5

Tabela 7

Wpływ dawkowania jonów wapnia na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinowego wód Odry.

Zmiany parametrów wody (zasadowość, twardość ogólna i stała, wapń oraz magnez, utlenialność) po koagulacji z dawkowaniem soli wapnia i magnezu obliczono w stosunku do parametrów wody surowej po dawkowaniu soli wapnia i magnezu.

Parametr		Jednostka		Próby bez dawkowania jonów wapnia						Próby z dawkowaniem 20 mgCa/dm ³							
				Woda surowa		Próby koagulowane siarczanem glinu w ilościach:				woda surowa		Zmiana Δ		Próby koagulowane siarczanem glinu w ilościach:			
				30 mg/dm ³	Zmiana Δ	60 mg/dm ³	Zmiana Δ	100 mg/dm ³	Zmiana Δ	30 mg/dm ³	Zmiana Δ	60 mg/dm ³	Zmiana Δ	100 mg/dm ³	Zmiana Δ		
Seria nr 1																	
pH		7,47	7,02	-0,45	6,76	-0,71	6,60	-0,87	7,45	-0,02	6,85	-0,62	6,72	-0,75	6,68	-0,79	
Barwa	gPt/m3	19,60	9,05	-10,55	6,80	-12,80	9,00	-10,60	15,00	-4,60	7,02	-12,58	5,40	-14,20	7,15	-12,45	
zmiana Barwy	%			-53,83		-65,31		-54,08		-23,47		-64,18		-72,45		-63,52	
Mętność	NTU	5,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00	5,00	0,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00	3,00	-2,00	
Zasadowość	val/m3	2,50	2,20	-0,30	2,00	-0,50	1,70	-0,80	2,50	0,00	2,20	-0,30	1,80	-0,70	1,50	-1,00	
Twardość	st tw/dm3	15,80	15,60	-0,20	15,12	-0,68	15,00	-0,80	18,50	2,70	18,70	0,20	18,48	-0,02	18,30	-0,20	
Twardość st.	st tw/dm3	8,80	9,44	0,64	9,52	0,72	10,24	1,44	11,50	2,70	12,54	1,04	13,44	1,94	14,10	2,60	
Wapń	st tw/dm3	10,60	10,70	0,10	10,30	-0,30	10,40	-0,20	13,50	2,90	13,50	0,00	13,44	-0,06	12,94	-0,56	
Magnez	st tw/dm3	5,20	4,90	-0,30	4,82	-0,38	4,60	-0,60	5,00	-0,20	5,20	0,20	5,04	0,04	5,36	0,36	
Ca/Mg		2,04	2,18		2,14		2,26		2,70		2,60		2,67		2,41		
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,13	0,00	-0,13	0,00	-0,13	0,00	-0,13	0,15	0,02	0,00	-0,13	0,00	-0,13	0,00	-0,13	
OWO	gC/m3	8,35	7,91	-0,44	4,92	-3,43	6,96	-1,39	6,59	-1,76	5,84	-2,51	5,19	-3,16	6,15	-2,20	
zmiana OWO	%			-5,27		-41,08		-16,65		-21,08		-30,06		-37,84		-26,35	
utlenialność	gO2/m3	8,60	6,60	-2,00	8,30	-0,30	6,60	-2,00	8,40	-0,20	6,40	-2,00	5,40	-3,00	6,60	-1,80	
zm. utl.	%			-23,26		-3,49		-23,26		-2,33		-23,81		-35,71		-21,43	
Seria nr 2																	
pH		7,83	7,60	-0,23	7,27	-0,56	7,10	-0,73	7,80	-0,03	7,55	-0,28	7,24	-0,59	7,12	-0,71	
Barwa	gPt/m3	19,94	8,60	-11,34	5,63	-14,31	6,84	-13,10	19,49	-0,45	8,65	-11,29	5,26	-14,68	4,62	-15,32	
zmiana Barwy	%			-56,87		-71,77		-65,70		-2,26		-56,62		-73,62		-76,83	
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	5,00	-5,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	
Zasadowość	val/m3	2,30	2,05	-0,25	1,80	-0,50	1,40	-0,90	2,30	0,00	2,05	-0,25	1,80	-0,50	1,40	-0,90	
Twardość	st tw/dm3	15,17	15,04	-0,13	15,17	0,00	14,98	-0,19	17,96	2,79	17,79	-0,17	16,86	-1,10	17,42	-0,54	
Twardość st.	st tw/dm3	8,73	9,30	0,57	10,13	1,40	11,06	2,33	11,52	2,79	12,05	0,53	11,82	0,30	13,50	1,98	
Wapń	st tw/dm3	10,22	10,22	0,00	10,22	0,00	10,22	0,00	12,88	2,66	12,88	0,00	12,28	-0,60	12,64	-0,24	
Magnez	st tw/dm3	4,95	4,82	-0,13	4,95	0,00	4,76	-0,19	5,08	0,13	4,91	-0,17	4,58	-0,50	4,78	-0,30	
Ca/Mg		2,06	2,12		2,06		2,15		2,54		2,62		2,68		2,64		
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,13	-0,01	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	
OWO	gC/m3	9,94	6,30	-3,64	5,25	-4,69	6,06	-3,88	9,66	-0,28	7,52	-2,42	6,72	-3,22	5,78	-4,16	
zmiana OWO	%			-36,62		-47,18		-39,03		-2,82		-24,35		-32,39		-41,85	
utlenialność	gO2/m3	9,20	6,40	-2,80	6,80	-2,40	7,00	-2,20	7,80	-1,40	6,20	-1,60	4,40	-3,40	5,40	-2,40	
zmiana utl.	%			-30,43		-26,09		-23,91		-15,22		-20,51		-43,59		-30,77	

c.d. Tabela 7		Woda surowa	30 mg/dm ³	Zmiana Δ	60 mg/dm ³	Zmiana Δ	100 mg/dm ³	Zmiana Δ	woda surowa	Zmiana Δ	30 mg/dm ³	Zmiana Δ	60 mg/dm ³	Zmiana Δ	100 mg/dm ³	Zmiana Δ
Seria nr 3																
pH		7,28	6,65	-0,63	6,40	-0,88	6,20	-1,08	7,25	-0,03	6,85	-0,43	6,58	-0,70	6,30	-0,98
Barwa	gPt/m ³	20,04	11,45	-8,59	6,65	-13,39	2,70	-17,34	16,71	-3,33	7,81	-12,23	6,90	-13,14	5,60	-14,44
zmiana Barwy	%			-42,86		-66,82		-86,53		-16,62		-61,03		-65,57		-72,06
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m ³	2,30	2,10	-0,20	1,70	-0,60	1,20	-1,10	2,40	0,10	2,10	-0,30	1,60	-0,80	1,30	-1,10
Twardość	st tw/dm ³	14,10	14,00	-0,10	13,80	-0,30	14,00	-0,10	16,40	2,30	16,70	0,30	16,40	0,00	16,30	-0,10
twardość st.	st tw/dm ³	7,66	8,12	0,46	9,04	1,38	10,64	2,98	9,68	2,02	10,82	1,14	11,92	2,24	12,66	2,98
Wapń	st tw/dm ³	9,40	9,30	-0,10	9,40	0,00	9,60	0,20	12,60	3,20	12,60	0,00	12,30	-0,30	12,10	-0,50
Magnez	st tw/dm ³	4,70	4,70	0,00	4,40	-0,30	4,40	-0,30	3,80	-0,90	4,10	0,30	4,10	0,30	4,20	0,40
Ca/Mg		2,00	1,98		2,14		2,18		3,32		3,07		3,00		2,88	
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,26	0,02	-0,24	0,00	-0,26	0,00	-0,26	0,25	-0,01	0,00	-0,26	0,00	-0,26	0,00	-0,26
OWO	gC/m ³	8,32	6,00	-2,32	4,88	-3,44	7,62	-0,70	7,00	-1,32	7,22	-1,10	4,88	-3,44	4,25	-4,07
zmiana OWO	%			-27,88		-41,35		-8,41		-15,87		-13,22		-41,35		-48,92
utlenialność	gO ₂ /m ³	7,00	5,40	-1,60	3,80	-3,20	4,40	-2,60	6,80	-0,20	5,10	-1,70	3,60	-3,20	5,60	-1,20
zmiana utl.	%			-22,86		-45,71		-37,14		-2,86		-25,00		-47,06		-17,65
Seria nr 4																
pH		7,47	7,02	-0,45	6,76	-0,71	6,60	-0,87	7,45	-0,02	6,85	-0,62	6,72	-0,75	6,68	-0,79
Barwa	gPt/m ³	24,50	10,50	-14,00	7,20	-17,30	6,03	-18,47	24,30	-0,20	9,00	-15,50	2,50	-22,00	1,10	-23,40
zmiana Barwy	%			-57,14		-70,61		-75,39		-0,82		-63,27		-89,80		-95,51
Mętność	NTU	15,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00	15,00	0,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00
Zasadowość	val/m ³	2,50	2,20	-0,30	2,00	-0,50	1,30	-1,20	2,50	0,00	2,20	-0,30	1,80	-0,70	1,40	-1,10
Twardość	st tw/dm ³	15,20	15,20	0,00	15,00	-0,20	15,20	0,00	18,00	2,80	18,00	0,00	18,00	0,00	17,60	-0,40
twardość st.	st tw/dm ³	8,20	9,04	0,84	9,40	1,20	11,56	3,36	11,00	2,80	11,84	0,84	12,96	1,96	13,68	2,68
Wapń	st tw/dm ³	10,30	10,30	0,00	10,00	-0,30	10,20	-0,10	13,20	2,90	13,20	0,00	12,80	-0,40	13,00	-0,20
Magnez	st tw/dm ³	4,90	4,90	0,00	5,00	0,10	5,00	0,10	4,80	-0,10	4,80	0,00	5,20	0,40	4,60	-0,20
Ca/Mg		2,10	2,10		2,00		2,04		2,75		2,75		2,46		2,83	
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,26	0,00	-0,26	0,00	-0,26	0,06	-0,20	0,21	-0,05	0,00	-0,26	0,00	-0,26	0,00	-0,26
OWO	gC/m ³	6,40	6,50	0,10	5,38	-1,02	4,25	-2,15	6,82	0,42	6,28	-0,12	5,95	-0,45	5,35	-1,05
zmiana OWO	%			1,56		-15,94		-33,59		6,56		-1,88		-7,03		-16,41
utlenialność	gO ₂ /m ³	8,20	6,20	-2,00	6,60	-1,60	5,80	-2,40	7,40	-0,80	5,40	-2,00	3,50	-3,90	5,40	-2,00
zmiana utl.	%			-24,39		-19,51		-29,27		-9,76		-27,03		-52,70		-27,03
Seria nr 5																
pH		7,81	7,51	-0,30	7,16	-0,65	6,89	-0,92	7,85	0,04	7,32	-0,49	6,84	-0,97	6,72	-1,09
Barwa	gPt/m ³	20,50	7,80	-12,70	3,90	-16,60	0,20	-20,30	20,70	0,20	3,80	-16,70	4,60	-15,90	0,80	-19,70
zmiana Barwy	%			-61,95		-80,98		-99,02		0,98		-81,46		-77,56		-96,10
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m ³	2,30	2,20	-0,10	1,95	-0,35	1,60	-0,70	2,30	0,00	2,20	-0,10	1,70	-0,60	1,60	-0,70
Twardość	st tw/dm ³	15,05	15,05	0,00	15,20	0,15	14,80	-0,25	17,80	2,75	16,30	-1,50	17,25	-0,55	16,80	-1,00
twardość st.	st tw/dm ³	8,61	8,89	0,28	9,74	1,13	10,32	1,71	11,36	2,75	10,14	-1,22	12,49	1,13	12,32	0,96
Wapń	st tw/dm ³	10,55	10,55	0,00	10,60	0,05	10,20	-0,35	12,80	2,25	13,10	0,30	13,00	0,20	12,40	-0,40
Magnez	st tw/dm ³	4,50	4,50	0,00	4,60	0,10	4,60	0,10	5,00	0,50	3,20	-1,80	4,25	-0,75	4,40	-0,60
Ca/Mg		2,34	2,34		2,30		2,22		2,56		4,09		3,06		2,82	

c.d. Tabela 7		Woda surowa	30 mg/dm³	Zmiana Δ	60 mg/dm³	Zmiana Δ	100 mg/dm³	Zmiana Δ	woda surowa	Zmiana Δ	30 mg/dm³	Zmiana Δ	60 mg/dm³	Zmiana Δ	100 mg/dm³	Zmiana Δ
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,32	0,04	-0,28	0,00	-0,32	0,00	-0,32	0,32	0,00	0,05	-0,27	0,00	-0,32	0,00	-0,32
OWO	gC/m ³	11,40	10,00	-1,40	9,40	-2,00	8,22	-3,18	7,62	-3,78	7,60	-3,80	7,30	-4,10	5,45	-5,95
zmiana OWO	%			-12,28		-17,54		-27,89		-33,16		-33,33		-35,96		-52,19
utlenialność	gO ₂ /m ³	7,00	5,80	-1,20	3,80	-3,20	6,00	-1,00	7,40	0,40	5,30	-2,10	3,40	-4,00	5,00	-2,40
zmiana utl.	%			-17,14		-45,71		-14,29		5,71		-28,38		-54,05		-32,43
Seria nr 6																
pH		7,47	7,02	-0,45	6,76	-0,71	6,60	-0,87	7,45	-0,02	6,85	-0,62	6,72	-0,75	6,68	-0,79
Barwa	gPt/m ³	15,10	4,20	-10,90	5,20	-9,90	4,30	-10,80	15,80	0,70	4,25	-10,85	5,10	-10,00	3,90	-11,20
zmiana Barwy	%			-72,19		-65,56		-71,52		4,64		-71,85		-66,23		-74,17
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m ³	2,30	2,00	-0,30	1,70	-0,60	1,50	-0,80	2,35	0,05	2,00	-0,35	1,70	-0,65	1,40	-0,95
Twardość	st tw/dm ³	14,60	14,60	0,00	14,00	-0,60	14,70	0,10	16,00	1,40	17,00	1,00	17,40	1,40	17,40	1,40
twardość st.	st tw/dm ³	8,16	9,00	0,84	9,24	1,08	10,50	2,34	9,42	1,26	11,40	1,98	12,64	3,22	13,48	4,06
Wapń	st tw/dm ³	10,40	10,40	0,00	10,20	-0,20	10,20	-0,20	11,60	1,20	12,40	0,80	12,80	1,20	12,80	1,20
Magnez	st tw/dm ³	4,20	4,20	0,00	3,80	-0,40	4,50	0,30	4,40	0,20	4,60	0,20	4,60	0,20	4,60	0,20
Ca/Mg		2,48	2,48		2,68		2,27		2,64		2,70		2,78		2,78	
Fe	gFe/m ³	0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,26	0,04	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22
OWO	gC/m ³															
utlenialność	gO ₂ /m ³	6,60	5,80	-0,80	4,60	-2,00	5,80	-0,80	7,80	1,20	5,50	-2,30	3,60	-4,20	5,30	-2,50
zmiana utl.	%			-12,12		-30,30		-12,12		18,18		-29,49		-53,85		-32,05
Seria nr 7																
pH		7,47	7,02	-0,45	6,76	-0,71	6,60	-0,87	7,45	-0,02	6,85	-0,62	6,72	-0,75	6,68	-0,79
Barwa	gPt/m ³	18,30	6,80	-11,50	4,70	-13,60	2,70	-15,60	14,50	-3,80	7,70	-10,60	3,30	-15,00	2,40	-15,90
zmiana Barwy	%			-62,84		-74,32		-85,25		-20,77		-57,92		-81,97		-86,89
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m ³	2,60	2,20	-0,40	1,80	-0,80	1,65	-0,95	2,60	0,00	2,10	-0,50	1,80	-0,80	1,60	-1,00
Twardość	st tw/dm ³	14,80	14,90	0,10	14,70	-0,10	15,00	0,20	17,20	2,40	17,30	0,10	16,60	-0,60	17,60	0,40
twardość st.	st tw/dm ³	7,52	8,74	1,22	9,66	2,14	10,38	2,86	9,92	2,40	11,42	1,50	11,56	1,64	13,12	3,20
Wapń	st tw/dm ³	10,20	10,40	0,20	10,30	0,10	10,40	0,20	13,00	2,80	13,00	0,00	12,60	-0,40	13,00	0,00
Magnez	st tw/dm ³	4,60	4,50	-0,10	4,40	-0,20	4,60	0,00	4,20	-0,40	4,30	0,10	4,00	-0,20	4,60	0,40
Ca/Mg		2,22	2,31	0,09	2,34	0,03	2,26	-0,06	3,10	0,88	3,02	-0,08	3,15	0,13	2,83	-0,32
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,40	0,08	-0,32	0,00	-0,40	0,00	-0,40	0,26	-0,14	0,00	-0,40	0,00	-0,40	0,00	-0,40
OWO	gC/m ³															
utlenialność	gO ₂ /m ³	5,80	3,80	-2,00	4,80	-1,00	5,40	-0,40	7,20	1,40	5,80	-1,40	3,40	-3,80	5,40	-1,80
zmiana utl.	%			-34,48		-17,24		-6,90		24,14		-19,44		-52,78		-25,00
Seria nr 8																
pH		7,71	7,38	-0,33	7,10	-0,61	6,85	-0,86	7,46	-0,25	7,26	-0,45	6,82	-0,89	6,66	-1,05
Barwa	gPt/m ³	15,60	5,80	-9,80	5,50	-10,10	5,40	-10,20	15,90	0,30	6,60	-9,00	5,10	-10,50	4,33	-11,27
zmiana Barwy	%			-62,82		-64,74		-65,38		1,92		-57,69		-67,31		-72,24
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m ³	2,30	2,05	-0,25	1,90	-0,40	1,30	-1,00	2,40	0,10	2,20	-0,20	2,00	-0,40	1,50	-0,90
Twardość	st tw/dm ³	14,42	14,27	-0,15	14,32	-0,10	14,36	-0,06	17,40	2,98	17,80	0,40	17,50	0,10	17,72	0,32
twardość st.	st tw/dm ³	7,98	8,53	0,55	9,00	1,02	10,72	2,74	10,68	2,70	11,64	0,96	11,90	1,22	13,52	2,84

c.d. Tabela 7		Woda surowa	30 mg/dm3	Zmiana Δ	60 mg/dm3	Zmiana Δ	100 mg/dm3	Zmiana Δ	woda surowa	Zmiana Δ	30 mg/dm3	Zmiana Δ	60 mg/dm3	Zmiana Δ	100 mg/dm3	Zmiana Δ
Wapń	st tw/dm3	9,92	9,92	0,00	9,92	0,00	9,86	-0,06	12,60	2,68	12,60	0,00	12,30	-0,30	12,40	-0,20
Magnez	st tw/dm3	4,50	4,35	-0,15	4,40	-0,10	4,50	0,00	4,80	0,30	5,20	0,40	5,20	0,40	5,32	0,52
Ca/Mg		2,20	2,28		2,25		2,19		2,63		2,42		2,37		2,33	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,12	0,00	-0,12	0,00	-0,12	0,00	-0,12	0,12	0,00	0,00	-0,12	0,00	-0,12	0,00	-0,12
OWO	gC/m3															
utlenialność	gO2/m3	7,40	5,50	-1,90	6,40	-1,00	5,50	-1,90	7,60	0,20	5,30	-2,30	3,70	-3,90	5,00	-2,60
zmiana utl.	%			-25,68		-13,51		-25,68		2,70		-30,26		-51,32		-34,21
Seria nr 9																
pH		7,54	7,01	-0,53	6,69	-0,85	6,37	-1,17	7,48	-0,06	7,07	-0,47	6,58	-0,96	6,40	-1,14
Barwa	gPt/m3	21,40	13,90	-7,50	11,25	-10,15	9,50	-11,90	22,70	1,30	12,80	-8,60	9,70	-11,70	8,95	-12,45
zmiana Barwy	%			-35,05		-47,43		-55,61		6,07		-40,19		-54,67		-58,18
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,30	2,08	-0,22	1,66	-0,64	1,44	-0,86	2,32	0,02	2,12	-0,20	1,68	-0,64	1,44	-0,88
Twardość	st tw/dm3	13,34	12,82	-0,52	12,44	-0,90	12,92	-0,42	15,00	1,66	15,20	0,20	15,50	0,50	15,48	0,48
twardość st.	st tw/dm3	6,90	7,00	0,10	7,79	0,89	8,89	1,99	8,50	1,60	9,26	0,76	10,80	2,29	11,45	2,94
Wapń	st tw/dm3	9,20	9,16	-0,04	8,76	-0,44	9,14	-0,06	11,40	2,20	11,60	0,20	11,40	0,00	11,80	0,40
Magnez	st tw/dm3	4,14	3,66	-0,48	3,68	-0,46	3,78	-0,36	3,60	-0,54	3,60	0,00	4,10	0,50	3,68	0,08
Ca/Mg		2,22	2,50		2,38		2,42		3,17		3,22		2,78		3,21	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,18	0,02	-0,16	0,00	-0,18	0,00	-0,18	0,11	-0,07	0,00	-0,18	0,00	-0,18	0,00	-0,18
OWO	gC/m3															
utlenialność	gO2/m3	7,60	5,40	-2,20	6,60	-1,00	6,60	-1,00	8,20	0,60	5,80	-2,40	6,00	-2,20	5,80	-2,40
zmiana utl.	%			-28,95		-13,16		-13,16		7,89		-29,27		-26,83		-29,27
Seria nr 10																
pH		7,57	7,15	-0,42	6,85	-0,72	6,76	-0,81	7,45	-0,12	7,11	-0,46	6,82	-0,75	6,56	-1,01
Barwa	gPt/m3	15,10	4,20	-10,90	5,20	-9,90	4,30	-10,80	15,80	0,70	4,25	-10,85	5,10	-10,00	3,90	-11,20
zmiana Barwy	%			-72,19		-65,56		-71,52		4,64		-71,85		-66,23		-74,17
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,45	2,10	-0,35	2,00	-0,45	1,70	-0,75	2,48	0,03	2,25	-0,23	1,96	-0,52	1,60	-0,88
Twardość	st tw/dm3	16,74	16,10	-0,64	15,51	-1,23	15,83	-0,91	19,30	2,56	18,46	-0,84	17,90	-1,40	18,24	-1,06
twardość st.	st tw/dm3	9,88	10,22	0,34	9,91	0,03	11,07	1,19	12,36	2,48	12,16	-0,20	12,41	0,06	13,76	1,40
Wapń	st tw/dm3	10,90	10,90	0,00	10,01	-0,89	10,16	-0,74	13,80	2,90	12,96	-0,84	13,00	-0,80	13,20	-0,60
Magnez	st tw/dm3	5,84	5,20	-0,64	5,50	-0,34	5,67	-0,17	5,00	-0,84	5,50	0,50	4,90	-0,10	5,04	0,04
Ca/Mg		1,87	2,10		1,82		1,79		2,76		2,36		2,65		2,62	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,00	-0,14	0,17	0,03	0,04	-0,10	0,00	-0,14	0,00	-0,14
OWO	gC/m3	8,17	6,85	-1,32	6,90	-1,27	7,36	-0,81	7,30	-0,87	5,33	-2,84	4,65	-3,52	5,64	-2,53
zmiana OWO	%			-16,16		-15,54		-9,91		-10,65		-34,76		-43,08		-30,97
utlenialność	gO2/m3	8,60	5,60	-3,00	8,00	-0,60	6,40	-2,20	9,60	1,00	6,80	-2,80	7,80	-1,80	7,20	-2,40
zmiana utl.	%			-34,88		-6,98		-25,58		11,63		-29,17		-18,75		-25,00
Seria nr 11																
pH																
Barwa	gPt/m3															
zmiana Barwy	%															
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	10,00	0,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00

c.d. Tabela 7		Woda surowa	30 mg/dm ³	Zmiana Δ	60 mg/dm ³	Zmiana Δ	100 mg/dm ³	Zmiana Δ	woda surowa	Zmiana Δ	30 mg/dm ³	Zmiana Δ	60 mg/dm ³	Zmiana Δ	100 mg/dm ³	Zmiana Δ
Zasadowość	val/m ³	2,20	1,80	-0,40	1,80	-0,40	1,50	-0,70	2,30	0,10	1,90	-0,40	1,80	-0,50	1,40	-0,90
Twardość	st tw/dm ³	15,00	15,00	0,00	14,70	-0,30	14,70	-0,30	17,00	2,00	17,60	0,60	17,00	0,00	17,60	0,60
twardość st.	st tw/dm ³	8,84	9,96	1,12	9,66	0,82	10,50	1,66	10,56	1,72	12,28	1,72	11,96	1,40	13,68	3,12
Wapń	st tw/dm ³	10,20	10,20	0,00	10,40	0,20	10,40	0,20	12,60	2,40	12,80	0,20	12,60	0,00	12,80	0,20
Magnez	st tw/dm ³	4,80	4,80	0,00	4,30	-0,50	4,30	-0,50	4,40	-0,40	4,80	0,40	4,40	0,00	4,80	0,40
Ca/Mg		2,13	2,13		2,42		2,42		2,86		2,67		2,86		2,67	
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,18	0,00	-0,18	0,00	-0,18	0,00	-0,18	0,28	0,10	0,00	-0,18	0,00	-0,18	0,00	-0,18
OWO	gC/m ³															
utleniałość	gO ₂ /m ³	6,80	5,80	-1,00	4,20	-2,60	3,80	-3,00								
zmiana utl.	%			-14,71		-38,24		-44,12								

Tabela 8.

