

Politechnika Wrocławska
Wydział Inżynierii Środowiska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska

PRACA DOKTORSKA

*Wpływ biochemicznych przemian zanieczyszczeń na
ich podatność na koagulację*

mgr inż. Anna Chmiel

Promotor

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

Wrocław 2009

SPIS TREŚCI

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	
1. Wody powierzchniowe w Polsce	4
1.1. Zasoby i stan wód powierzchniowych	4
1.2. Główne zanieczyszczenia wód powierzchniowych	7
1.3. Koagulacja – jeden z podstawowych procesów oczyszczania wód powierzchniowych	12
2. Biokoagulacja	14
2.1. Biokoagulacja – wprowadzenie	14
2.2. Mikroorganizmy biorące udział w biokoagulacji	15
2.3. Kationy wapnia i magnezu w procesie biokoagulacji	17
2.3.1. Wiązanie metali w wodach zanieczyszczonych	17
2.3.2. Wiązanie kationów wapnia i magnezu przez substancje humusowe	19
2.3.3. Teoria DLVO	22
2.3.4. Teoria alginianowa	24
2.3.5. Teoria mostków kationów dwuwartościowych	25
2.3.6. Równowaga wapniowo – magnezowa	26
2.4. Substancje humusowe	28
2.5. Biofilmy	31
3. Koagulacja zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych	33
3.1. Koagulacja zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych – wprowadzenie	33
3.2. Podstawy procesu koagulacji	35
3.2.1. Mechanizmy i zjawiska towarzyszące koagulacji	35
3.2.2. Koagulanty	37
3.2.3. Optymalizacja koagulacji – wybór koagulantu	40
3.3. Wpływ składu fizykochemicznego oczyszczanej wody na przebieg i skuteczność koagulacji – wybrane parametry	41
3.3.1. Odczyn pH	41
3.3.2. Wielkość cząstek	43
3.3.3. Substancje humusowe	44
3.3.4. Inne parametry wody	45
4. Wykorzystanie parametrów absorpcyjnych do oceny efektywności oczyszczania wód	47
4.1. Wybrane parametry absorpcyjne	47
4.1.1. Intensywność barwy	48
4.1.2. Absorbancja UV254	50
4.1.3. Iloraz E4/E6	51
4.1.4. Mętność	53
4.2. Przykłady zastosowań parametrów absorpcyjnych do oceny efektywności oczyszczania wód	56
4.2.1. Intensywność barwy	56
4.2.2. Absorbancja UV254	57
4.2.3. Iloraz E4/E6	59
4.2.4. Mętność	60
4.3. Widma absorpcji	62
5. Oczyszczanie wód zanieczyszczonych	64
5.1. Właściwości wód zanieczyszczonych	64
5.1.1. Wody zanieczyszczone	64
5.1.2. Następstwa biokoagulacji i procesów biochemicznego utleniania	65
5.2. Znaczenie stosunku molowego Ca/Mg w procesie oczyszczania wody	69

5.2.1. Stosunek molowy Ca/Mg w kontroli procesów oczyszczania wody	69
5.2.2. Znaczenie stosunku molowego Ca/Mg w przebiegu koagulacji	72
5.2.3. Dawkowanie związków wapnia i magnezu w procesie koagulacji	76
6. Podsumowanie	79
II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	
1. Cel pracy	80
2. Zakres pracy	80
3. Metodyka badań	81
3.1. Sposób przygotowania roztworów badawczych	81
3.1.1. Roztwory badawcze stosowane w serii I	81
3.1.2. Roztwory badawcze stosowane w serii II	81
3.1.3. Badane wody stosowane w serii III	83
3.1.4. Badane wody stosowane w serii IV	84
3.2. Testy koagulacji	85
3.3. Stosowane odczynniki i roztwory chemiczne	86
3.4. Analizy fizykochemiczne	87
3.5. Metodyka oznaczeń i aparatura analityczna	88
4. Charakterystyka roztworów badawczych	90
4.1. Roztwory badawcze stosowane w serii I	90
4.2. Roztwory badawcze stosowane w serii II	91
4.3. Badane wody stosowane w serii III	92
4.4. Badane wody stosowane w serii IV	93
III. WYNIKI I DYSKUSJA	
1. Badanie wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych	94
1.1. Wyniki badań wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych	94
1.2. Omówienie wyników badań wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych	95
2. Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu zanieczyszczeń, na ich właściwości fizykochemiczne oraz na wynik i chemizm koagulacji	96
2.1. Wyniki badań	96
2.1.1. Zmiany składu wody wskutek przebiegu procesów biochemicznego rozkładu	96
2.1.2. Usuwanie zanieczyszczeń w wyniku koagulacji	99
2.1.3. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji	103
2.2. Omówienie wyników badań	104
2.2.1. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu na skład wody	104
2.2.2. Wpływ procesów biochemicznych na chemizm i stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji	106
2.2.3. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji	106
3. Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu, na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji w wodach odry i Oławy	109
3.1. Badania prowadzone na próbach Odry lub Oławy	109
3.1.1. Wyniki badań	109