Wpływ gradientu prędkości szybkiego mieszania i dawkowania obojętnych soli wapnia na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń w wyniku koagulacji siarczanem glinu wody z Odry.

Parametr	Jednostka	Woda surowa	Próba 1		Próba 2		Próba 3		Próba 4		Próba 5		Próba 6	
			58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ	58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ
Seria nr 1			Koagulacja bez dawkowania soli wapnia						Koagulacja z dawkowaniem soli wapnia					
pH		7,92	6,75	-1,17			6,72	-1,20	6,90	-1,02			6,78	-1,14
Barwa	gPt/m3	19,00	4,00	-15,00			4,50	-14,50	4,00	-15,00			4,37	-14,63
zmiana Barwy	%			-78,95				-76,32		-78,95				-77,00
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00			3,00	-7,00	3,00	-7,00			3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,30	1,40	-0,90			1,40	-0,90	1,40	-0,90			1,40	-0,90
Twardość	st tw/dm3	14,40	14,40	0,00			14,40	0,00	16,50	2,10			15,40	1,00
twardość stała	st tw/dm3	7,96	10,48	2,52			10,48	2,52	12,58	4,62			11,48	3,52
Wapń	st tw/dm3	10,00	9,80	-0,20			10,00	0,00	11,50	1,50			11,00	1,00
Magnez	st tw/dm3	4,40	4,60	0,20			4,40	0,00	5,00	0,60			4,40	0,00
Ca/Mg		2,27	2,13				2,27		2,30				2,50	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,22	0,00	-0,22			0,00	-0,22	0,00	-0,22			0,00	-0,22
OWO	gC/m3	6,63	4,81	-1,82			4,94	-1,69	5,04	-1,59			4,95	-1,68
zmiana OWO	%			-27,45				-25,49		-23,98				-25,34
utleniałość	gO2/m3	7,20	4,40	-2,80			5,20	-2,00	4,80	-2,40			4,40	-2,80
zmiana utl.	%			-38,89				-27,78		-33,33				-38,89
Seria nr 2														
pH		7,65	6,63	-1,02			6,60	-1,05	6,58	-1,07			6,61	-1,04
Barwa	gPt/m3	16,30	4,80	-11,50			6,30	-10,00	4,60	-11,70			5,20	-11,10
zmiana Barwy	%			-70,55				-61,35		-71,78				-68,10
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00			3,00	-7,00	3,00	-7,00			3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,40	1,40	-1,00			1,40	-1,00	1,40	-1,00			1,80	-0,60
Twardość	st tw/dm3	15,40	15,80	0,40			15,20	-0,20	16,20	0,80			17,40	2,00
twardość stała	st tw/dm3	8,68	11,88	3,20			11,28	2,60	12,28	3,60			12,36	3,68
Wapń	st tw/dm3	10,20	10,80	0,60			10,20	0,00	11,60	1,40			11,80	1,60
Magnez	st tw/dm3	5,20	5,00	-0,20			5,00	-0,20	4,60	-0,60			5,60	0,40
Ca/Mg		1,96	2,16				2,04		2,52				2,11	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,19	0,00	-0,19			0,12	-0,07	0,18	-0,02			0,04	-0,16
OWO	gC/m3	6,59	4,78	-1,81			4,88	-1,71	4,97	-1,62			4,83	-1,76
zmiana OWO	%			-27,47				-25,95		-24,58				-26,71
utleniałość	gO2/m3	6,20	4,60	-1,60			4,60	-1,60	5,40	-0,80			5,20	-1,00
zmiana utl.	%			-25,81				-25,81		-12,90				-16,13
Seria nr 3														
pH		7,95	6,65	-1,30	6,65	-1,30	6,65	-1,30	6,63	-1,32	6,62	-1,33	6,70	-1,25
Barwa	gPt/m3	19,50	3,80	-15,70	3,90	-15,60	4,20	-15,30	3,80	-15,70	4,00	-15,50	4,50	-15,00
zmiana Barwy	%			-80,51		-80,00		-78,46		-80,51		-79,49		-76,92
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,40	1,50	-0,90	1,50	-0,90	1,50	-0,90	1,50	-0,90	1,50	-0,90	1,50	-0,90
Twardość	st tw/dm3	14,00	14,20	0,20	14,00	0,00	14,10	0,10	15,70	1,70	15,80	1,80	15,50	1,50

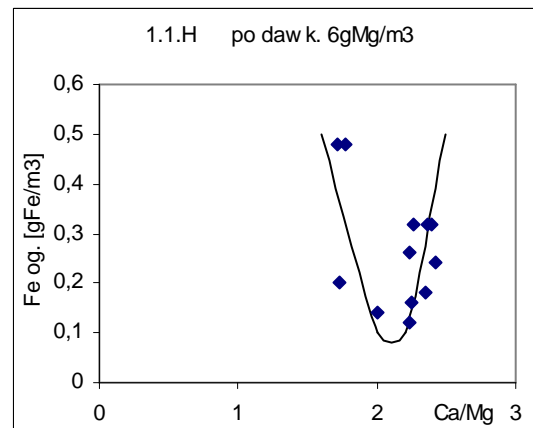
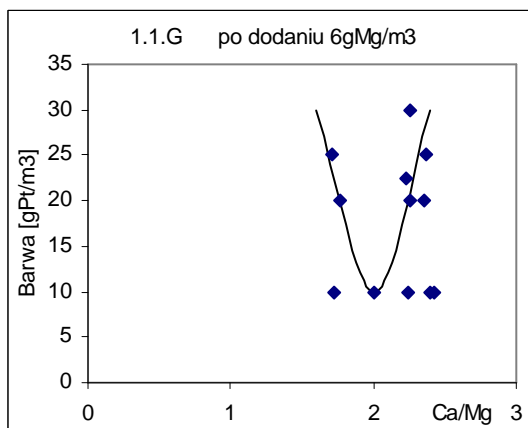
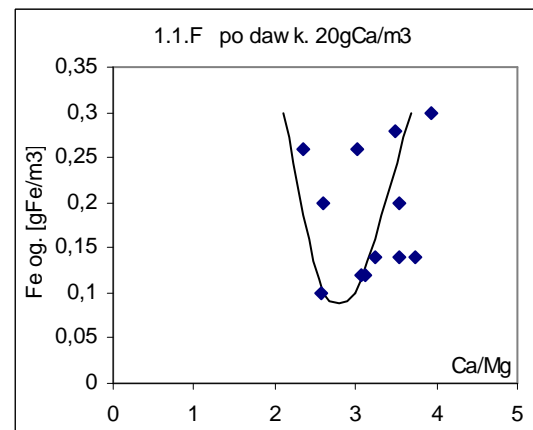
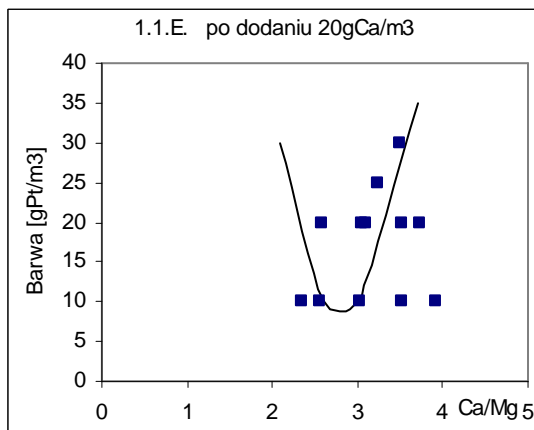
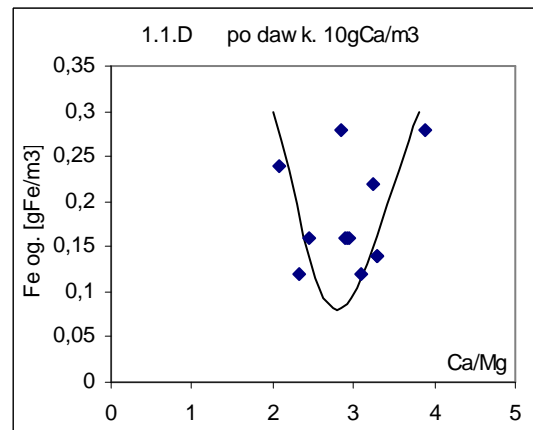
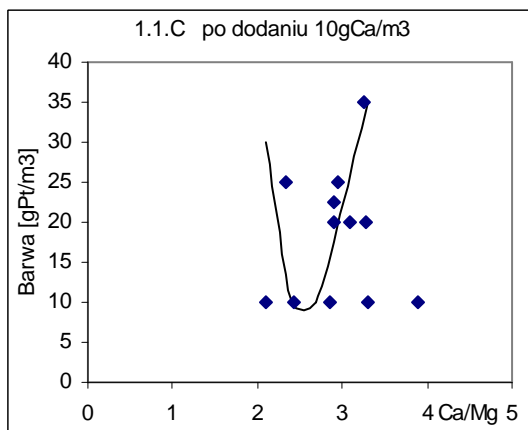
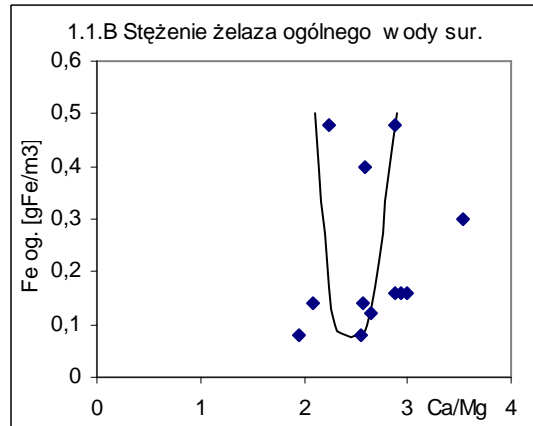
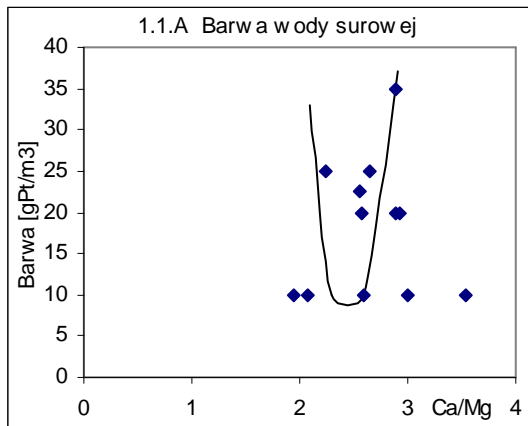
c.d. Tabeli 8	jednostka	surowa	58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ	58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ
twardość stała	st tw/dm3	7,28	10,00	2,72	9,80	2,52	9,90	2,62	11,50	4,22	11,60	4,32	11,30	4,02
Wapń	st tw/dm3	9,80	9,80	0,00	9,60	-0,20	9,80	0,00	11,20	1,40	11,20	1,40	11,10	1,30
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,40	0,20	4,40	0,20	4,30	0,10	4,50	0,30	4,60	0,40	4,40	0,20
Ca/Mg		2,33	2,23		2,18		2,28		2,49		2,43		2,52	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,29	0,00	-0,29	0,00	-0,29	0,00	-0,29	0,00	-0,29	0,13	-0,16	0,00	-0,29
OWO	gC/m3	7,85	4,28	-3,57	4,62	-3,23	4,63	-3,22	4,69	-3,16	5,12	-2,73	4,32	-3,53
zmiana OWO	%			-45,48		-41,15		-41,02		-40,25		-34,78		-44,97
utlenialność	gO2/m3	7,60	6,80	-0,80	5,00	-2,60	6,20	-1,40	5,00	-2,60	6,60	-1,00	6,00	-1,60
zmiana utl.	%			-10,53		-34,21		-18,42		-34,21		-13,16		-21,05
Seria nr 4														
pH		7,91	6,65	-1,26	6,63	-1,28	6,62	-1,29	6,63	-1,28	6,62	-1,29	6,70	-1,21
Barwa	gPt/m3	21,90	5,40	-16,50	5,00	-16,90	4,10	-17,80	5,20	-16,70	5,20	-16,70	4,00	-17,90
zmiana Barwy	%			-75,34		-77,17		-81,28		-76,26		-76,26		-81,74
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,20	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80
Twardość	st tw/dm3	15,60	15,90	0,30	15,60	0,00	15,50	-0,10	17,10	1,50	16,80	1,20	16,60	1,00
twardość stała	st tw/dm3	9,44	11,98	2,54	11,68	2,24	11,58	2,14	13,18	3,74	12,88	3,44	12,68	3,24
Wapń	st tw/dm3	10,20	10,30	0,10	10,40	0,20	10,40	0,20	12,10	1,90	11,80	1,60	11,80	1,60
Magnez	st tw/dm3	5,40	5,60	0,20	5,20	-0,20	5,10	-0,30	5,00	-0,40	5,00	-0,40	4,80	-0,60
Ca/Mg		1,89	1,84		2,00		2,04		2,42		2,36		2,46	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28
OWO	gC/m3	6,68	4,94	-1,74	5,52	-1,16	6,59	-0,09	5,58	-1,10	6,37	-0,31	6,57	-0,11
zmiana OWO	%			-26,05		-17,37		-1,35		-16,47		-4,64		-1,65
utlenialność	gO2/m3	7,70	6,90	-0,80	5,10	-2,60	6,30	-1,40	5,10	-2,60	6,30	-1,40	6,10	-1,60
zmiana utl.	%			-10,39		-33,77		-18,18		-33,77		-18,18		-20,78
Seria nr 5														
pH		7,86	6,75	-1,11	6,78	-1,08	6,80	-1,06	6,77	-1,09	6,80	-1,06	6,77	-1,09
Barwa	gPt/m3	17,30	3,18	-14,12	3,29	-14,01	3,47	-13,83	3,80	-13,50	3,04	-14,26	3,86	-13,44
zmiana Barwy	%			-81,62		-80,98		-79,94		-78,03		-82,43		-77,69
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,20	1,50	-0,70	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80
Twardość	st tw/dm3	13,20	13,00	-0,20	13,40	0,20	12,80	-0,40	14,20	1,00	14,60	1,40	14,00	0,80
twardość stała	st tw/dm3	7,04	8,80	1,76	9,48	2,44	8,88	1,84	10,28	3,24	10,68	3,64	10,08	3,04
Wapń	st tw/dm3	9,20	9,00	-0,20	9,40	0,20	9,00	-0,20	10,40	1,20	10,60	1,40	10,40	1,20
Magnez	st tw/dm3	4,00	4,00	0,00	4,00	0,00	3,80	-0,20	3,80	-0,20	4,00	0,00	3,60	-0,40
Ca/Mg		2,30	2,25		2,35		2,37		2,74		2,65		2,89	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28	0,00	-0,28
OWO	gC/m3	6,70	5,81	-0,89	5,86	-0,84	4,88	-1,82	5,81	-0,89	5,55	-1,15	5,41	-1,29
zmiana OWO	%			-13,28		-12,54		-27,16		-13,28		-17,16		-19,25
utlenialność	gO2/m3	7,10	5,10	-2,00	5,30	-1,80	4,70	-2,40	4,90	-2,20	4,30	-2,80	4,30	-2,80
zmiana utl.	%			-28,17		-25,35		-33,80		-30,99		-39,44		-39,44
Seria nr 6														
PH		7,98	6,73	-1,25	6,75	-1,23	6,84	-1,14	6,77	-1,21	6,78	-1,20	6,84	-1,14
Barwa	gPt/m3	19,30	3,40	-15,90	3,35	-15,95	3,40	-15,90	3,55	-15,75	4,30	-15,00	3,75	-15,55
zmiana Barwy	%			-82,38		-82,64		-82,38		-81,61		-77,72		-80,57

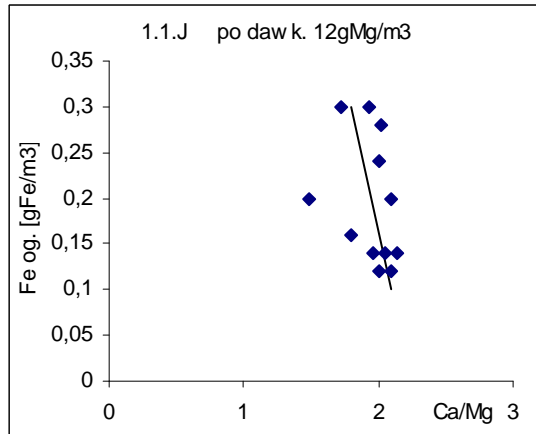
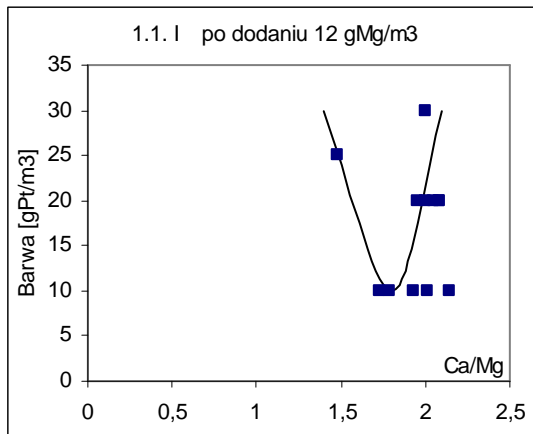
c.d. Tabeli 8	jednostka	Woda surowa	58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ	58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ
Mętność	NTU	15,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00	3,00	-12,00
Zasadowość	val/m3	2,20	1,30	-0,90	1,35	-0,85	1,35	-0,85	1,40	-0,80	1,40	-0,80	1,40	-0,80
Twardość	st tw/dm3	14,20	14,10	-0,10	14,60	0,40	14,20	0,00	15,20	1,00	15,50	1,30	16,00	1,80
twardość stała	st tw/dm3	8,04	10,46	2,42	10,82	2,78	10,42	2,38	11,28	3,24	11,58	3,54	12,08	4,04
Wapń	st tw/dm3	9,20	9,20	0,00	9,60	0,40	9,20	0,00	11,00	1,80	11,00	1,80	11,00	1,80
Magnez	st tw/dm3	5,00	4,90	-0,10	5,00	0,00	5,00	0,00	4,20	-0,80	4,50	-0,50	5,00	0,00
Ca/Mg		1,84	1,88		1,92		1,84		2,62		2,44		2,20	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,20	0,00	-0,20	0,00	-0,20	0,00	-0,20	0,00	-0,20	0,00	-0,20	0,00	-0,20
OWO	gC/m3	7,425	5,672	-1,75	6,725	-0,70	6,420	-1,01	6,649	-0,78	6,487	-0,94	4,700	-2,73
Zmiana OWO	%			-23,61		-9,43		-13,54		-10,45		-12,63		-36,70
Utlenialność	gO2/m3	7,00	4,30	-2,70	4,20	-2,80	4,70	-2,30	4,60	-2,40	4,30	-2,70	4,20	-2,80
zmiana utl.	%			-38,57		-40,00		-32,86		-34,29		-38,57		-40,00
Seria nr 7														
pH		7,95	6,93	-1,02	6,96	-0,99	7,03	-0,92	6,97	-0,98	7,05	-0,90	7,03	-0,92
Barwa	gPt/m3	22,15	5,65	-16,50	5,70	-16,45	5,95	-16,20	6,60	-15,55	4,45	-17,70	4,41	-17,74
zmiana Barwy	%			-74,49		-74,27		-73,14		-70,20		-79,91		-80,09
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	0,00	-10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,30	1,50	-0,80	1,50	-0,80	1,50	-0,80	1,60	-0,70	1,50	-0,80	1,40	-0,90
Twardość	st tw/dm3	14,00	14,40	0,40	14,30	0,30	14,60	0,60	16,30	2,30	16,00	2,00	15,90	1,90
twardość stała	st tw/dm3	7,56	10,20	2,64	10,10	2,54	10,40	2,84	11,82	4,26	11,80	4,24	11,98	4,42
Wapń	st tw/dm3	9,80	10,00	0,20	9,80	0,00	10,20	0,40	11,80	2,00	11,60	1,80	11,20	1,40
Magnez	st tw/dm3	4,20	4,40	0,20	4,50	0,30	4,40	0,20	4,50	0,30	4,40	0,20	4,70	0,50
Ca/Mg		2,33	2,27		2,18		2,32		2,62		2,64		2,38	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22
OWO	gC/m3	8,175	5,894	-2,28	5,401	-2,77	5,662	-2,51	5,692	-2,48	5,592	-2,58	5,640	-2,54
zmiana OWO	%			-27,90		-33,93		-30,74		-30,37		-31,60		-31,01
utlenialność	gO2/m3	6,40	4,40	-2,00	4,90	-1,50	5,10	-1,30	4,10	-2,30	4,40	-2,00	4,20	-2,20
zmiana utl.	%			-31,25		-23,44		-20,31		-35,94		-31,25		-34,38
Seria nr 8														
pH		7,93	7,02	-0,91	7,10	-0,83	7,13	-0,80	7,11	-0,82	7,16	-0,77	7,26	-0,67
Barwa	gPt/m3	22,00	5,89	-16,11	5,83	-16,17	5,57	-16,43	5,55	-16,45	5,63	-16,37	5,64	-16,36
zmiana Barwy	%			-73,23		-73,50		-74,68		-74,77		-74,41		-74,36
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,00	-1,00	1,15	-0,85	1,20	-0,80	1,20	-0,80	1,20	-0,80	1,20	-0,80
Twardość	st tw/dm3	12,40	12,00	-0,40	12,50	0,10	11,60	-0,80	13,50	1,10	13,60	1,20	13,60	1,20
twardość stała	st tw/dm3	6,80	9,20	2,40	9,28	2,48	8,24	1,44	10,14	3,34	10,24	3,44	10,24	3,44
Wapń	st tw/dm3	8,80	8,40	-0,40	8,60	-0,20	8,40	-0,40	10,10	1,30	10,00	1,20	10,10	1,30
Magnez	st tw/dm3	3,60	3,60	0,00	3,90	0,30	3,20	-0,40	3,40	-0,20	3,60	0,00	3,50	-0,10
Ca/Mg		2,44	2,33		2,21		2,63		2,97		2,78		2,89	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16
OWO	gC/m3	6,593	5,837	-0,76	4,683	-1,91	4,463	-2,13	4,856	-1,74	5,551	-1,04	4,967	-1,63
zmiana OWO	%			-11,47		-28,97		-32,31		-26,35		-15,80		-24,66
utlenialność	gO2/m3	7,40	4,60	-2,80	4,00	-3,40	3,90	-3,50	4,20	-3,20	4,40	-3,00	3,45	-3,95
zmiana utl.	%			-37,84		-45,95		-47,30		-43,24		-40,54		-53,38

c.d. Tabeli 8	jednostka	Woda surowa	58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ	58s ⁻¹	Δ	165s ⁻¹	Δ	465s ⁻¹	Δ
Seria nr 9														
pH		7,57	6,42	-1,15	6,41	-1,16	6,43	-1,14	6,38	-1,19	6,41	-1,16	6,50	-1,07
Barwa	gPt/m3	22,89	5,08	-17,81	4,79	-18,10	5,28	-17,61	5,55	-17,34	5,49	-17,40	6,10	-16,79
zmiana Barwy	%			-77,81		-79,07		-76,93		-75,75		-76,02		-73,35
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,20	-0,80	1,20	-0,80	1,20	-0,80	1,20	-0,80	1,30	-0,70	1,20	-0,80
Twardość	st tw/dm3	11,80	12,00	0,20	12,00	0,20	11,80	0,00	13,80	2,00	13,40	1,60	13,60	1,80
twardość stała	st tw/dm3	6,20	8,64	2,44	8,64	2,44	8,44	2,24	10,44	4,24	9,76	3,56	10,24	4,04
Wapń	st tw/dm3	8,40	8,40	0,00	8,40	0,00	8,40	0,00	10,40	2,00	10,00	1,60	10,00	1,60
Magnez	st tw/dm3	3,40	3,60	0,20	3,60	0,20	3,40	0,00	3,40	0,00	3,40	0,00	3,60	0,20
Ca/Mg		2,47	2,33		2,33		2,47		3,06		2,94		2,78	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22	0,00	-0,22
OWO	gC/m3	6,92	5,10	-1,82	4,67	-2,25	4,86	-2,06	5,47	-1,45	5,26	-1,66	4,82	-2,10
zmiana OWO	%			-26,27		-32,56		-29,77		-20,93		-23,98		-30,37
utlenialność	gO2/m3	7,60	3,70	-3,90	3,90	-3,70	3,90	-3,70	3,80	-3,80	4,20	-3,40	3,60	-4,00
zmiana utl.	%			-51,32		-48,68		-48,68		-50,00		-44,74		-52,63
Seria nr 10														
pH		7,83	6,48	-1,35	6,53	-1,30	6,57	-1,26	6,51	-1,32	6,50	-1,33	6,60	-1,23
Barwa	gPt/m3	16,06	4,00	-12,06	4,31	-11,75	5,38	-10,68	6,47	-9,59	5,12	-10,94	4,61	-11,45
zmiana Barwy	%			-75,09		-73,16		-66,50		-59,71		-68,12		-71,30
Mętność	NTU	10,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00	3,00	-7,00
Zasadowość	val/m3	2,00	1,20	-0,80	1,20	-0,80	1,10	-0,90	1,20	-0,80	1,10	-0,90	1,20	-0,80
Twardość	st tw/dm3	11,80	11,70	-0,10	11,80	0,00	11,80	0,00	13,20	1,40	13,20	1,40	13,00	1,20
twardość stała	st tw/dm3	6,20	8,34	2,14	8,44	2,24	8,72	2,52	9,84	3,64	10,12	3,92	9,64	3,44
Wapń	st tw/dm3	8,40	8,30	-0,10	8,20	-0,20	8,60	0,20	9,80	1,40	9,80	1,40	9,80	1,40
Magnez	st tw/dm3	3,40	3,40	0,00	3,60	0,20	3,20	-0,20	3,40	0,00	3,40	0,00	3,20	-0,20
Ca/Mg		2,47	2,44		2,28		2,69		2,88		2,88		3,06	
Żelazo ogólne	gFe/m3	0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16	0,00	-0,16
utlenialność	gO2/m3	6,50	3,00	-3,50	4,00	-2,50	4,40	-2,10	4,20	-2,30	3,90	-2,60	3,70	-2,80
zmiana utl.	%			-53,85		-38,46		-32,31		-35,38		-40,00		-43,08

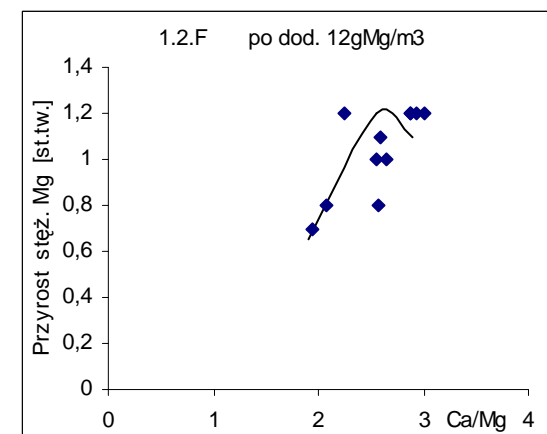
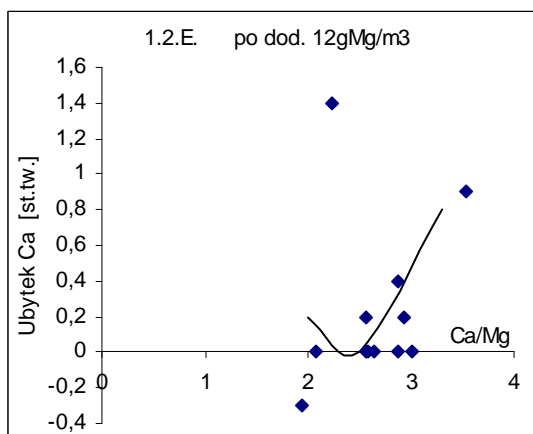
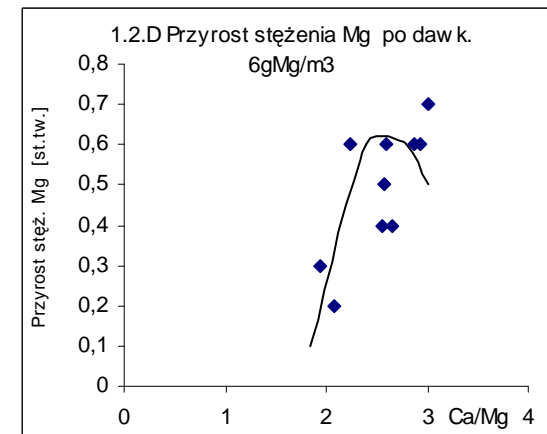
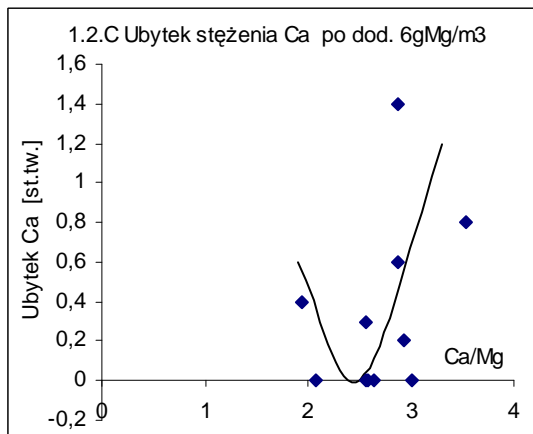
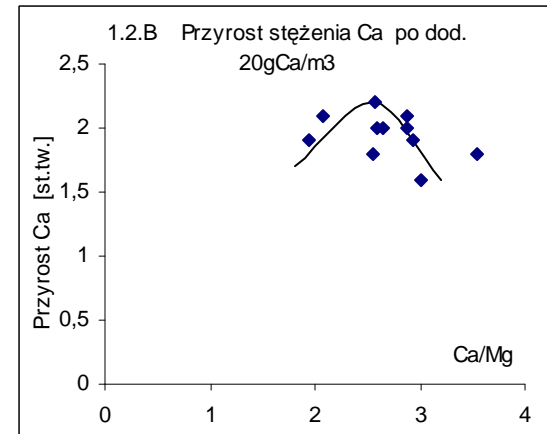
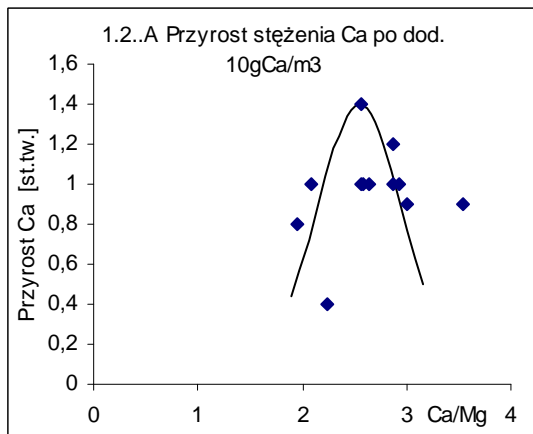
VII. Załącznik nr 2. Opracowanie graficzne wyników badań.

1. Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na równowagę wapniowo - magnezową ZHO oraz destabilizację zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji siarczanem glinu wód Odry

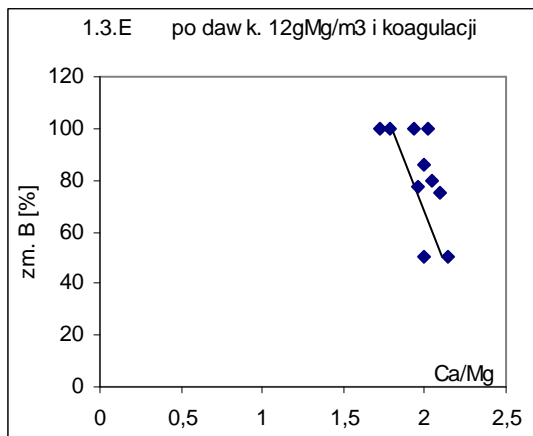
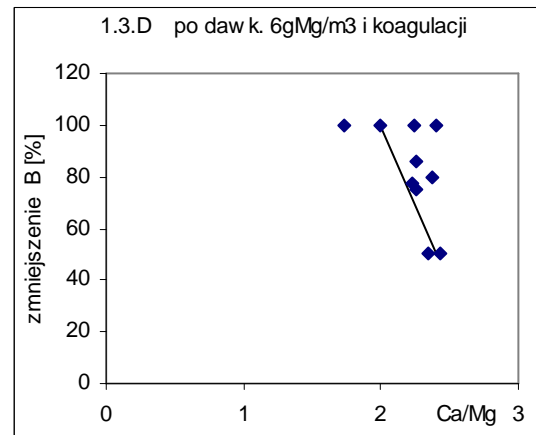
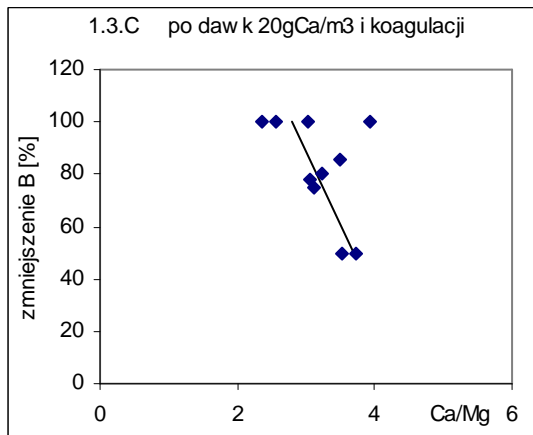
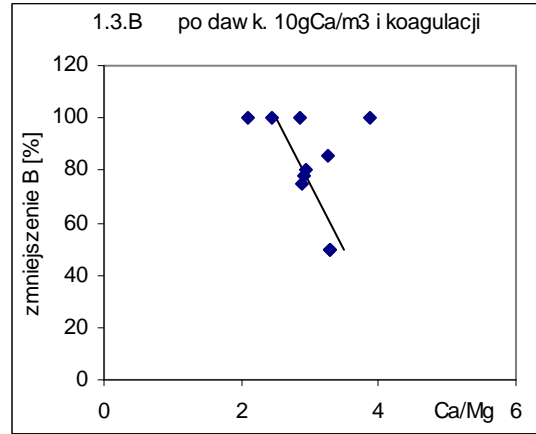
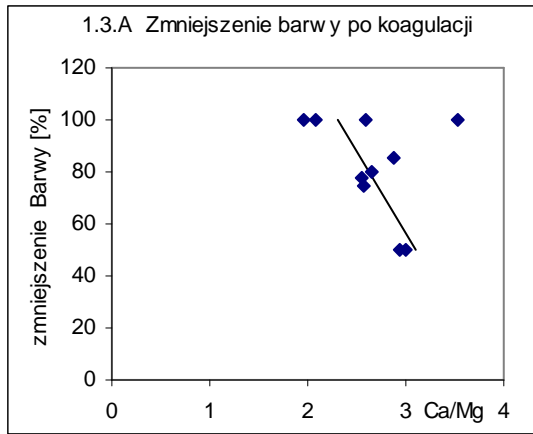




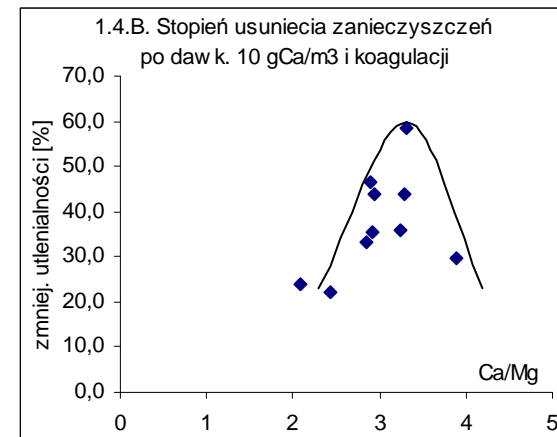
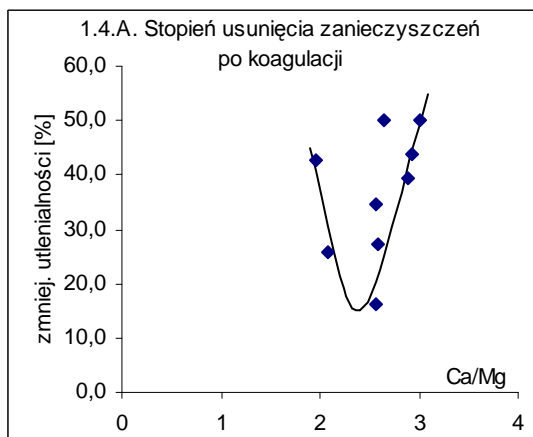
Rys 1.1 (A-J) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na intensywności barwy oraz stężenie żelaza ogólnego wód Odry w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

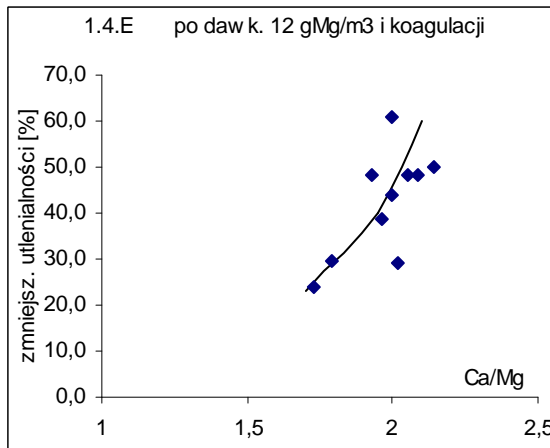
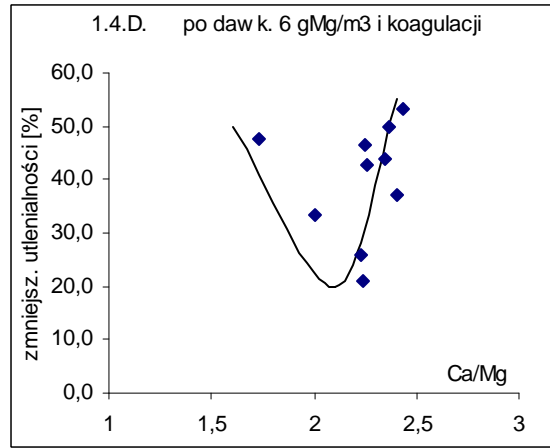
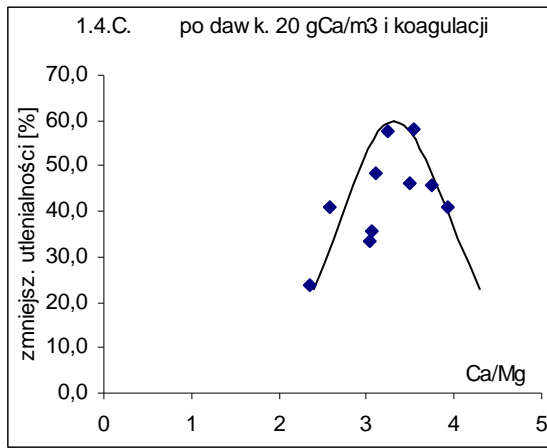


Rys 1.2 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na zmiany stężenia wapnia i magnezu wód Odry w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

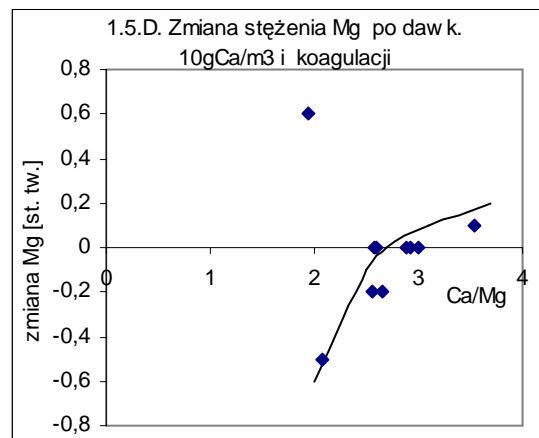
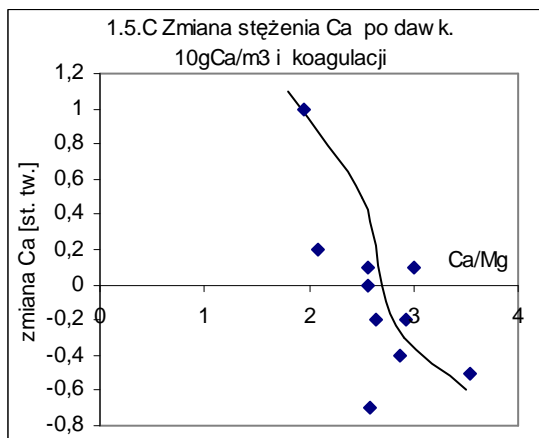
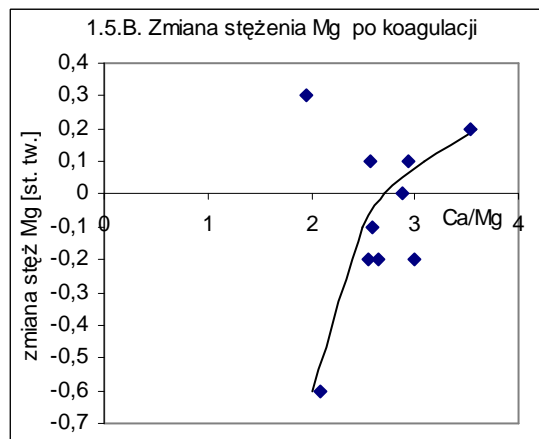
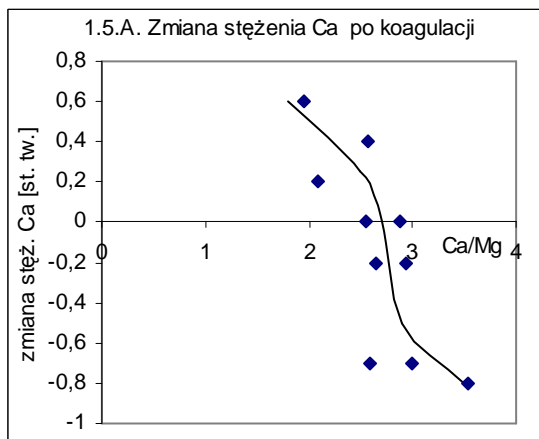


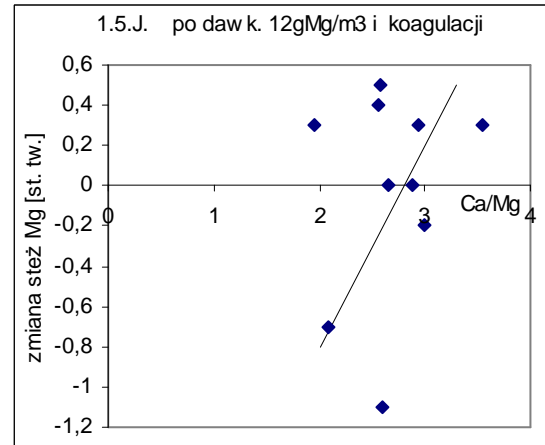
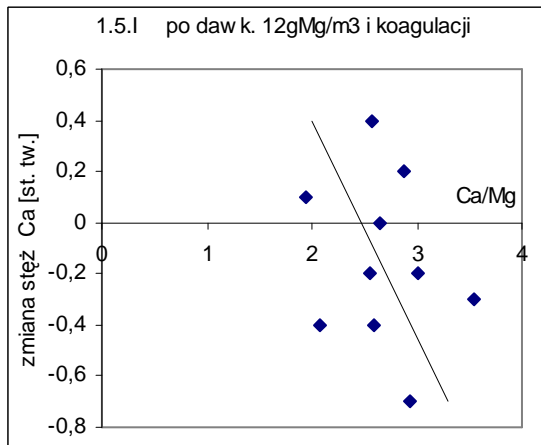
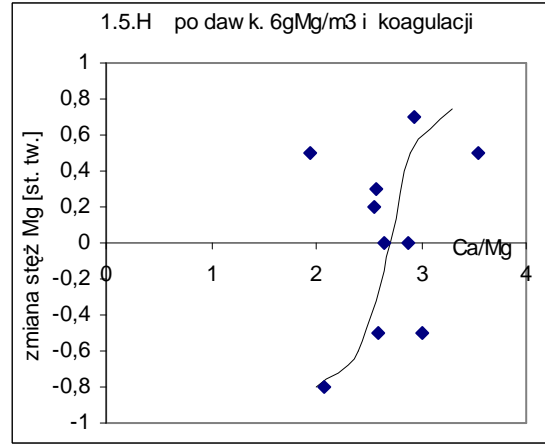
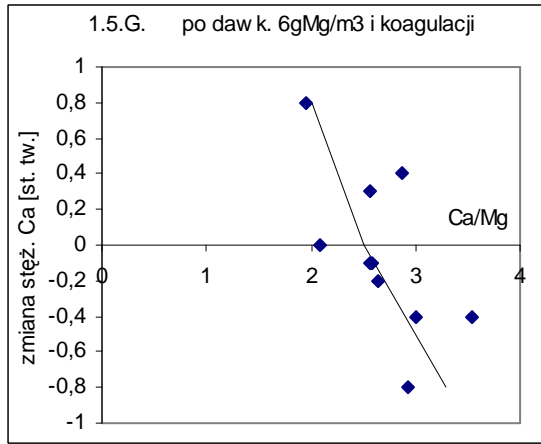
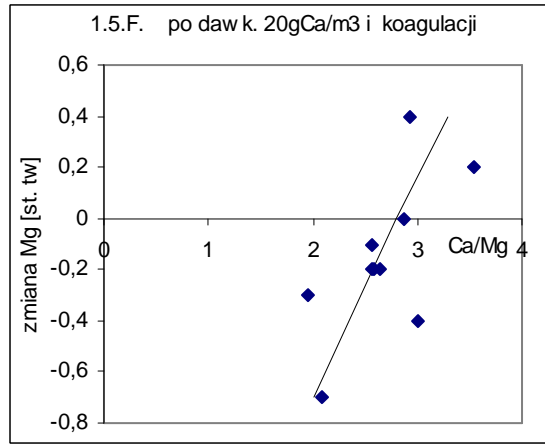
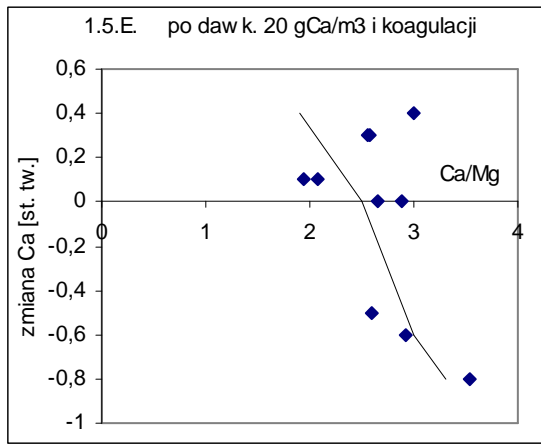
Rys 1.3 (A-E) Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na zmiany intensywności barwy wód Odry po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



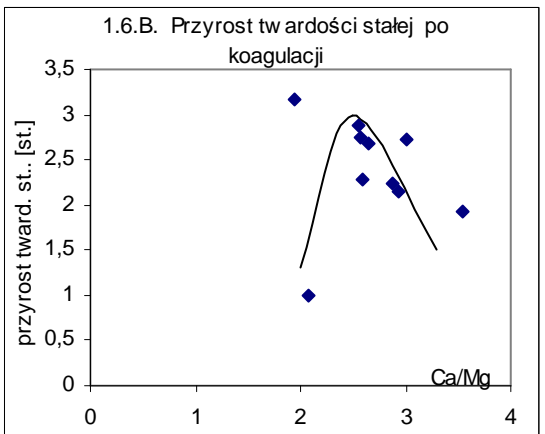
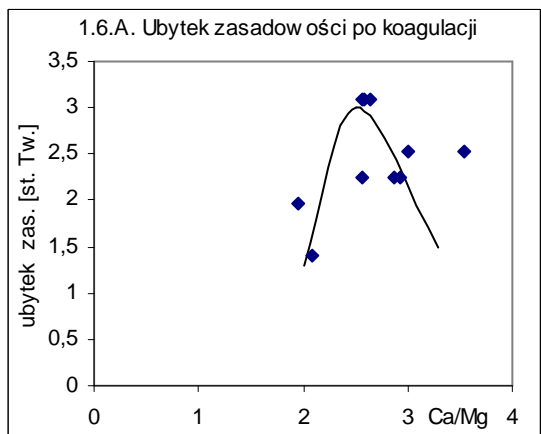