3.1.1.1. Zmiany składu wody wskutek przebiegu procesów biochemicznego rozkładu	109
3.1.1.2. Usuwanie zanieczyszczeń w wyniku koagulacji	113
3.2. Omówienie wyników badań	116
3.2.1. Wyniki badań	118
3.1.2.1. Wpływ napowietrzania wody i procesów biochemicznego rozkładu na skład wody	118
3.1.2.2. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu i napowietrzania wody na chemizm oraz stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji	117
3.2.2. Omówienie wyników badań	122
3.2.2.1. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu na skład wody	122
3.2.2.2. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu na chemizm i stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji	123
3.3. Badania wpływu stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji	124
3.3.1. Wyniki badań	124
3.3.1.1. Zmiany składu wody wskutek przebiegu procesów biochemicznego rozkładu	124
3.3.1.2. Usuwanie zanieczyszczeń w wyniku koagulacji	127
3.3.2. Omówienie wyników badań	140
3.3.2.1. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na skład wody	140
3.3.2.2. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji	141
4. Badania wpływu równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego, w próbach z Odry i Oławy oraz dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji	144
4.1. Wyniki badań	144
4.1.1. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skład wody	144
4.1.2. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skuteczność koagulacji	156
4.2. Omówienie wyników badań	160
4.2.1. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skład wody	160
4.2.2. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji	162
5. Zastosowanie wyników badań do pomiaru stopnia zanieczyszczenia substancjami organicznymi i stężenia wybranych składników wody oraz do określenia podatności na koagulację	164
IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	168
LITERATURA	171
SPIS TABEL	178
SPIS RYSUNKÓW	179
ANEKS	183

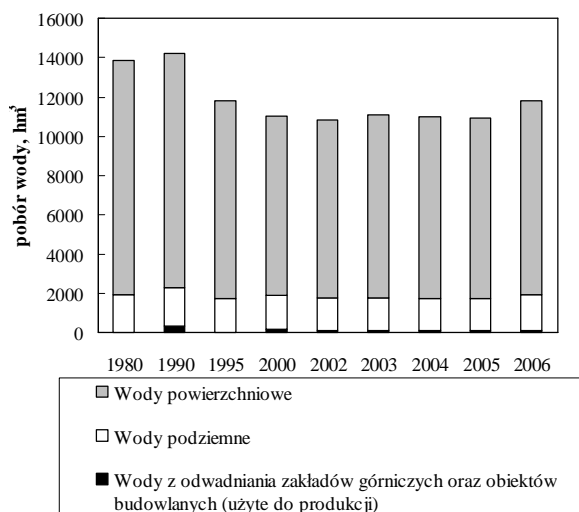
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. WODY POWIERZCHNIOWE W POLSCE

1.1. Zasoby i stan wód powierzchniowych

Całkowita objętość wody na Ziemi wynosi około 1,386 mln km³, z czego 96% to wody słone. Wody słodkie w 68% zmagazynowane są w lodach i lodowcach. Pozostałe 30% wód słodkich znajduje się pod ziemią. [33] Ze światowych zasobów wodnych tylko 1% stanowi woda słodka nadająca się do celów konsumpcyjnych, jest to ok. 37,5 mln km³ wody. Z tego na Polskę przypada około 220 km³ wody, z czego średnio 62 km³ odpływa rzekami – głównie do Bałtyku. [5]

Obszar Polski leży w zlewniskach mórz: Bałtyckiego, Czarnego i Północnego. Odprowadzane są do nich wody odpowiednio z 99,7%, 0,2% i 0,1% powierzchni kraju. [110] Zgodnie z Ustawą prawo Wodne (Ustawa z dn 18 lipca 2001, Prawo Wodne, Dz. U. z 2005 r. Nr 239, poz 2019) Polska podzielona jest na obszary dorzeczy i regiony wodne: Dorzecze Wisły, Dorzecze Odry, części międzynarodowych dorzeczy: Dniestru, Dunaju, Jarft, Łaby, Niemna, Pregoi, Świeżej, Ücker.