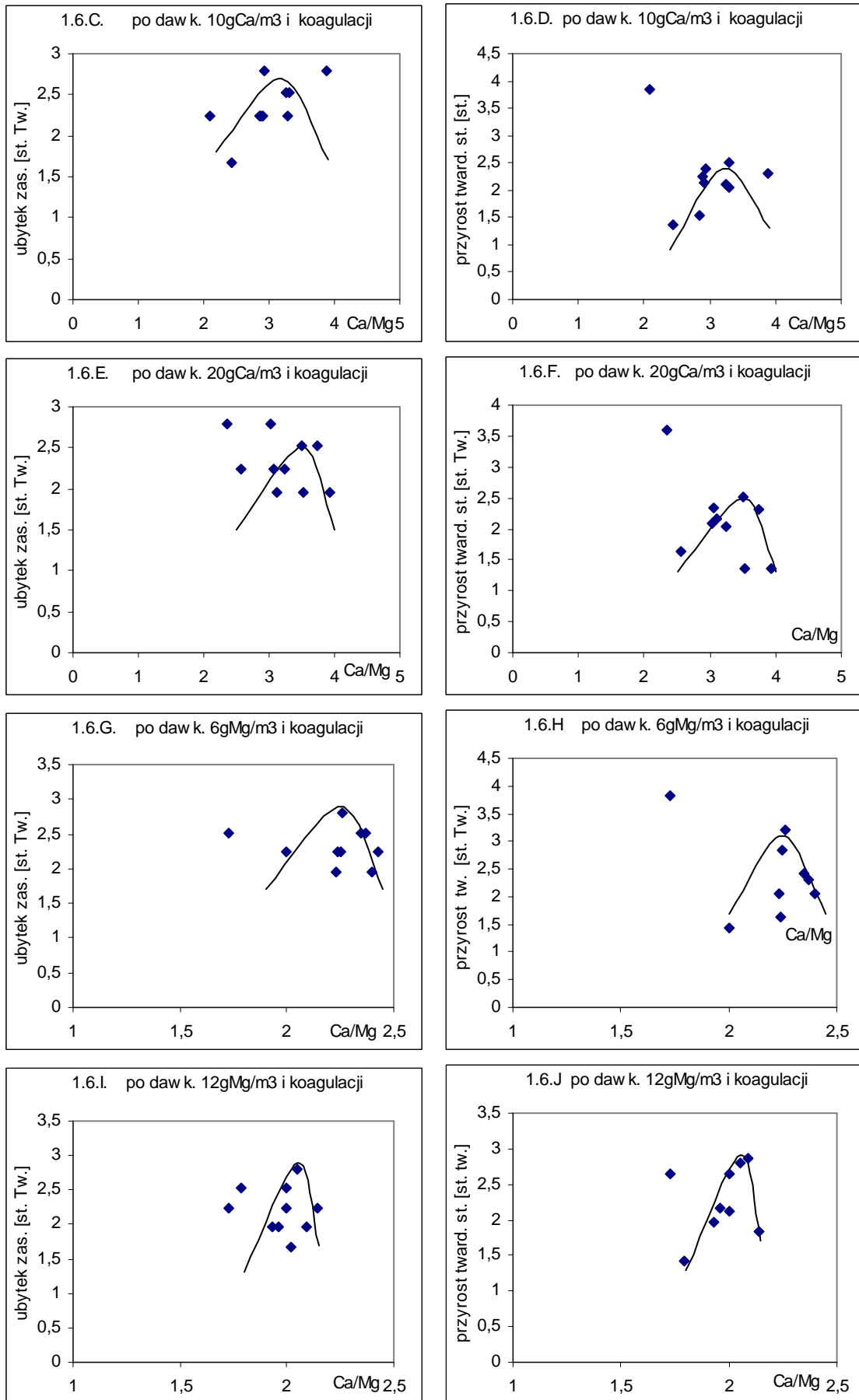
Rys 1.4.(A-E) Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na wynik koagulacji siarczanem glinu wód Odry w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.





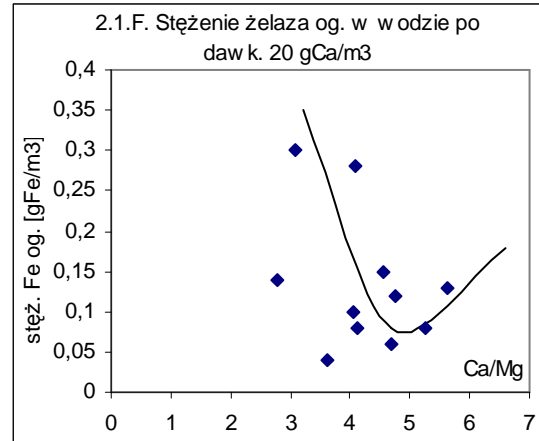
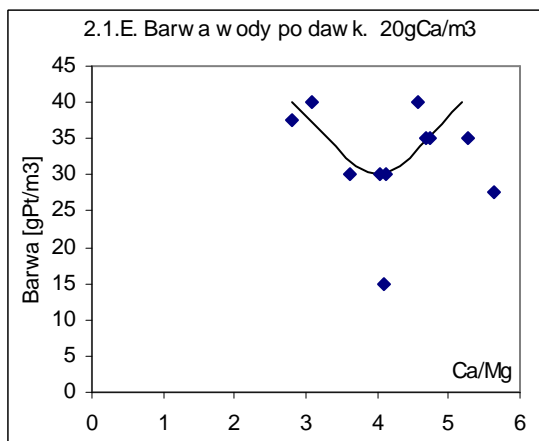
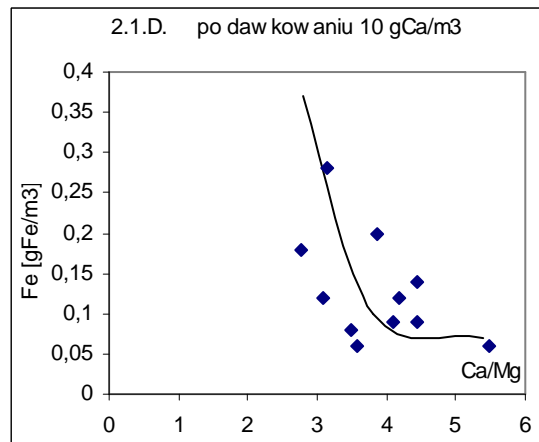
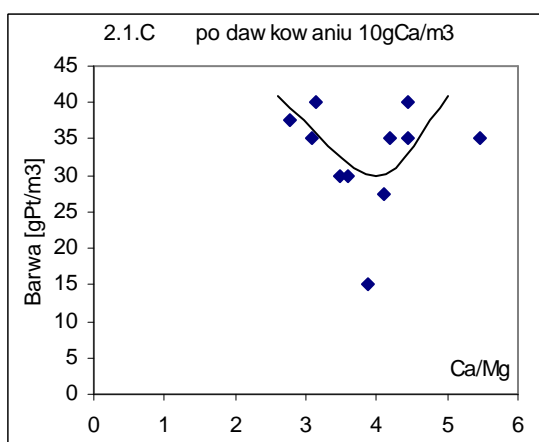
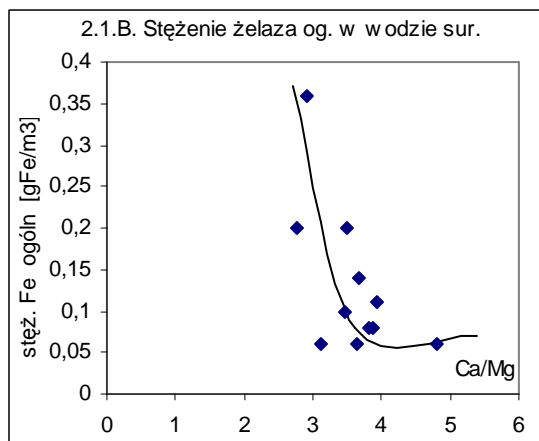
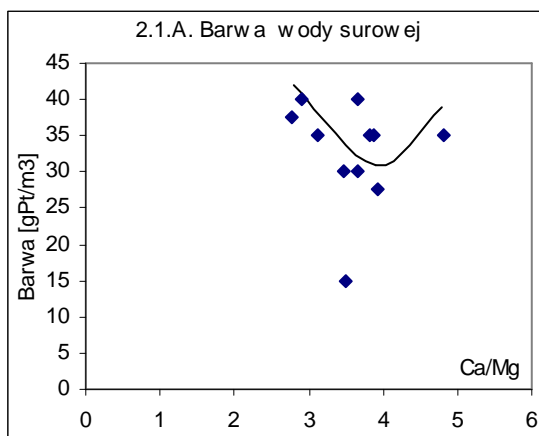
Rys 1.5 (A-J) Zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu w wodach Odry po koagulacji siarczanem glinu oraz po uprzednim dawkowaniu soli wapnia lub magnezu i koagulacji w funkcji Ca/Mg.

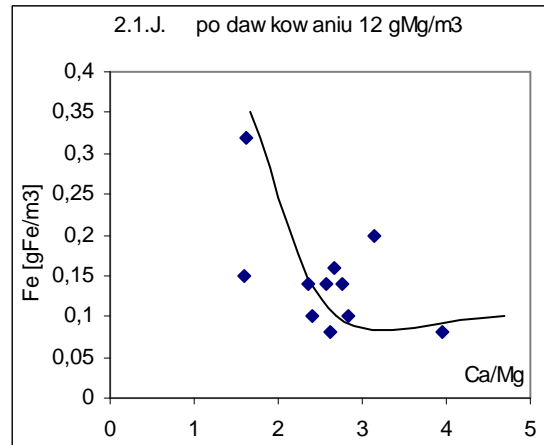
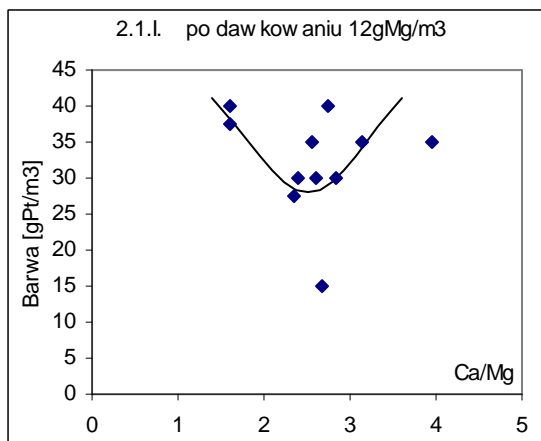
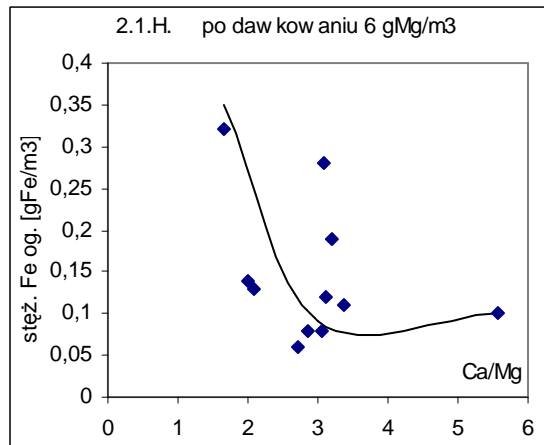
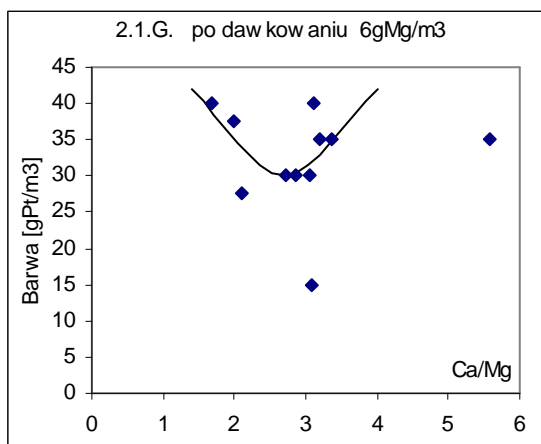




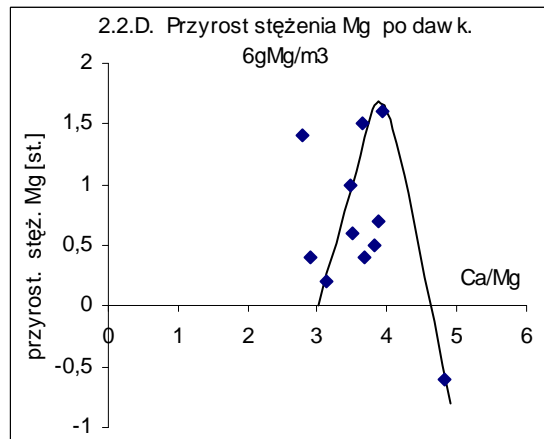
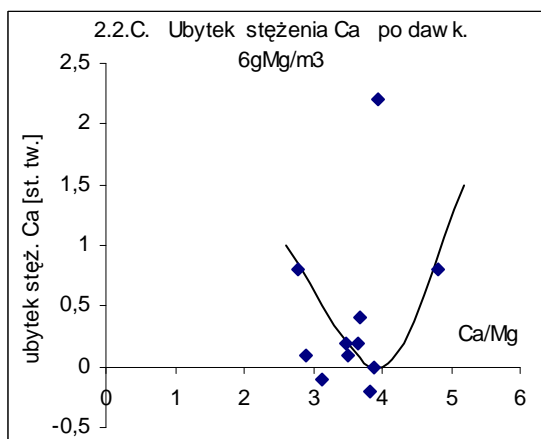
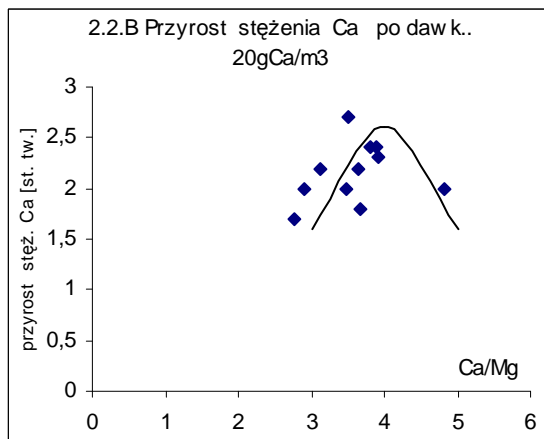
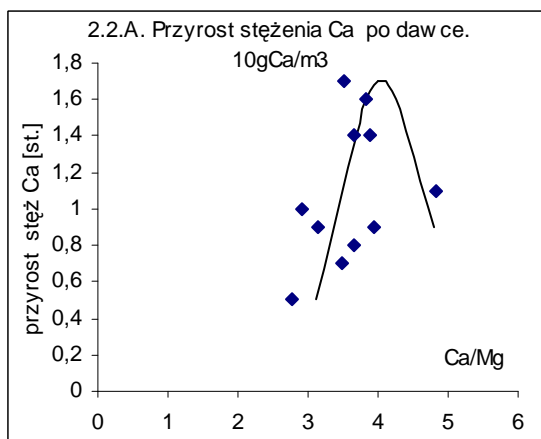
Rys 1.6 (A-J) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na zmiany zasadowości i twardości stałej w wodach Odry po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

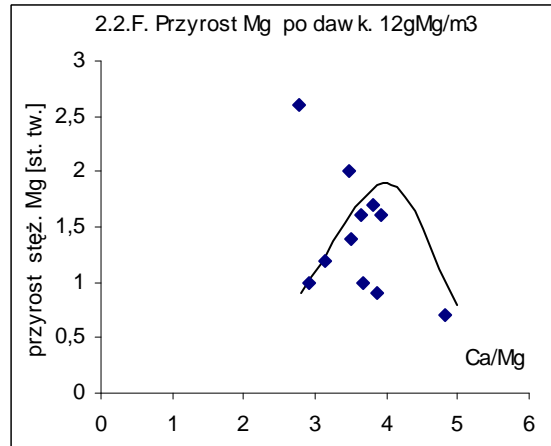
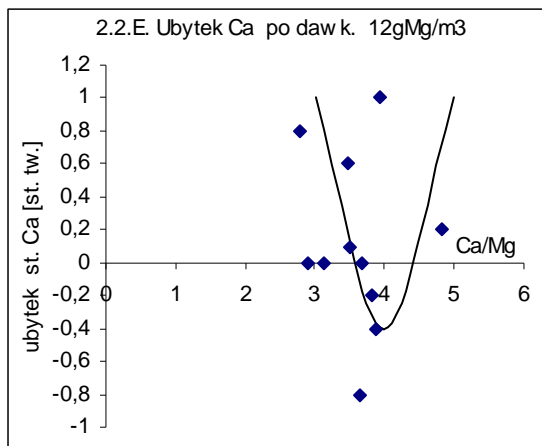
2 Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na równowagę wapniowo - magnezową ZHO oraz destabilizację zanieczyszczeń organicznych siarczanem glinu wód Oławy.



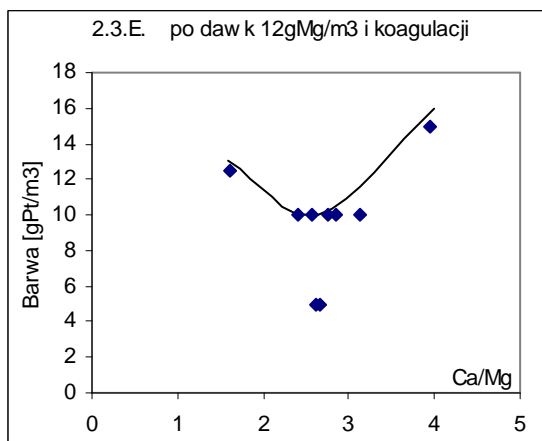
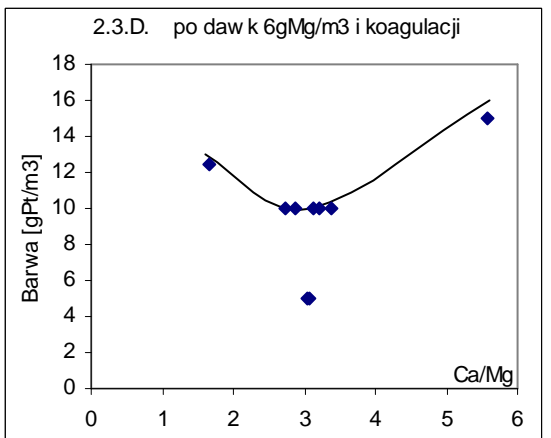
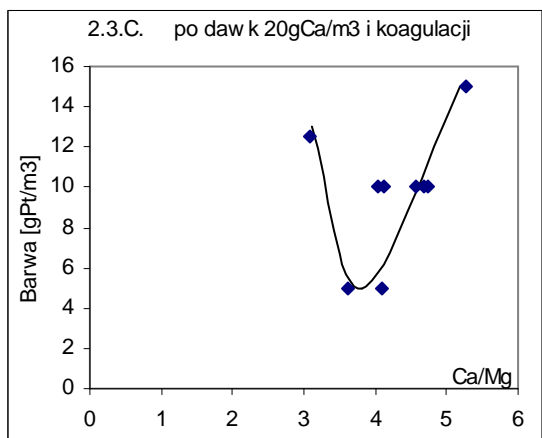
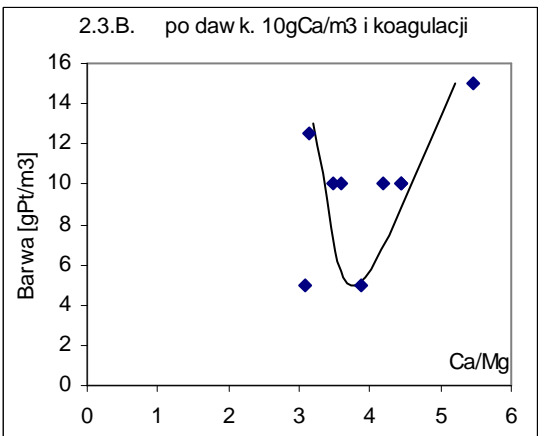
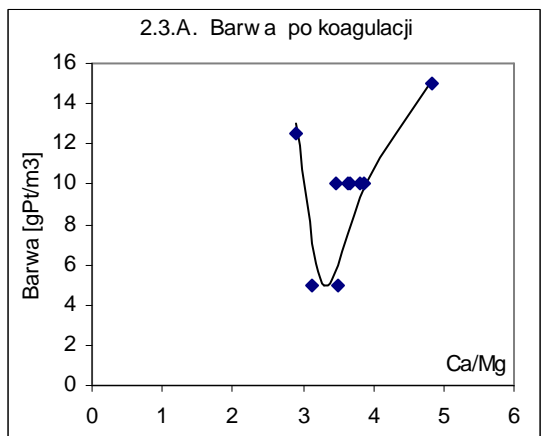


Rys 2.1 (A-J) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na intensywność barwy oraz stężenia żelaza ogólnego wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

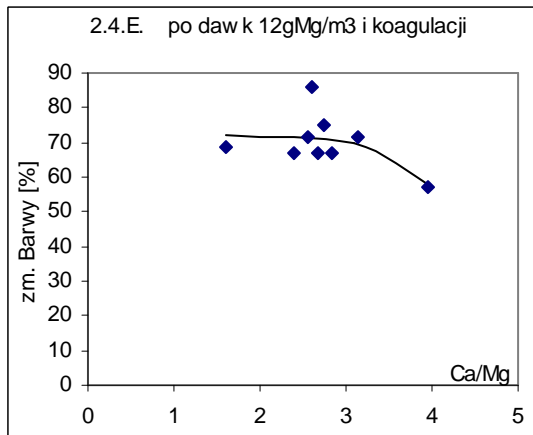
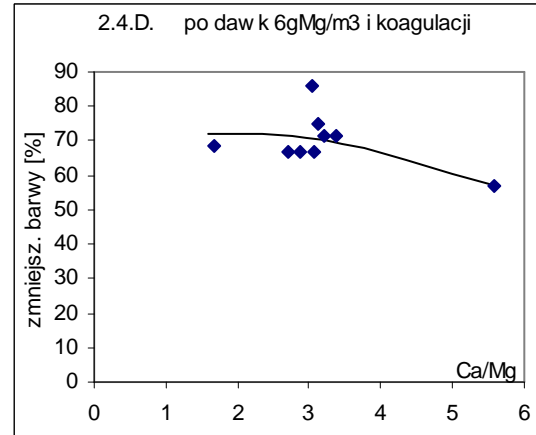
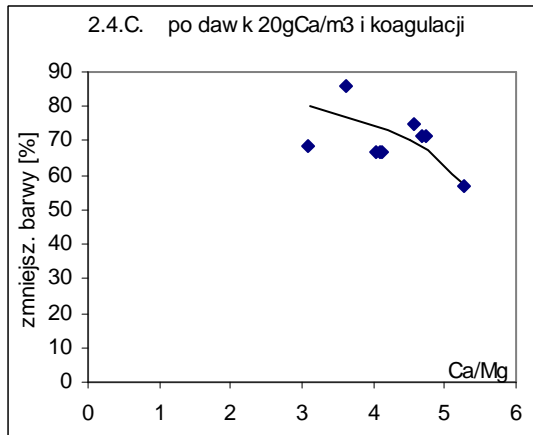
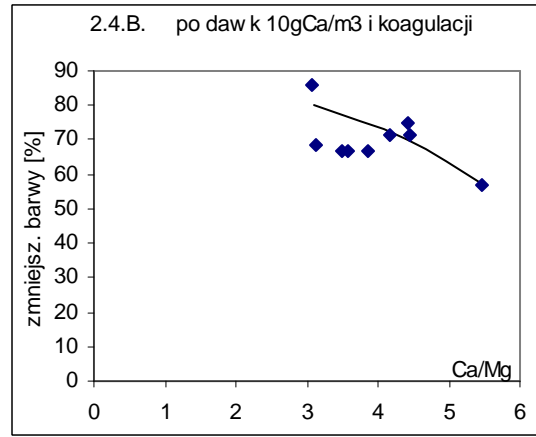
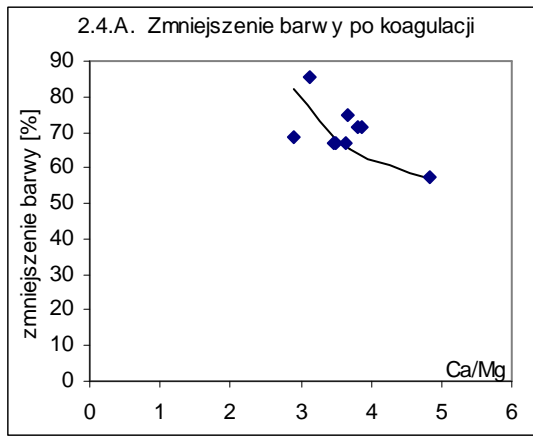




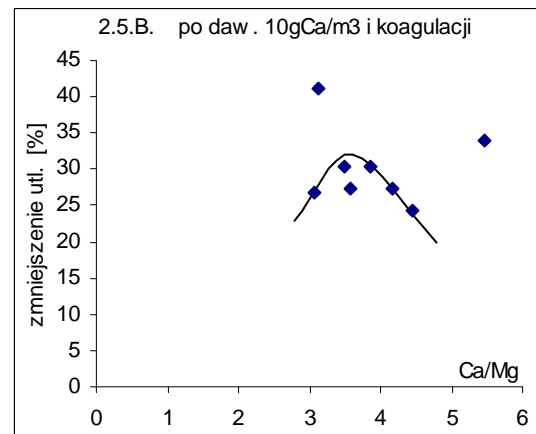
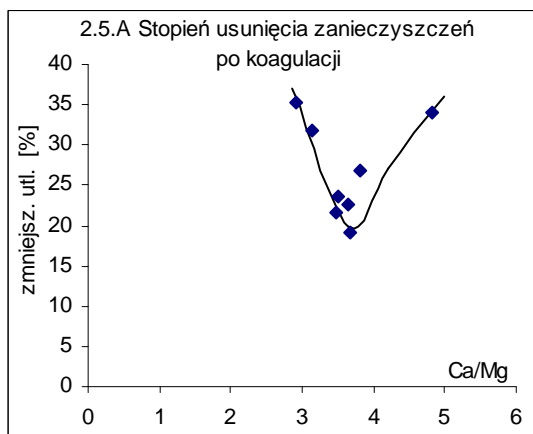
Rys 2.2 (A-F) Zmiany stężenia wapnia i magnezu wód Oławy po dawkowaniu chlorku wapnia lub siarczanu magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

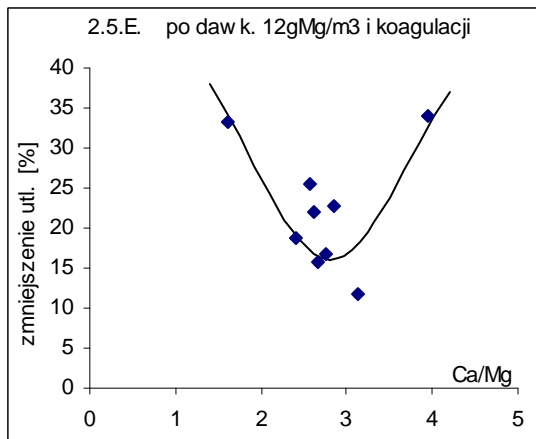
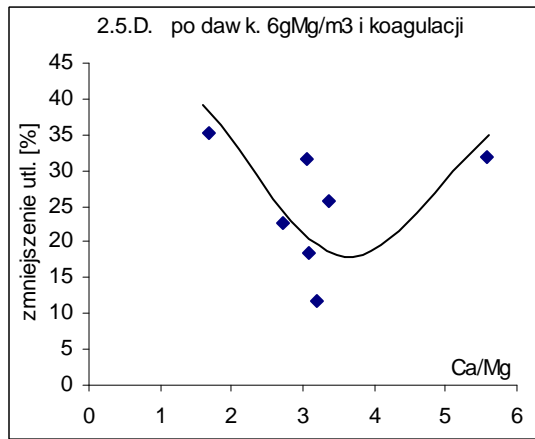
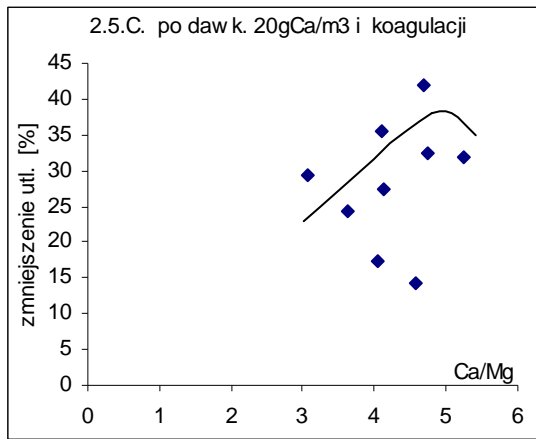


Rys 2.3 (A-E) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na intensywność barwy wód Oławy po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku Ca/Mg.

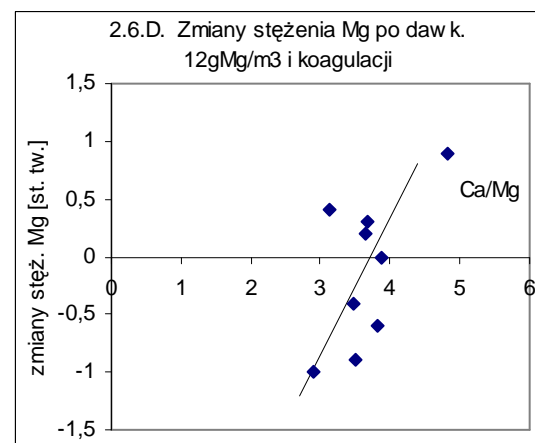
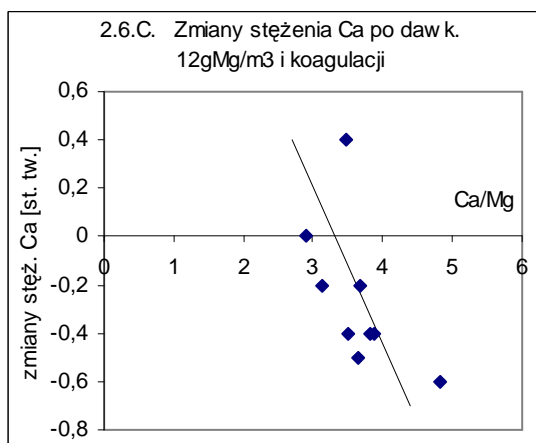
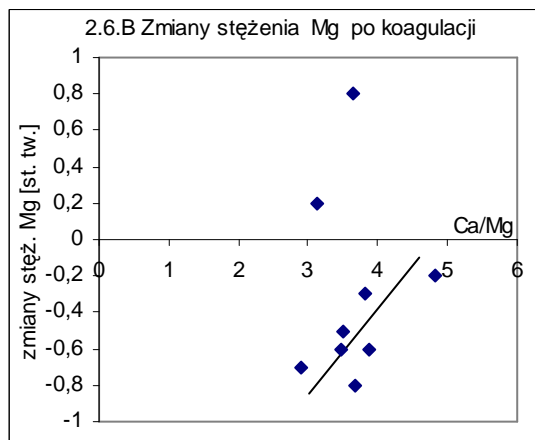
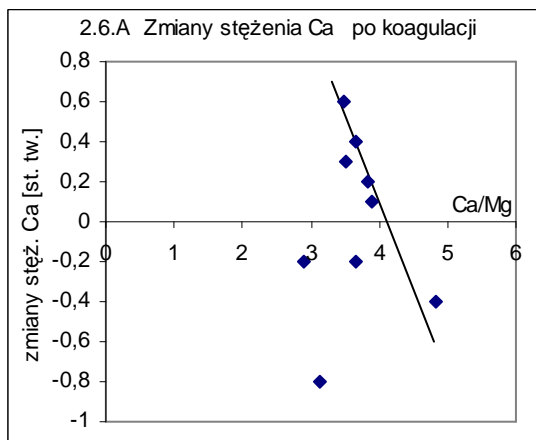


Rys 2.4 (A-E) Wpływ dawkowania soli wapni lub magnezu na zmiany intensywności barwy wód Oławy po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

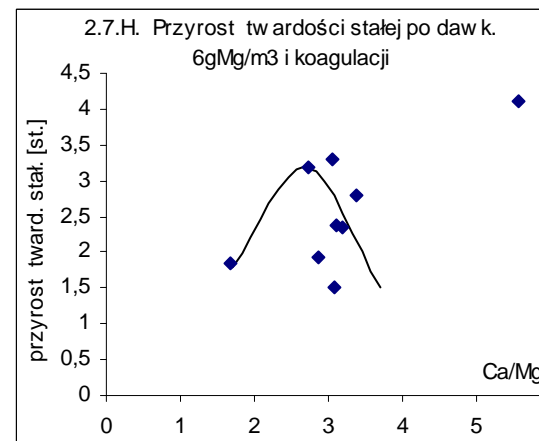
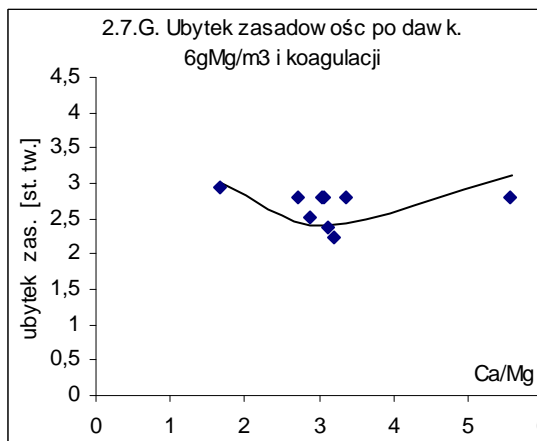
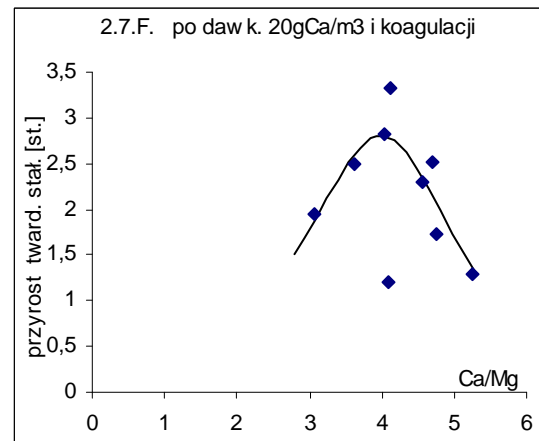
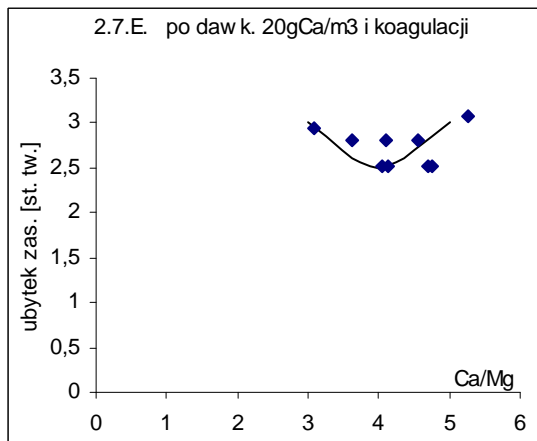
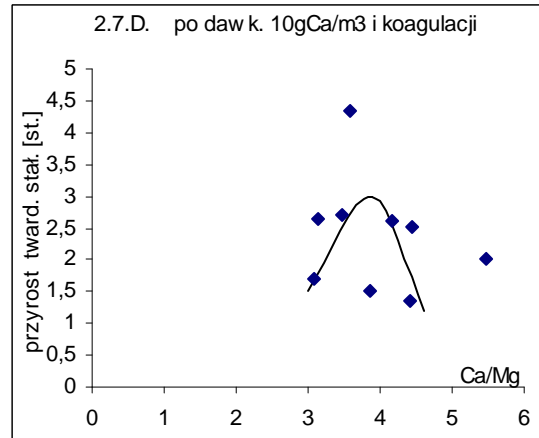
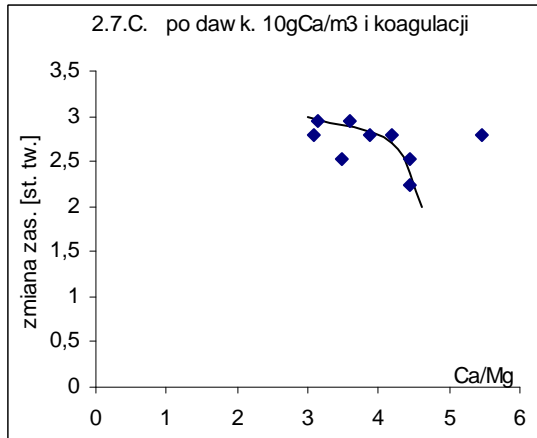
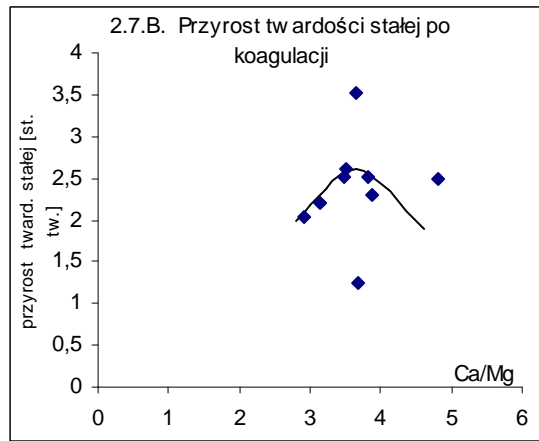
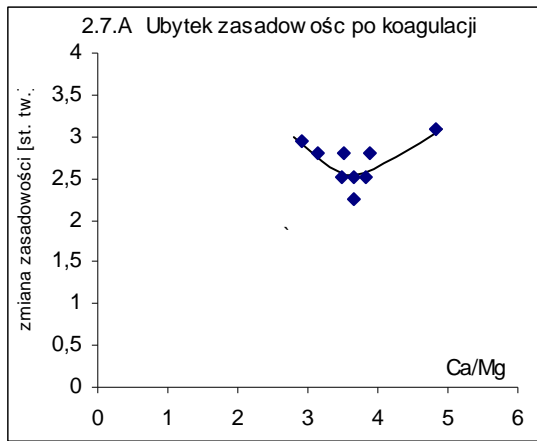


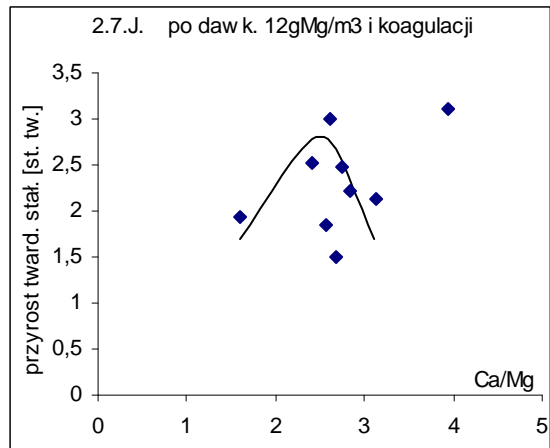
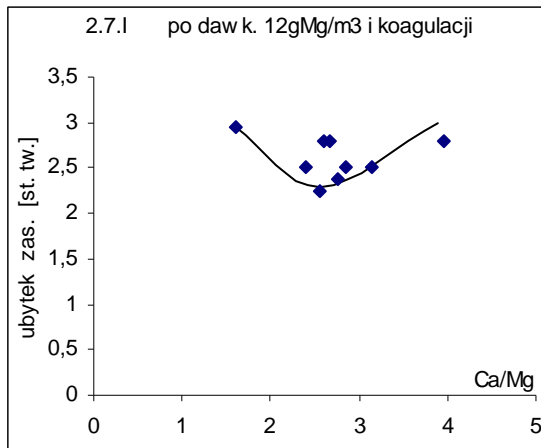


Rys 2.5.(A-E) Wpływ dawkowania soli wapni lub magnezu na wynik koagulacji zanieczyszczeń organicznych wód Oławy w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



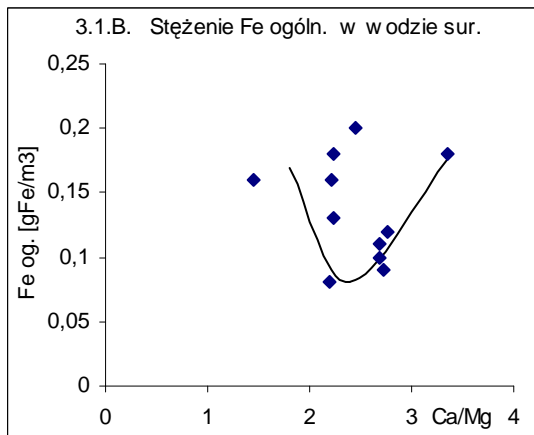
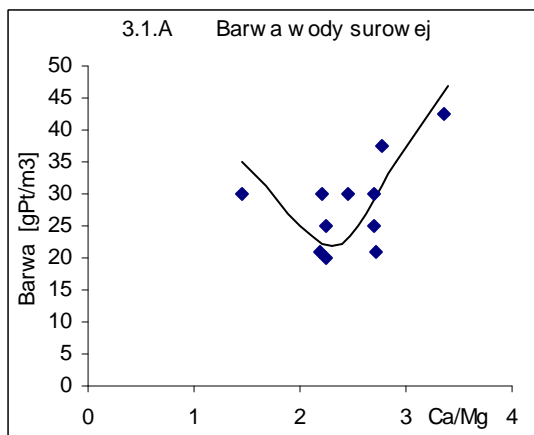
Rys 2.6.(A-D) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na zmiany stężenia jonów wapnia i magnezu wód Oławy po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



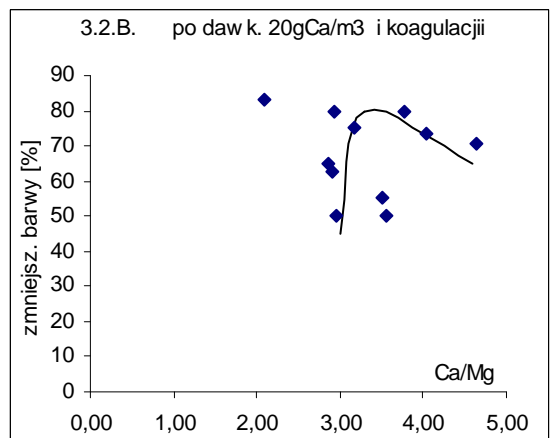
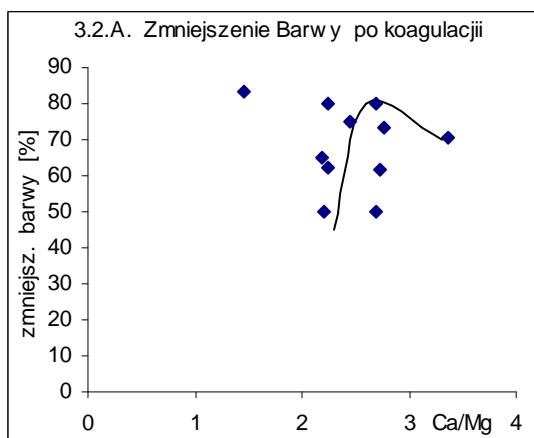


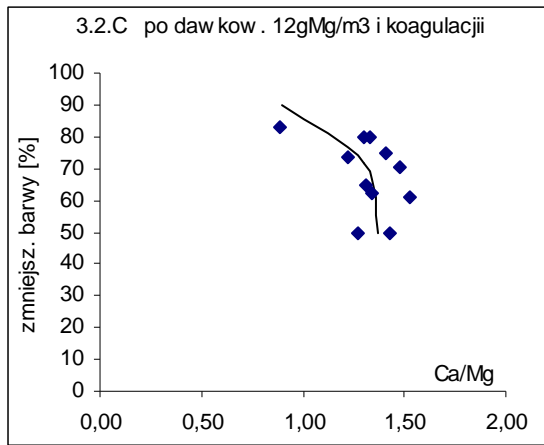
Rys 2.7 (A-J) Wpływ dawkowania soli wapni lub magnezu na ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej wód Oławy po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

3 Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III).

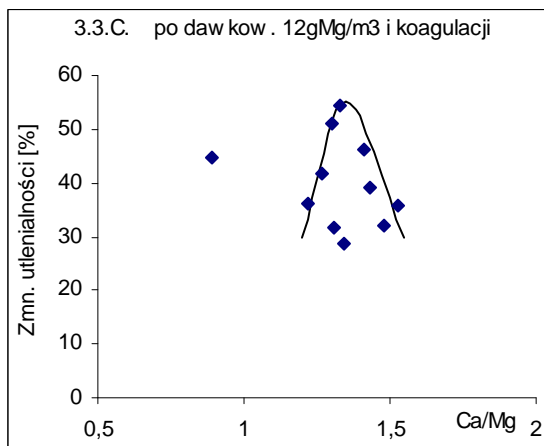
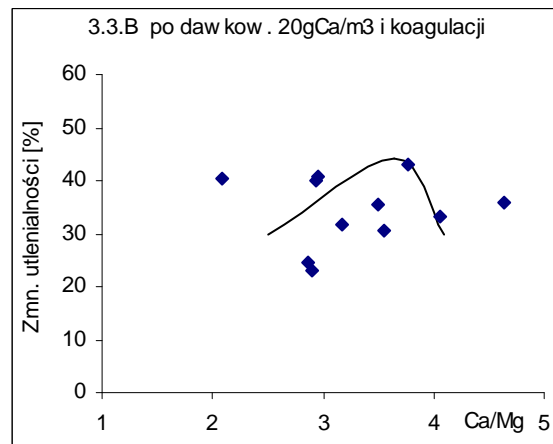
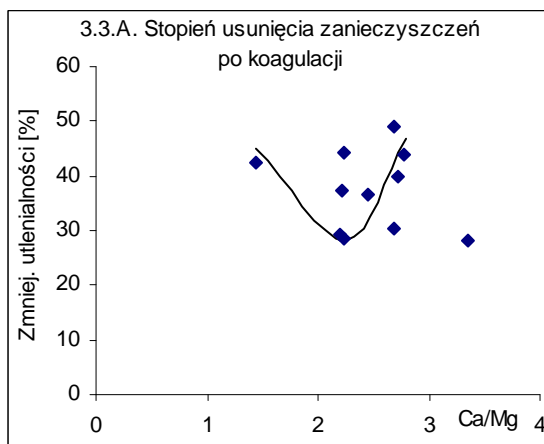


3.1 (A-B) Zależność intensywności barwy oraz stężenia żelaza ogólnego wód Odry od stosunku molowego Ca/Mg.