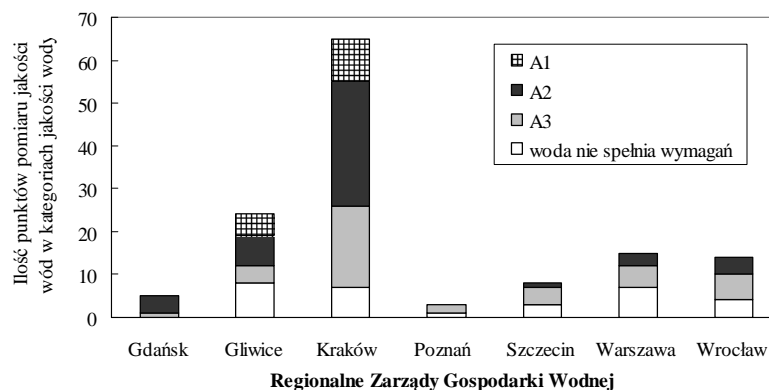


Zasobność wodna obszaru Polski jest kształtowana po stronie przychodów w 97% przez opady atmosferyczne, po stronie rozchodów w 70% przez straty na parowanie i transpirację. W efekcie zasobność wód powierzchniowych, wyrażana wielkością odpływu rzeczno, charakteryzuje się znaczną zmiennością sezonową i zróżnicowaniem z roku na rok.

Rys. 1. Pobór wody na potrzeby gospodarki narodowej i ludności według źródeł poboru [93]

W wieloletnim okresie 1950 – 1995 zasoby wód powierzchniowych Polski wynosiły średnio 61,0 km³, tj. około 1 550 m³ na mieszkańca. [110] Niewielkie ogólnie zasoby wodne rozmieszczone są w Polsce nierównomiernie. Obszary deficytu wód powierzchniowych, obejmujące praktycznie cały pas Nizin Środkowopolskich, związane są głównie z niedostatkami opadów. Wielkość tych obszarów ocenia się na 38,5% powierzchni kraju. [110]

Wielkość odpływu rzeczny z powierzchni Polski waha się w poszczególnych latach od około 30 km³ do 90 km³, a wobec nierównomierności opadów w ciągu roku znaczna część odpływu ma charakter sezonowy. W związku z tym za podstawę obliczenia zasobów dyspozycyjnych bierze się odpływy gwarantowane w 95% czasu. Ocenia się je na 22 km³. Po odjęciu zasobu nienaruszalnego, czyli ilości wody, która musi pozostać w rzekach i zbiornikach wodnych dla zapewnienia funkcjonowania ekosystemów wodnych, szacowanego na 15 km³, pozostaje 7 km³ wody rocznie, którą można bezzwrotnie zużytkować na potrzeby gospodarcze. Dla zaopatrzenia w wodę istotna jest jej realnie dostępna ilość. Po uwzględnieniu wody dopływającej rzekami spoza granic naszego kraju 54 km³ wody, którą należy pozostawić w rzekach, aby zapewnić przetrwanie ekosystemów rzecznych, oraz ilości odpływającej bezużytecznie w czasie wezbrań, pozostałe średnie dyspozycyjne zasoby wodne naszego kraju to około 22 km³ wody rocznie. W przeliczeniu na jednego mieszkańca jest to nie więcej niż 560 m³ w roku, łącznie z wodami zanieczyszczonymi. [131]