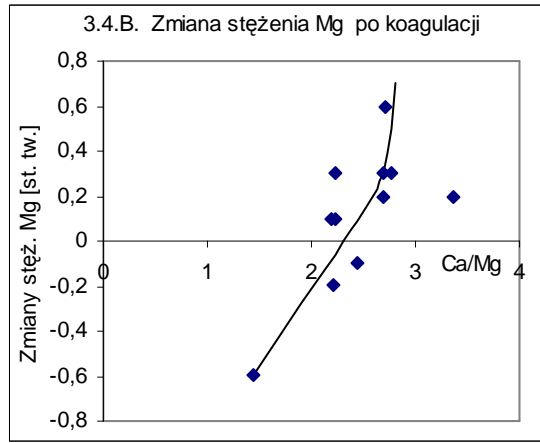
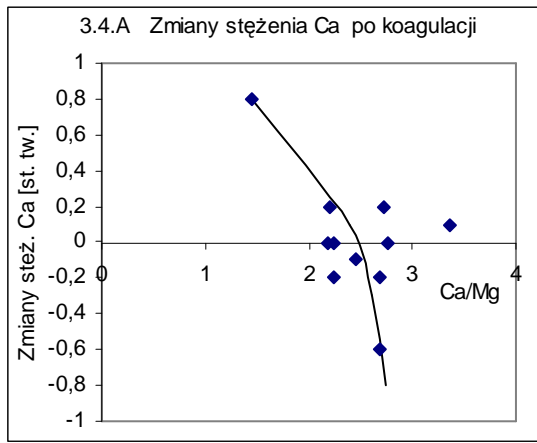




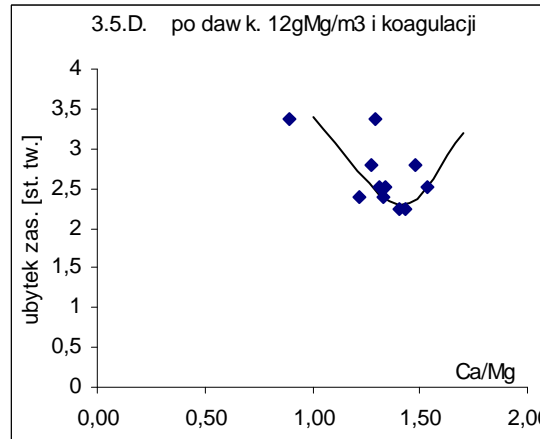
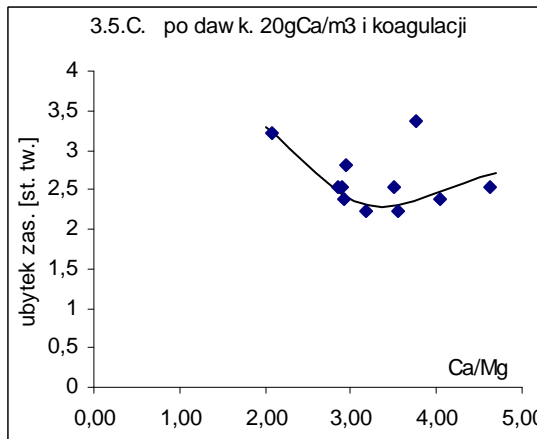
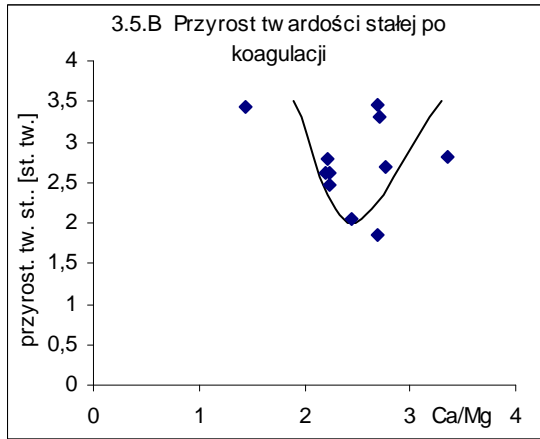
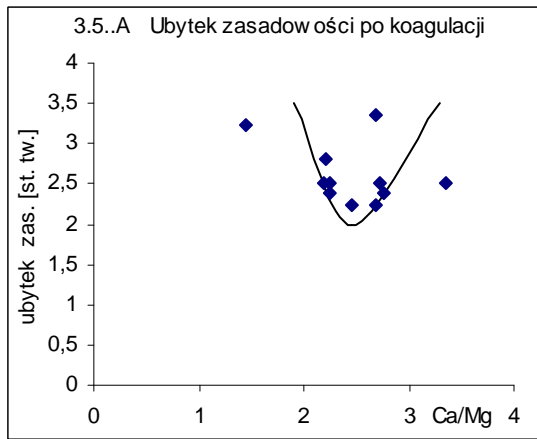
3.2 (A-C) Wpływ dawkowania soli wapni lub magnezu na skuteczność obniżenia barwy po koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



3.3 (A-C) Wpływ dawkowania soli wapni lub magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w wyniku koagulacji wód Odry chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

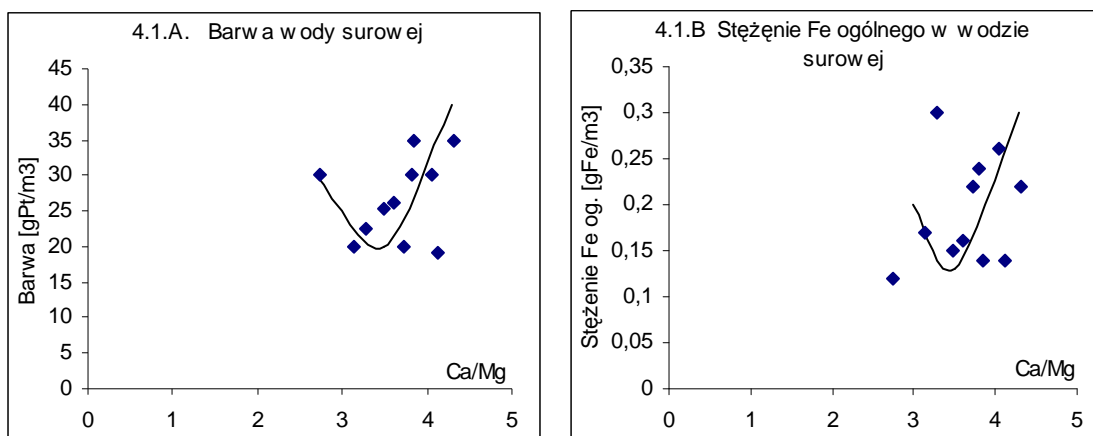


3.4 (A-B) Zmiany stężenia wapnia i magnezu po koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Odry w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

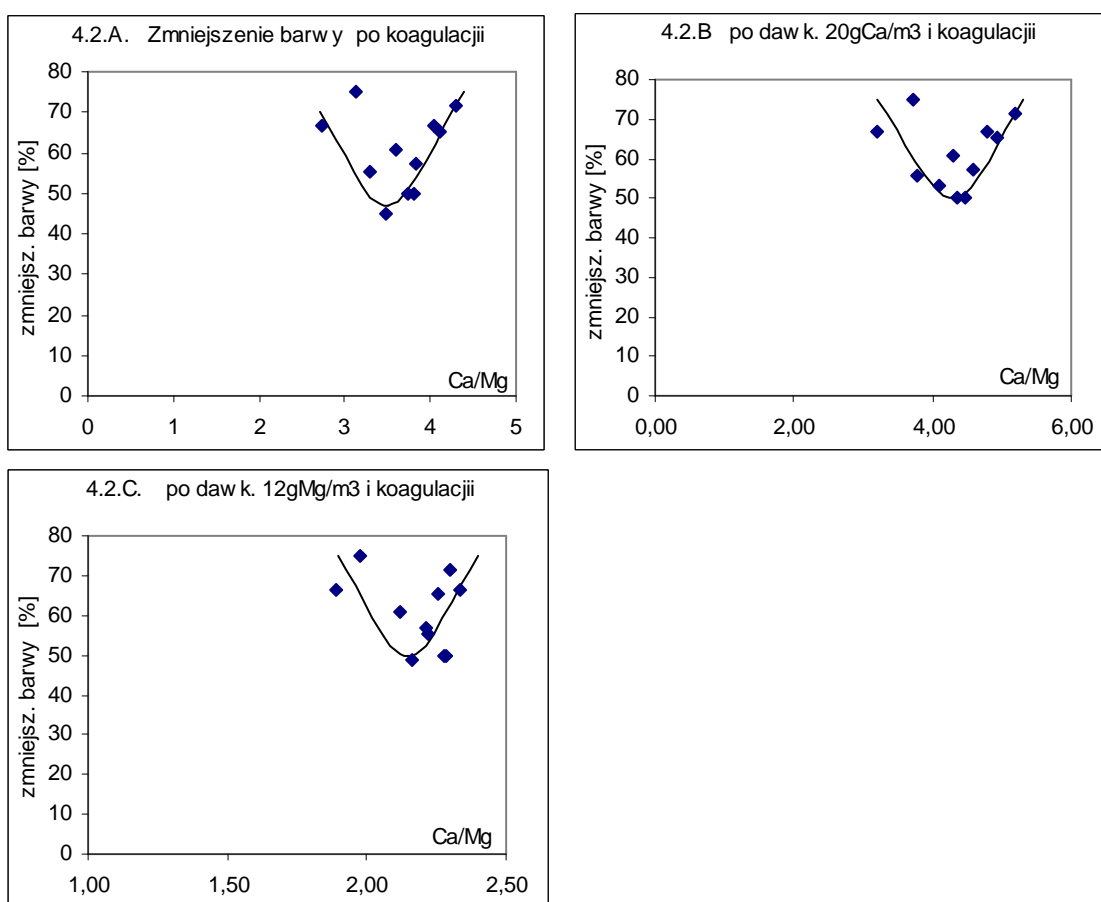


3.5 (A-D) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na ubytek zasadowości i przyrost twardości stałej wód Odry po koagulacji chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

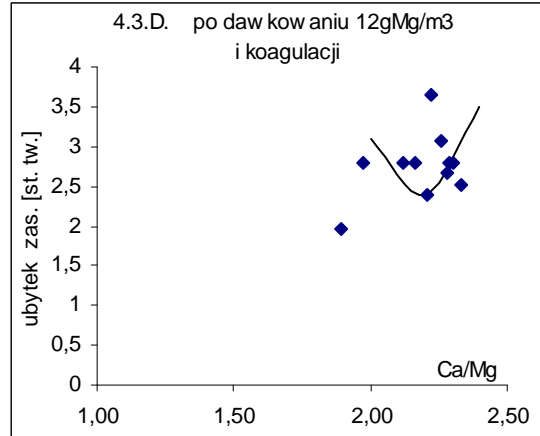
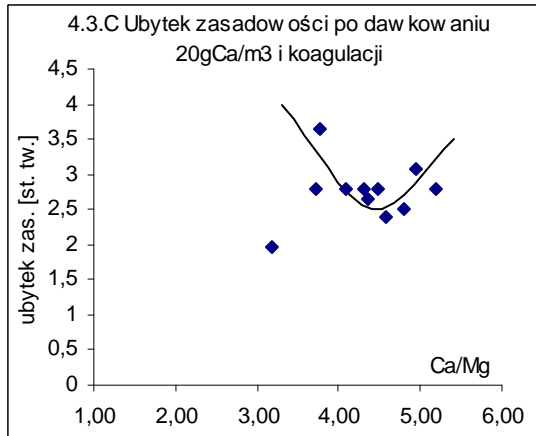
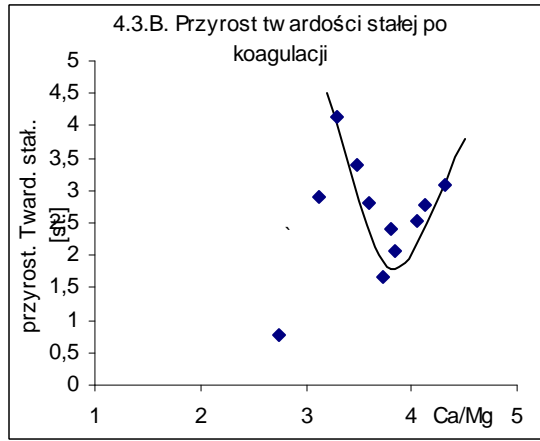
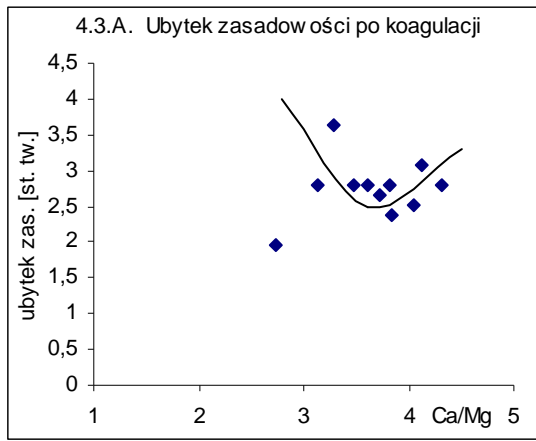
4 Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na przebieg procesu destabilizacji kompleksów organicznych w koagulacji koagulantem żelazowym wód Oławy.



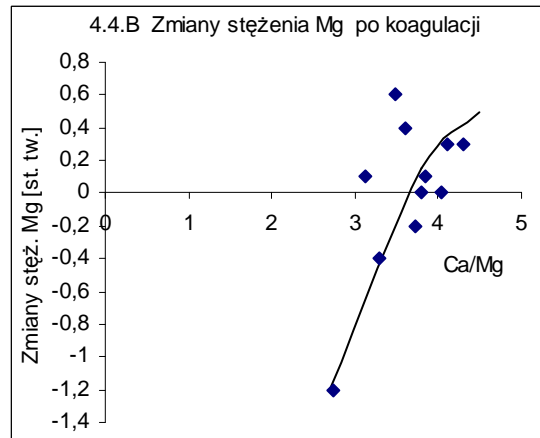
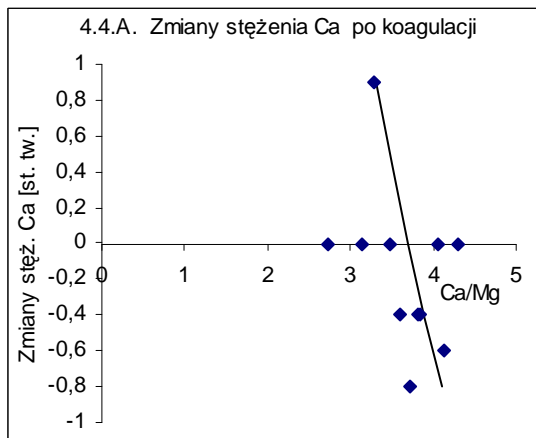
Rys 4.1 (A-B) Intensywność barwy oraz stężenia żelaza ogólnego wody surowej w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



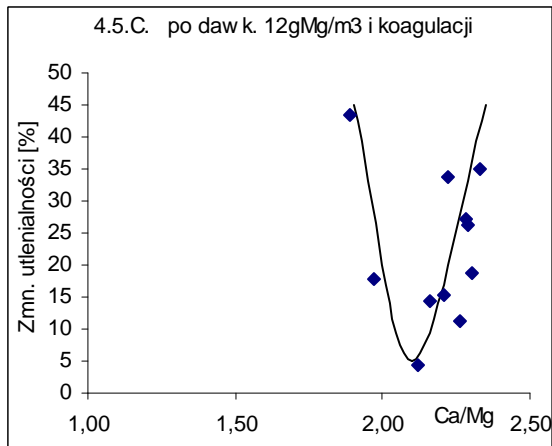
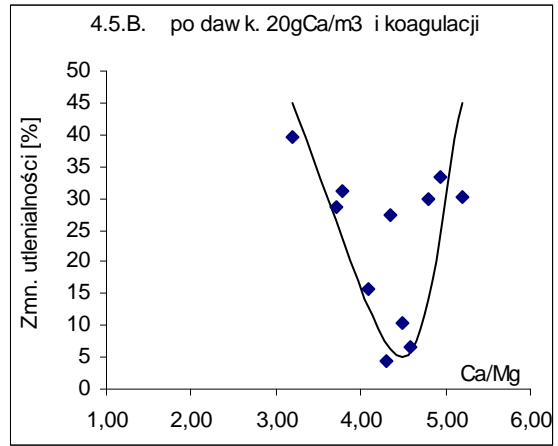
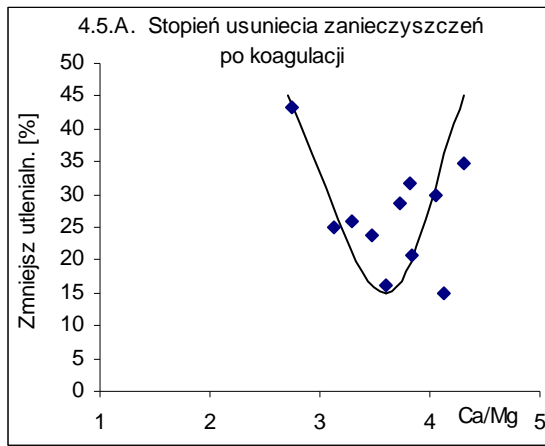
Rys 4.2 (A-C) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na stopień zmniejszenia intensywności barwy w wyniku koagulacji wód Oławy chlorkiem żelaza(III) w funkcji stos. molowego Ca/Mg.



Rys 4.3 (A-D) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na ubytek zasadowości i przyrost twarłości stałej po koagulacji wód Oławy chlorkiem żelaza (III) w funkcji stos. molowego Ca/Mg.

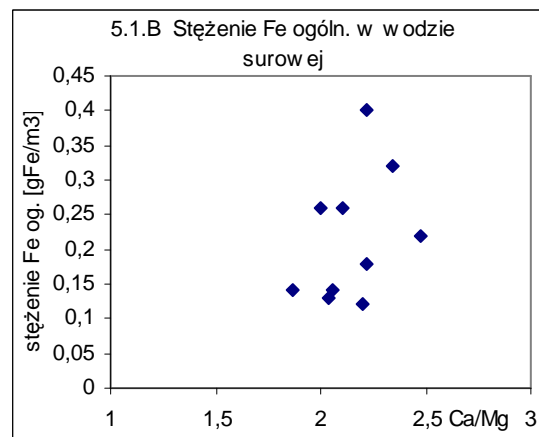
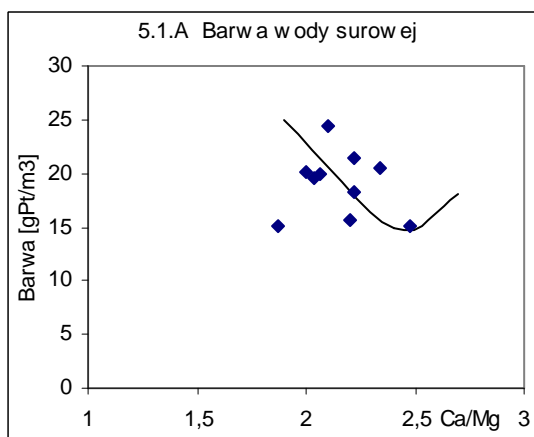


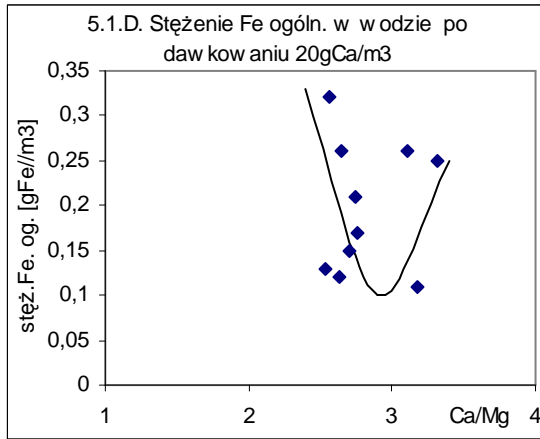
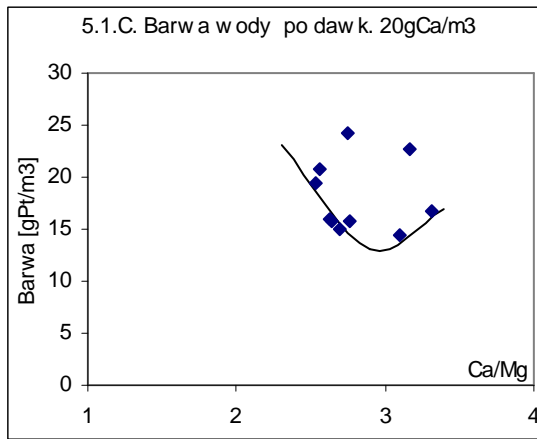
Rys 4.4 (A-B) Zmiany stężenia wapnia i magnezu po koagulacji wód Oławy chlorkiem żelaza (III) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



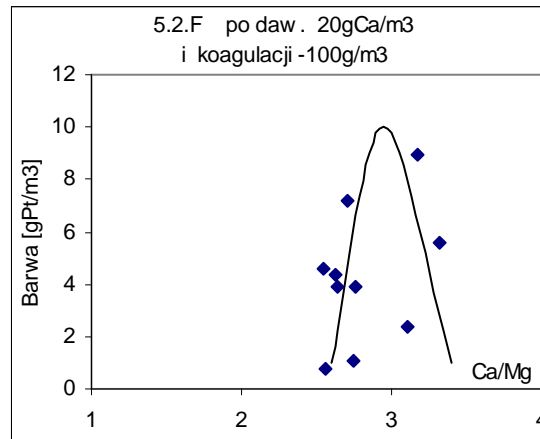
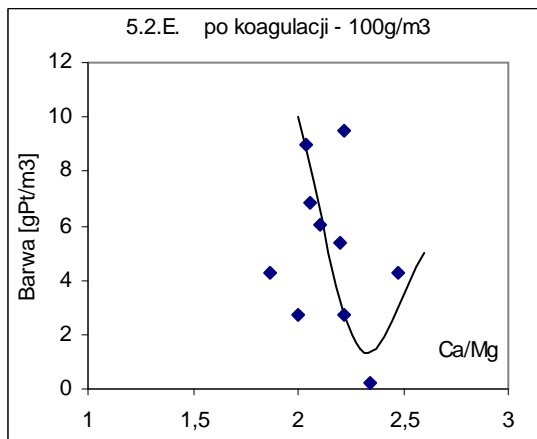
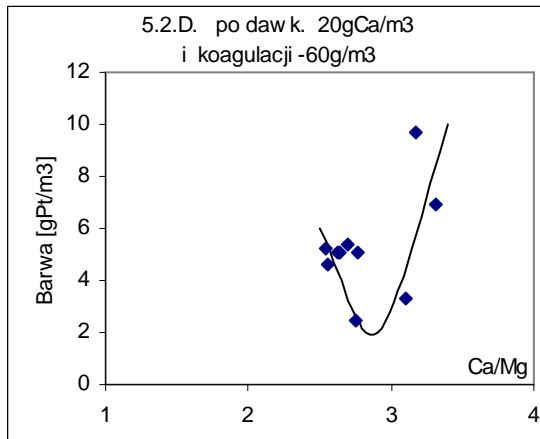
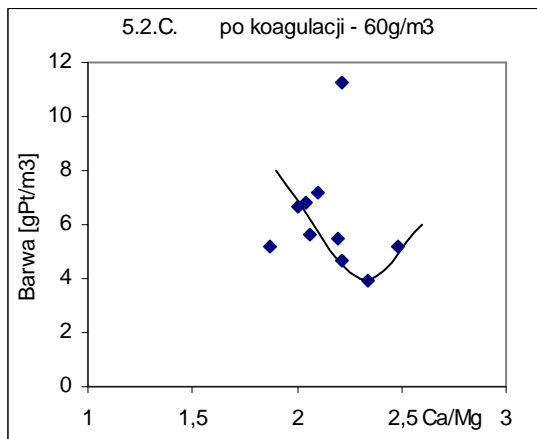
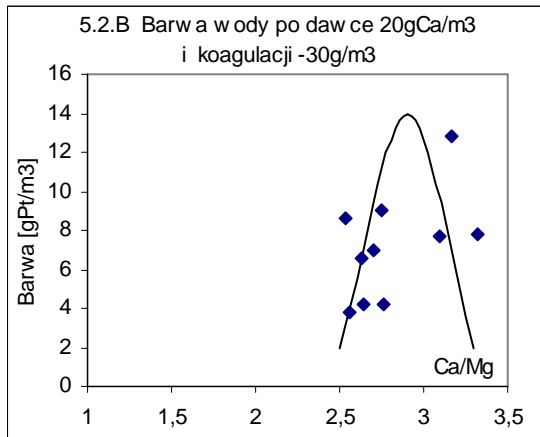
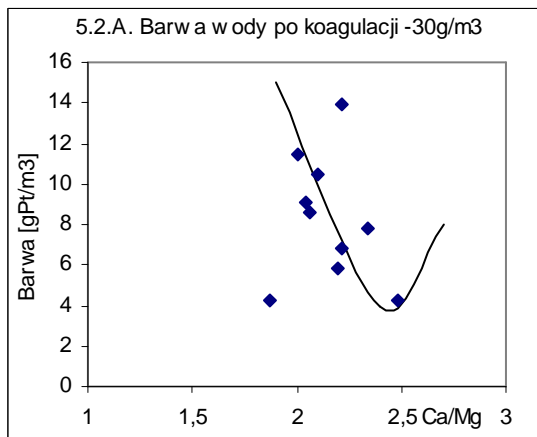
Rys 4.5 (A-C) Wpływ dawkowania soli wapnia lub magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) wód Oławy w funkcji stos. molowego Ca/Mg.

5 Wpływ dawki koagulantu oraz dawkowania obojętnych soli wapnia na destabilizację zanieczyszczeń organicznych wód Odry.

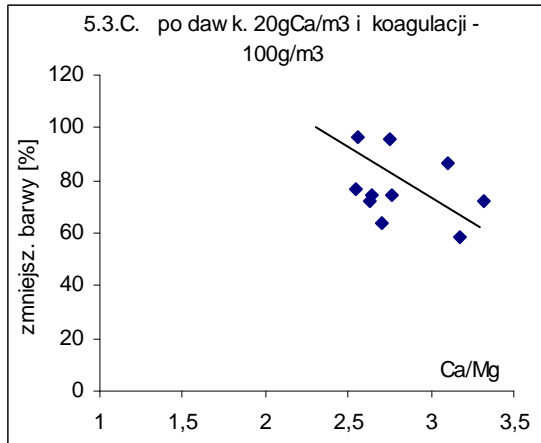
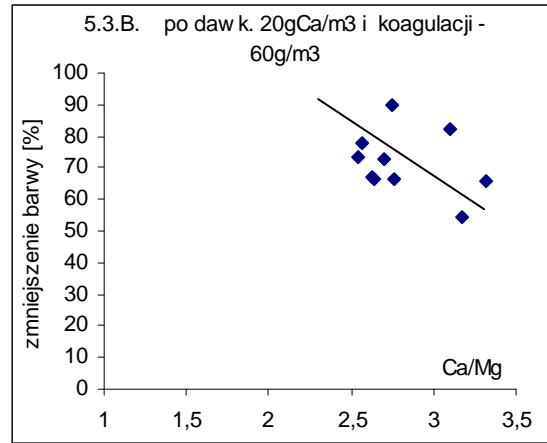
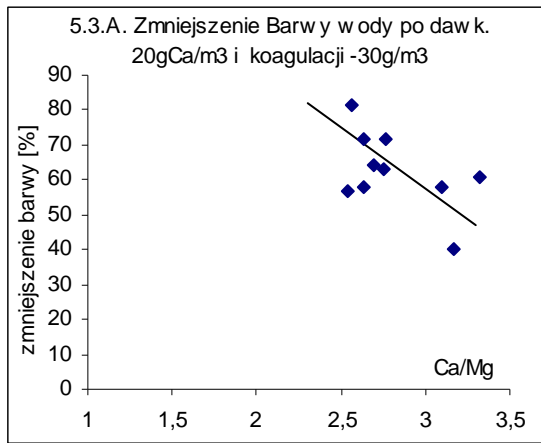




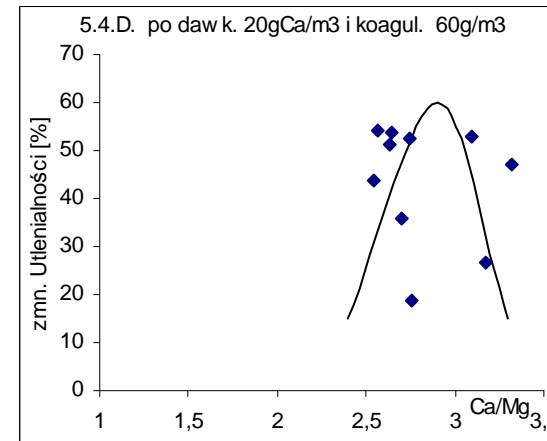
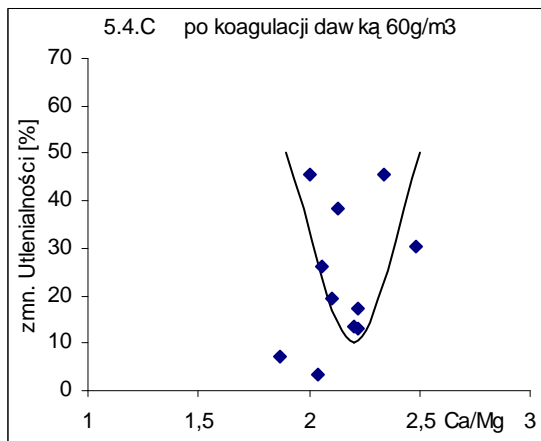
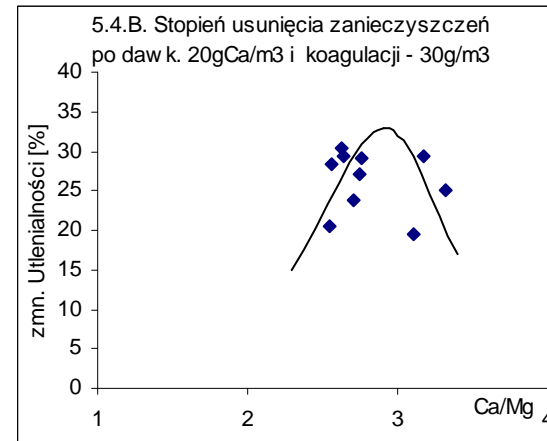
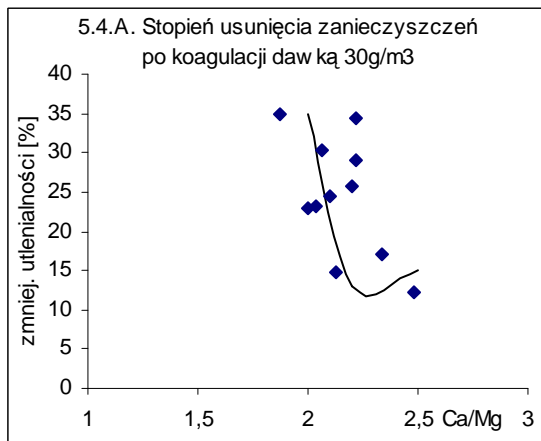
Rys 5.1 Wpływ dawkowania soli wapnia na barwę oraz stężenia żelaza ogólnego wód Odry w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

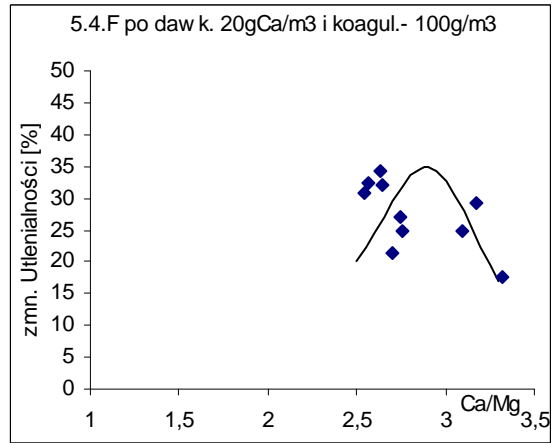
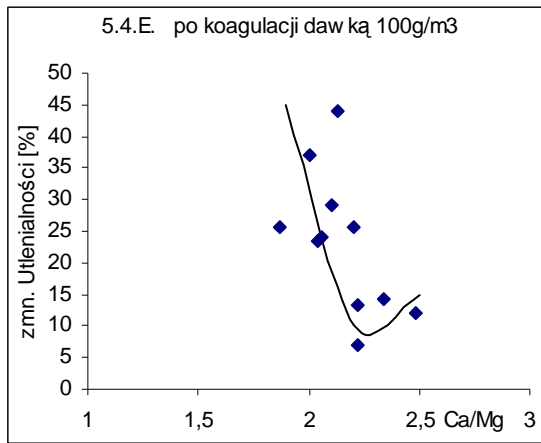


Rys 5.2 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapnia na intensywność barwy wód Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

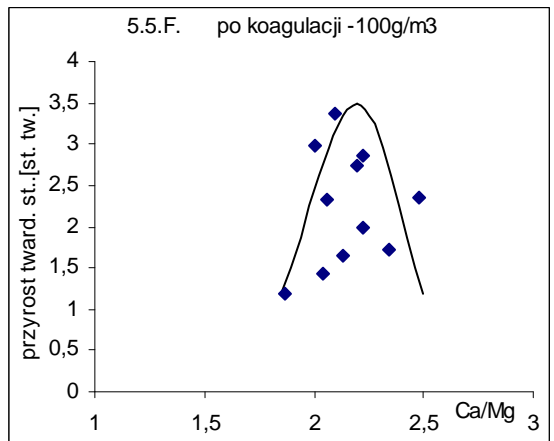
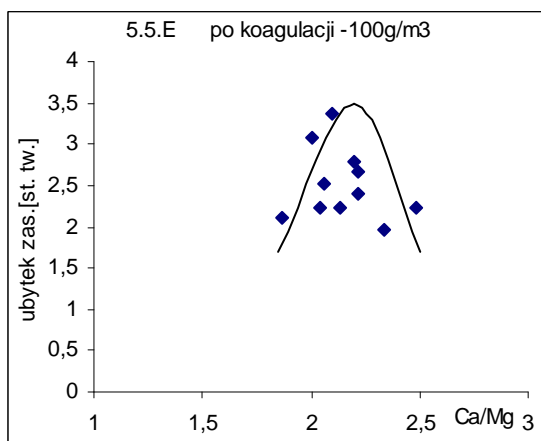
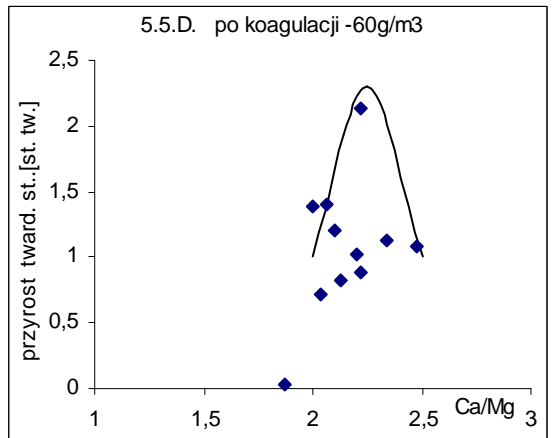
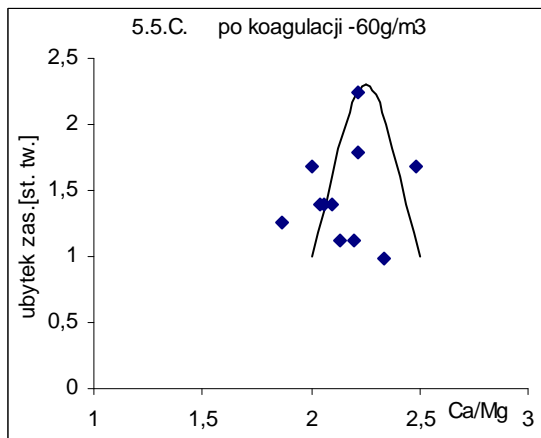
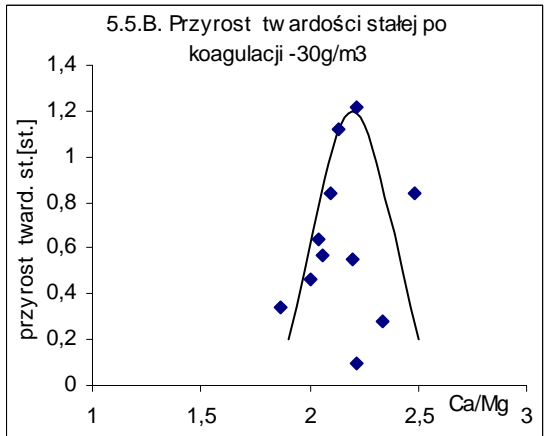
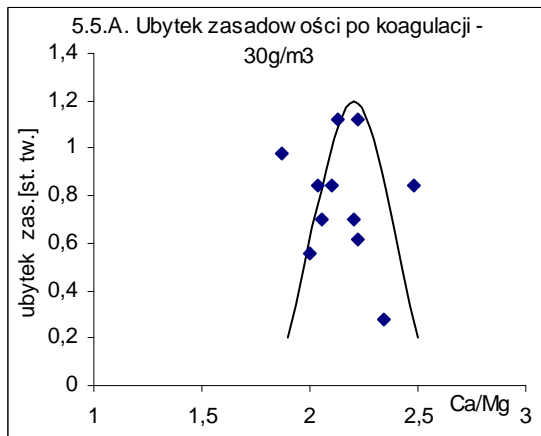


Rys 5.3 (A-C) Wpływ dawkowania soli wapnia na zmniejszenie intensywności barwy wody odrzańskiej w wyniku koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku Ca/Mg.

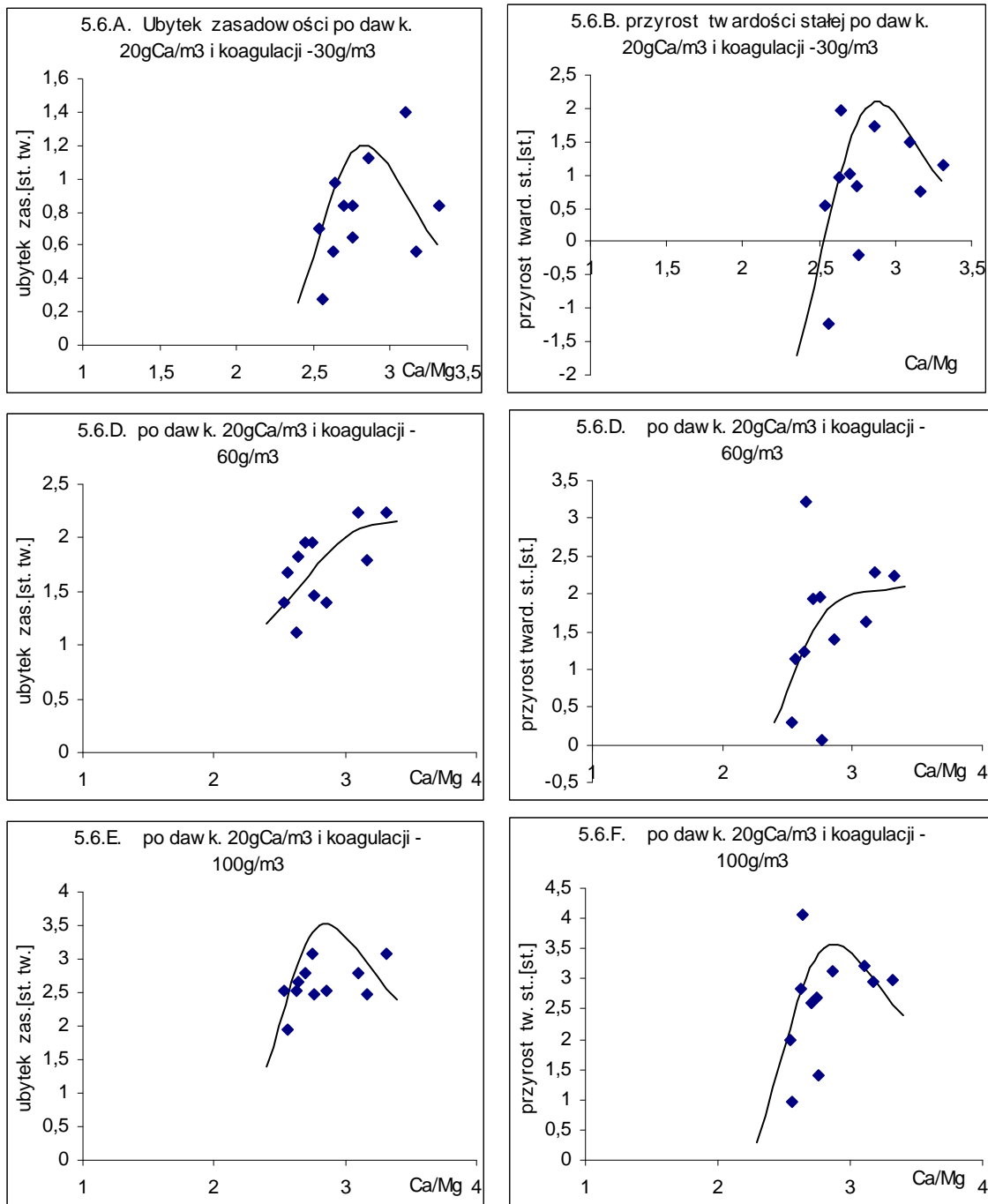




Rys 5.4 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapnia na skuteczność usunięcia zanieczyszczeń w wyniku koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu wód Odry w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

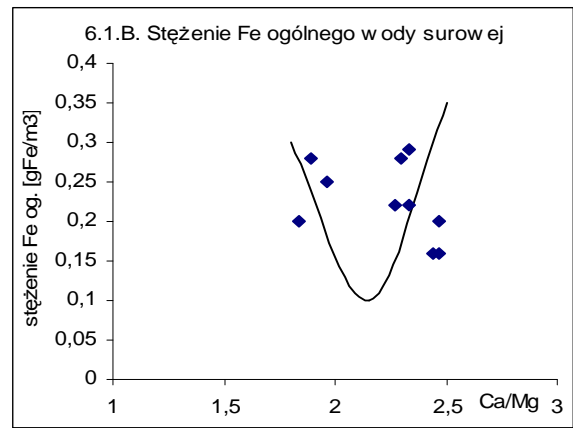
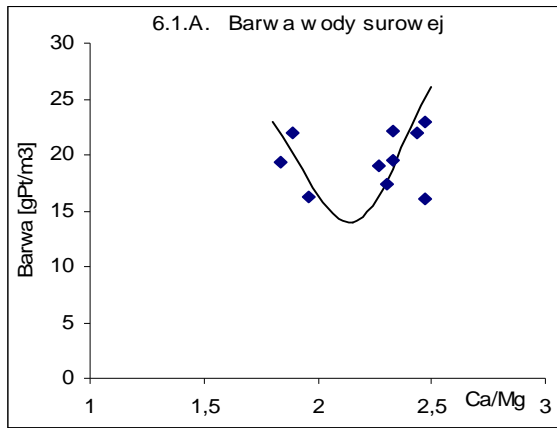


Rys 5.5 (A-F) Stopień ubytku zasadowości i przyrost twardości stałej wód Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku Ca/Mg.

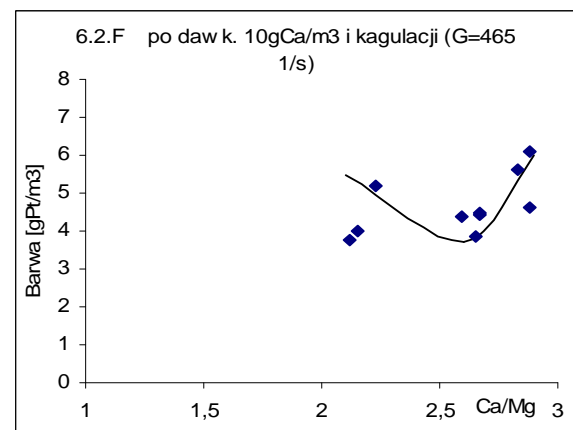
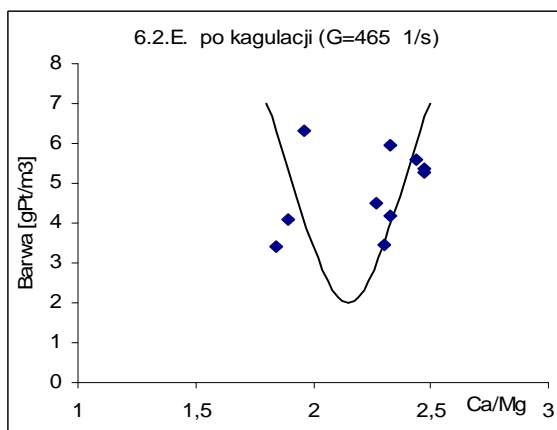
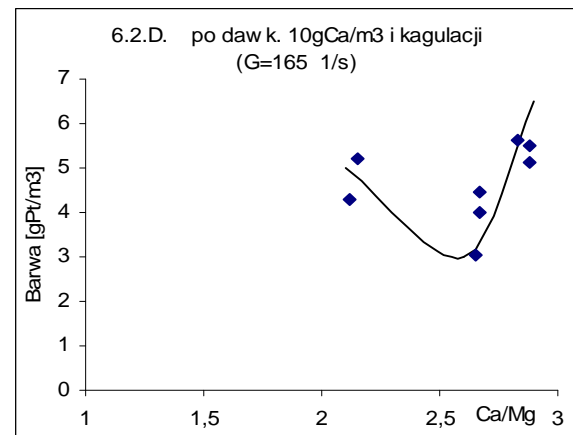
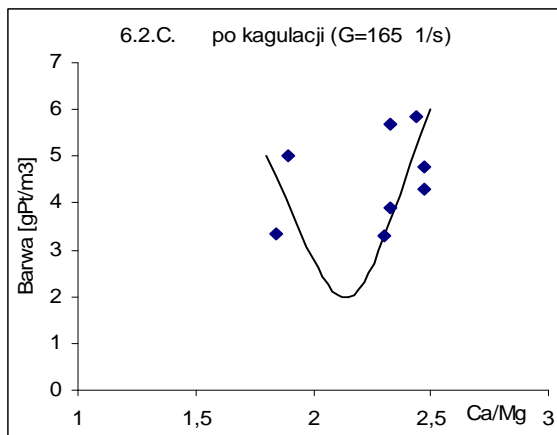
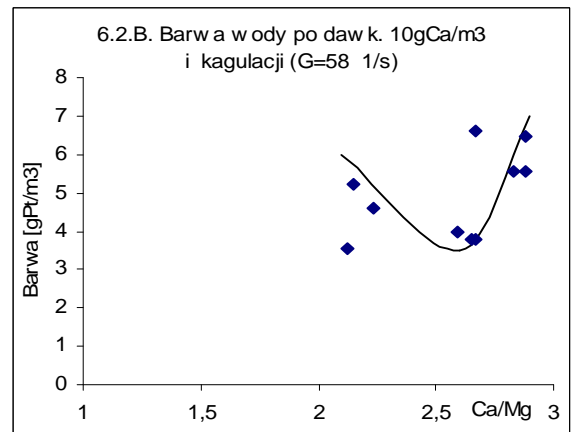
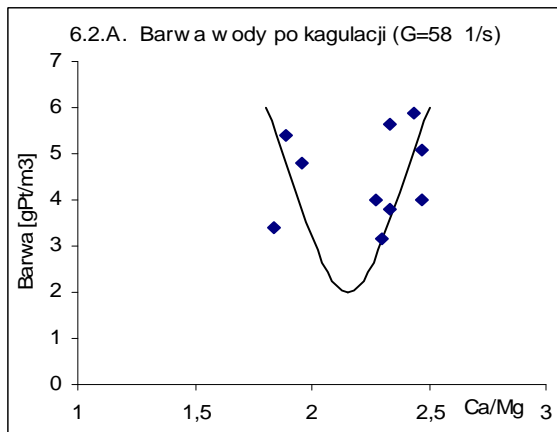


Rys 5.6 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapnia na stopień ubytku zasadowości i przyrost twardości stałej wód Odry po koagulacji zmiennymi dawkami siarczanu glinu w funkcji stosunku Ca/Mg.

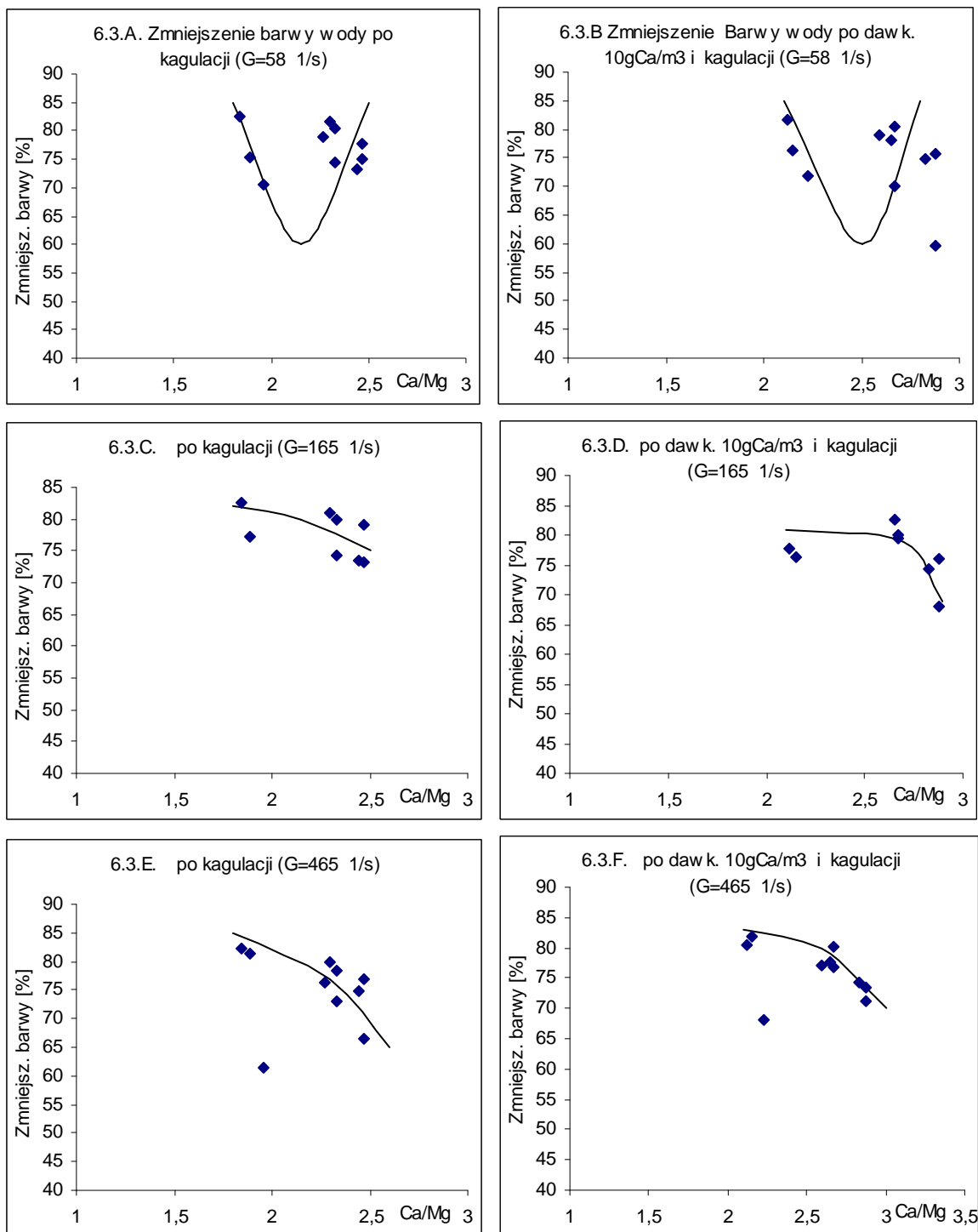
6 Wyniki badań wpływu gradientu prędkości oraz dawkowania soli wapnia na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń organicznych wód Odry.



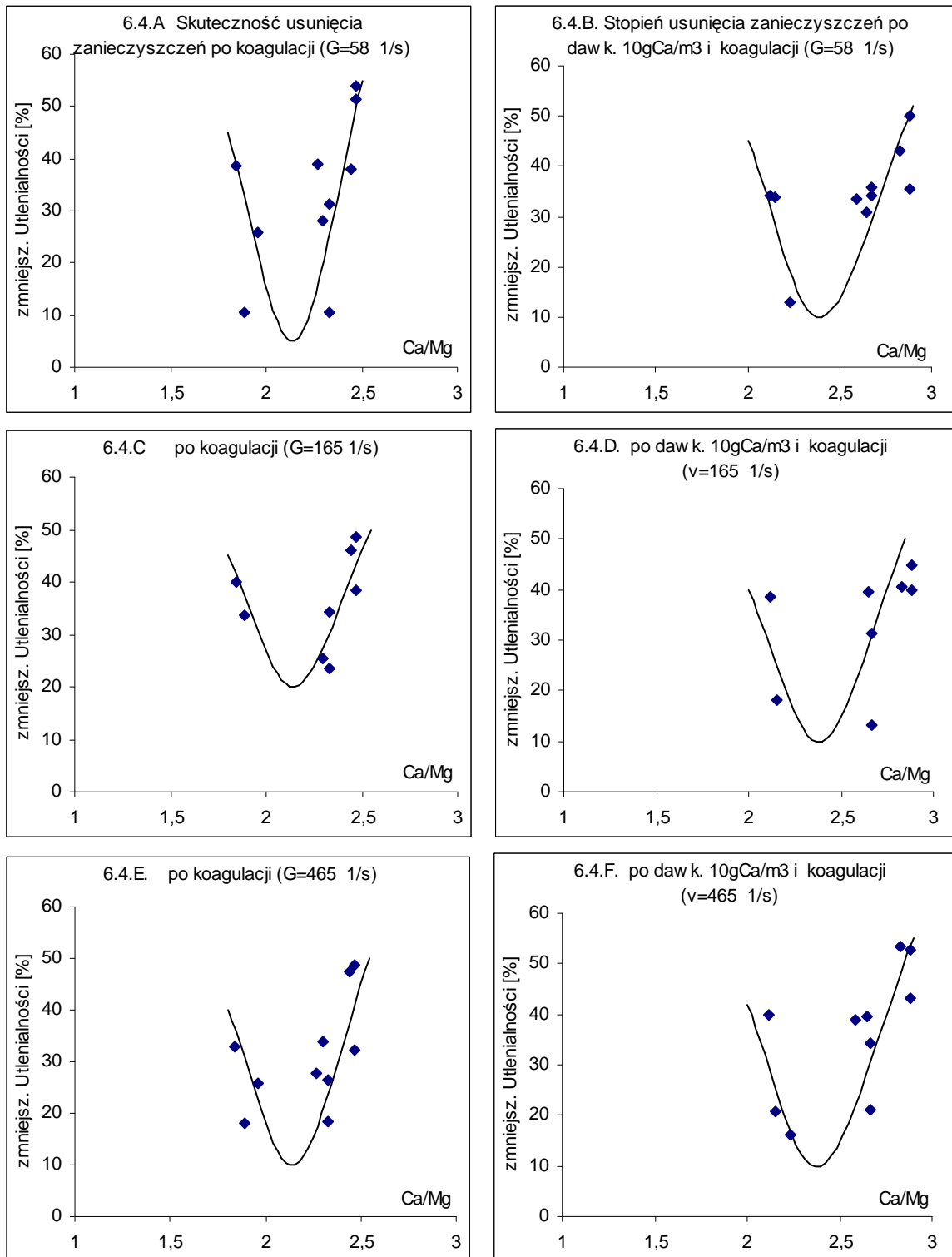
Rys 6.1 (A-B) Zależność intensywności barwy wody Odry oraz stężenia żelaza ogólnego w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



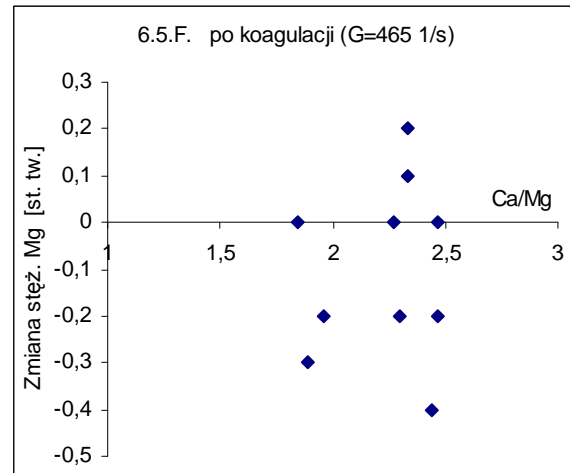
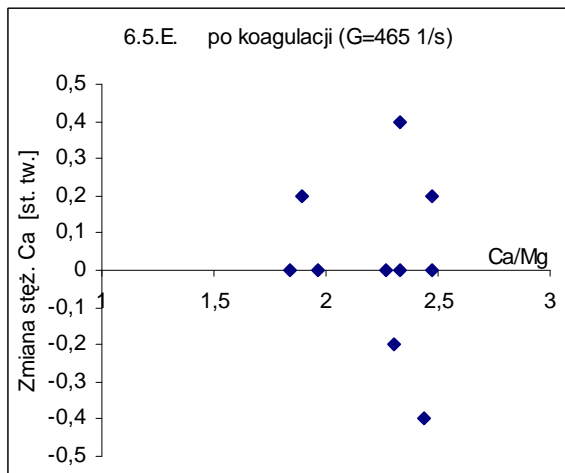
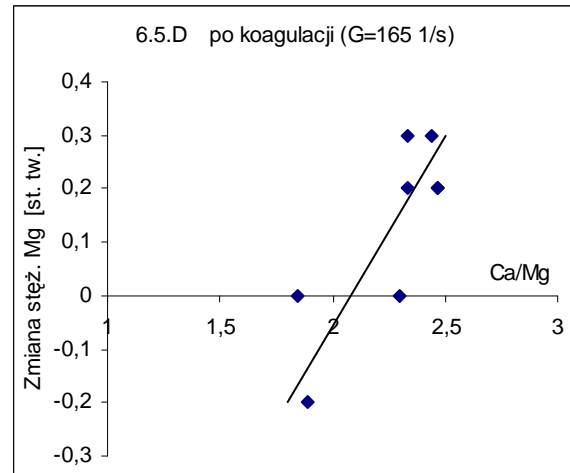
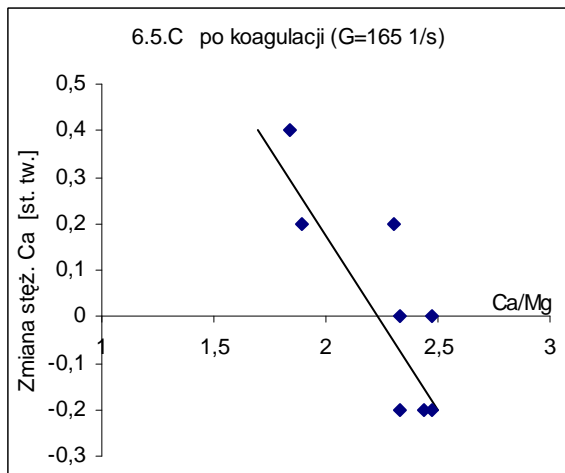
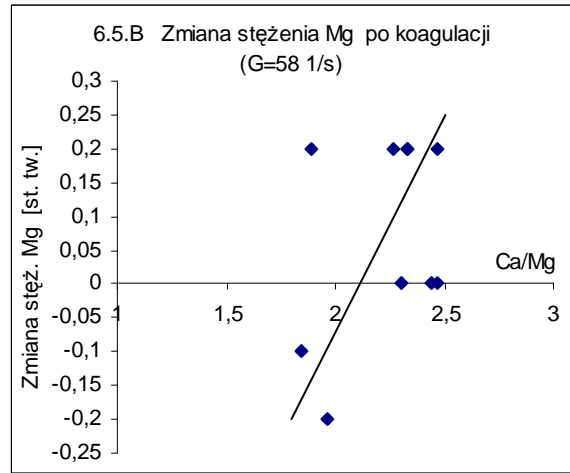
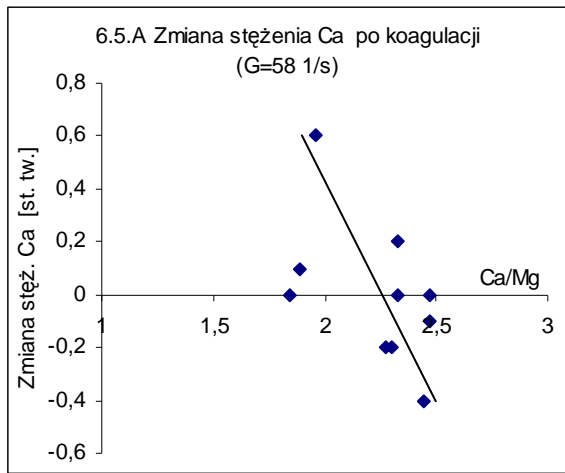
Rys 6.2 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapnia i intensywności szybkiego mieszania na barwę wód Odry po koagulacji siarczanem glinu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.



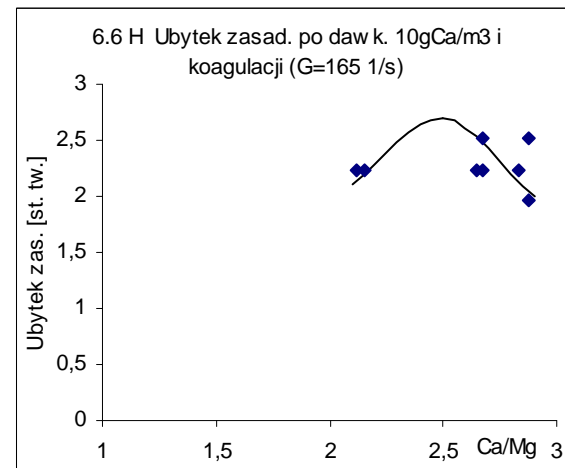
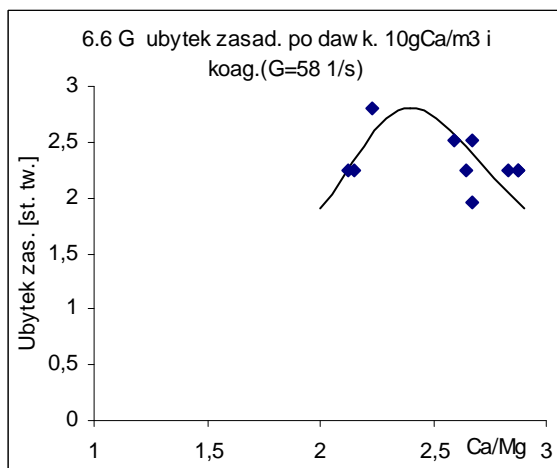
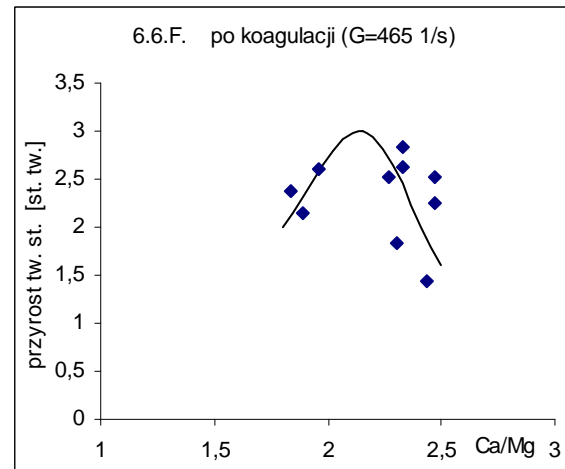
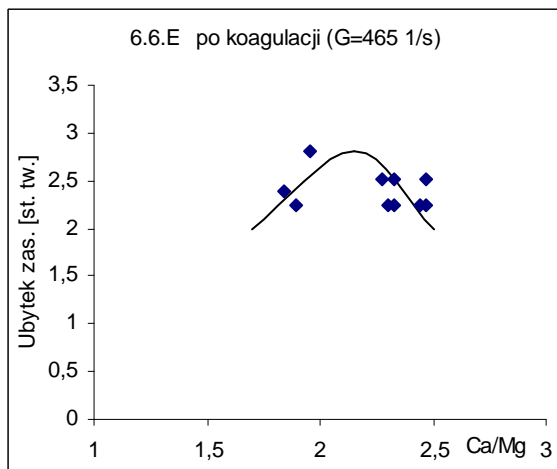
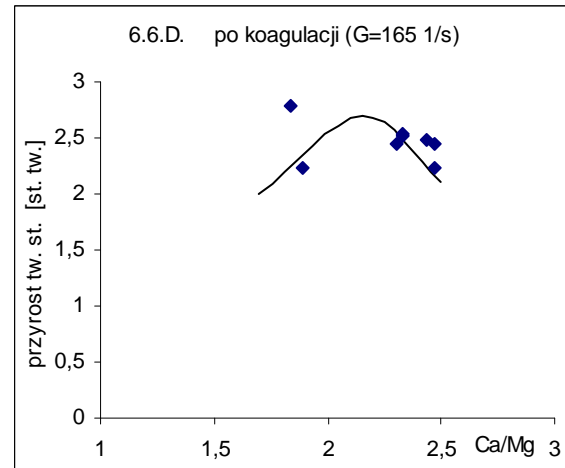
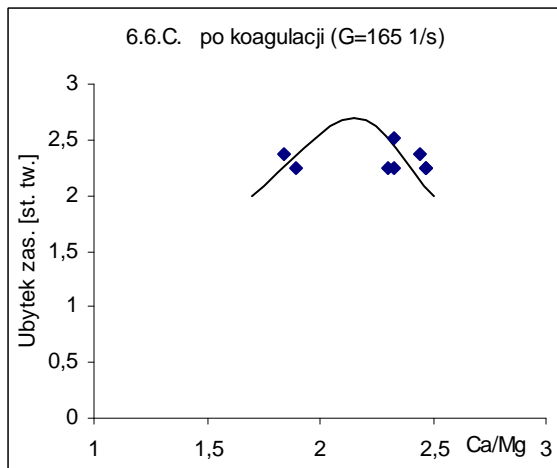
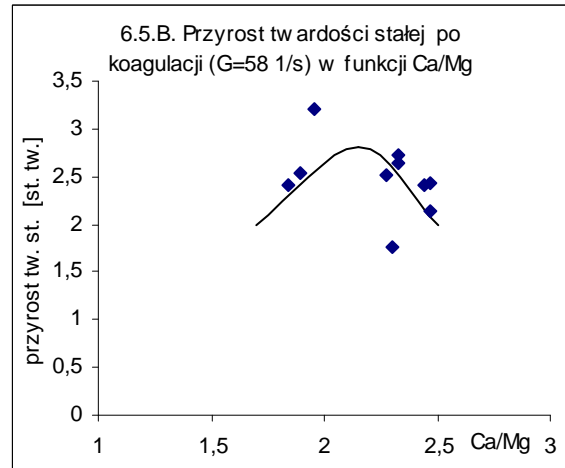
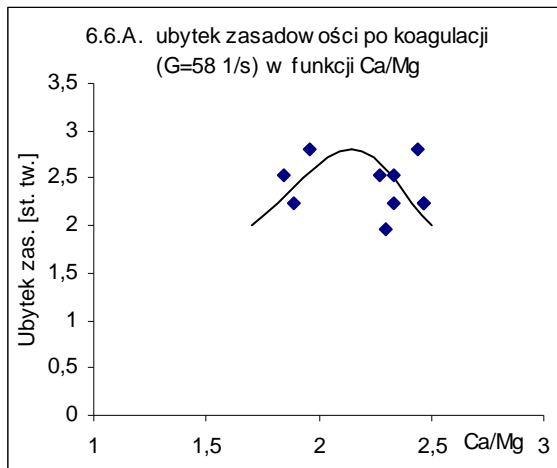
Rys 6.3 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapni i intensywności szybkiego mieszania na stopień zmniejszenia barwy w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu w funkcji stos. molowego Ca/Mg.

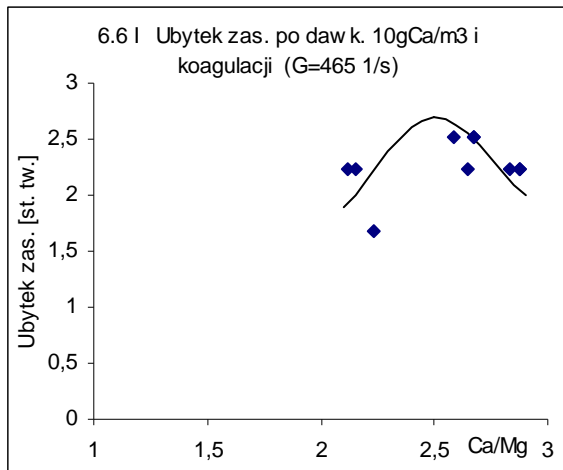


Rys 6.4 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapnia i intensywności szybkiego mieszania na skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń siarczanem glinu wód Odry w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.

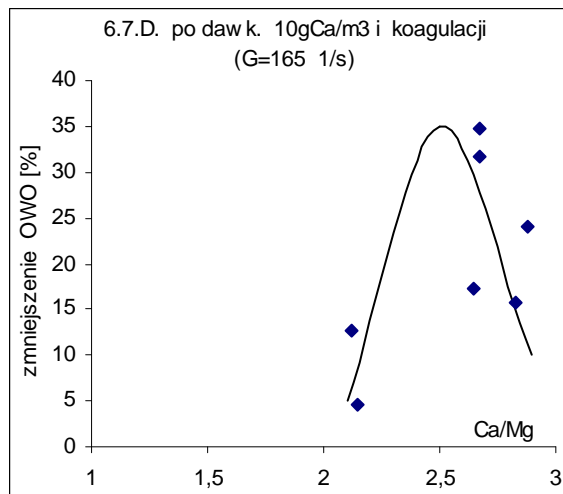
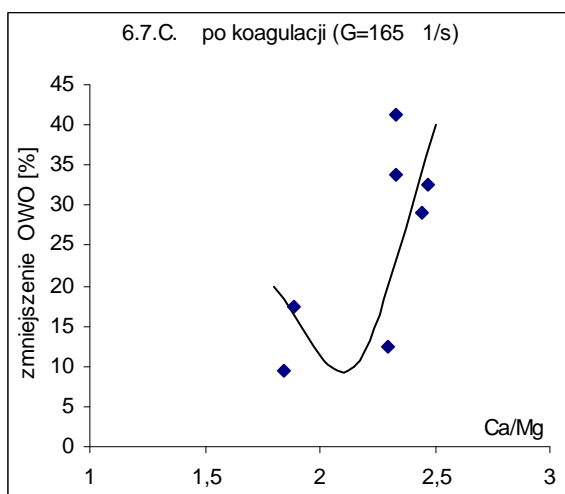
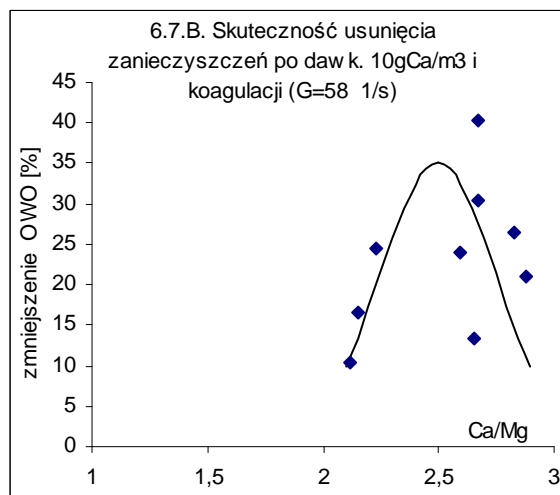
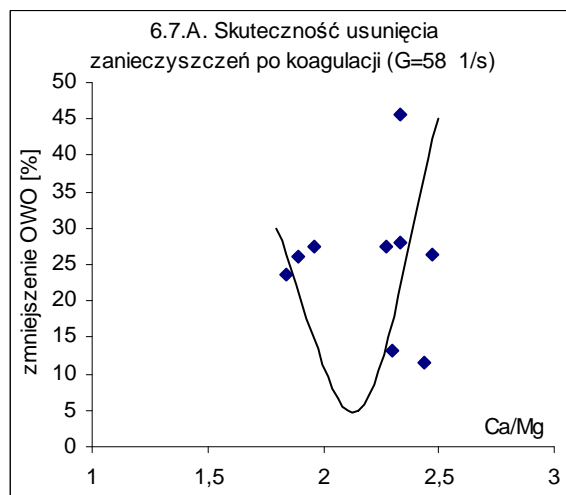


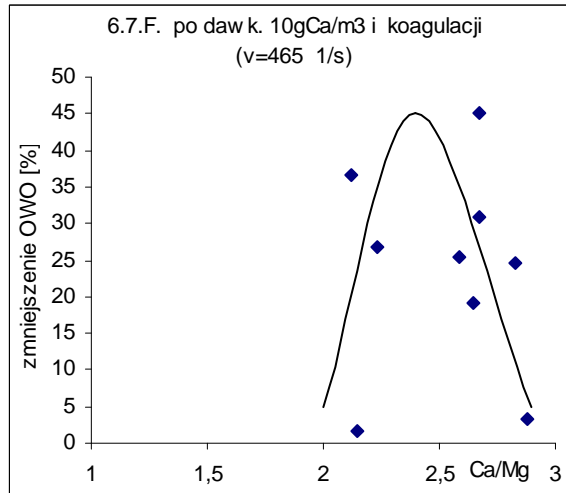
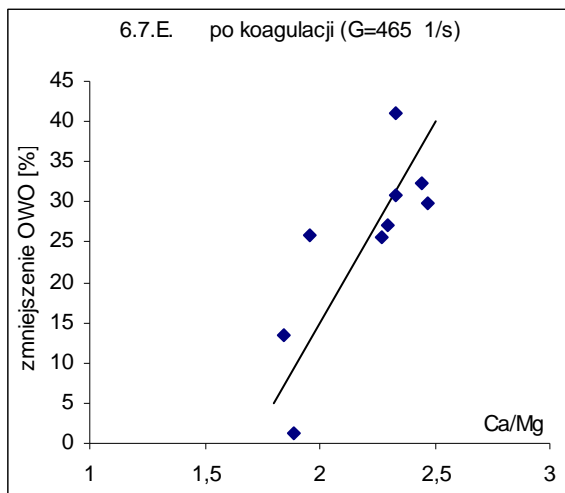
Rys 6.5 (A-F) Wpływ intensywności szybkiego mieszania na zmiany wapnia i magnezu po koagulacji w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.





Rys 6.6 (A-F) Wpływ dawkowania soli wapni i intensywności szybkiego mieszania na stopień ubytku zasadowości i przyrost twardości stałej po koagulacji wód Odry w funkcji stosunku Ca/Mg.





Rys 6.7 Wpływ dawkowania soli wapnia i intensywności szybkiego mieszania na skuteczność usunięcia zanieczyszczeń organicznych w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.