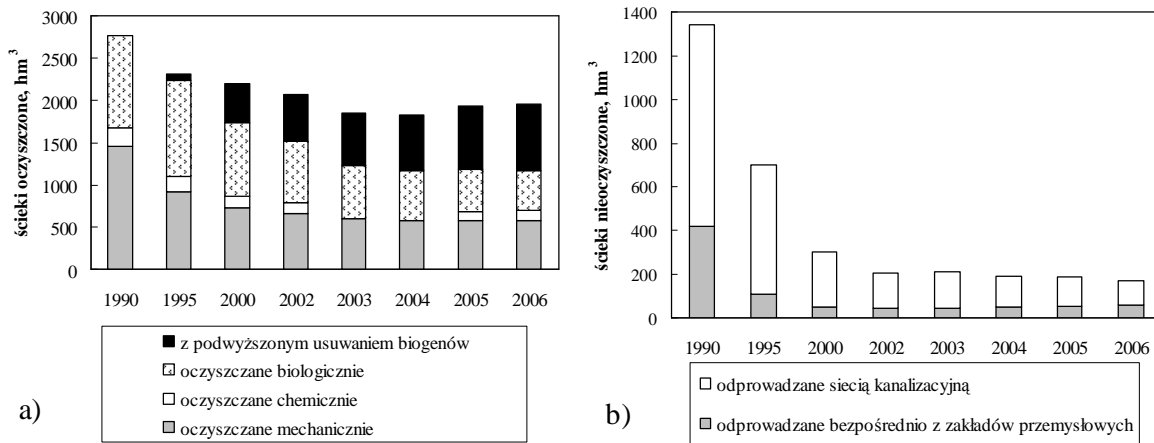


Rys. 2. Ocena wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia według Regionalnych Zarządów Gospodarki Wodnej w 2006 r. [93]

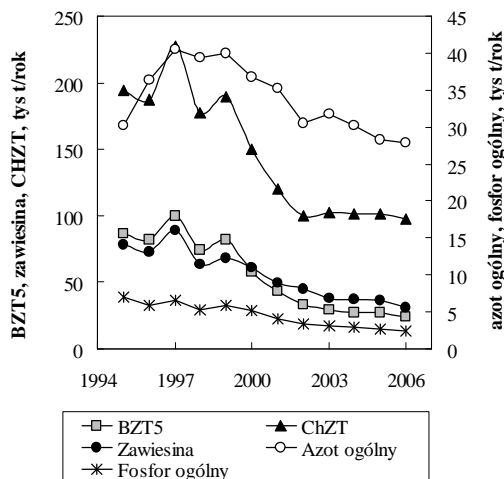
Raport Głównego Urzędu Statystycznego [93] pokazuje, iż w Polsce w latach 1980 – 2006 procentowy udział wody podziemnej i powierzchniowej w poborze wody na potrzeby gospodarki narodowej i ludności utrzymywał się mniej więcej na stałym poziomie, odpowiednio ok. 15% stanowiły wody podziemne, 84% – wody powierzchniowe. Od ok. 2000 r. ogólne zapotrzebowanie na wodę spadło. W 2006 roku pobór wody wyniósł odpowiednio: 9888,2 hm³ – wody powierzchniowe, 1826,1 hm³ – wody podziemne. Zatem wody powierzchniowe stanowiły i nadal stanowią istotne źródło zaopatrzenia w wodę – Rys. 1.

Dyrektywa Rady z dnia 16 czerwca 1975 r. dotycząca wymaganej jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do pozyskiwania wody pitnej w Państwach Członkowskich (75/440/EWG) dzieli ujmowane wody, które są lub mogą być wykorzystane jako surowiec do produkcji wody do spożycia na trzy kategorie jakości wody: A1, A2 i A3,

w zależności od wartości granicznych wskaźników jakości wody i od w następstwie tego stosowanych procesów oczyszczania wody. Do kategorii A1 zalicza się wody najczystsze, wymagające prostego uzdatniania fizycznego, przede wszystkim filtracji i dezynfekcji. Kategoria A2 obejmuje wody gorszej jakości, wymagające wielostopniowego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności wstępnego utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji i dezynfekcji. Wody kategorii A3 to wody najbardziej zanieczyszczone, wymagające wysoko sprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego. Zestawienia z roku 2006 dla Regionalnych Zarządów Gospodarki Wodnej dotyczących klasyfikacji wody w wybranych punktach pomiarowych umieszczono na wykresie – Rys. 2. [93]



Rys. 3. Ścieki przemysłowe i komunalne odprowadzone do wód lub do ziemi [93]



Rys. 4. Ładunki zanieczyszczeń w ściekach komunalnych odprowadzonych po oczyszczeniu do wód lub do ziemi [93]

Potrzeba ochrony wód powierzchniowych i podziemnych, zamierzenia wynikające np. z Dyrektywy UE nr 91/271/EWG dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych, zmienionej dyrektywą Komisji nr 98/15/WE zmuszają do aktywnego działania w zakresie oczyszczania ścieków.

Nowa klasyfikacja dla prezentowania stanu wód powierzchniowych obejmuje pięć klas jakości tych wód, z uwzględnieniem kategorii jakości wody A1, A2 i A3, które określa się jako: Klasa I – wody o bardzo dobrej jakości, Klasa II – wody dobrej jakości, Klasa III – wody zadowalającej jakości, Klasa IV – wody niezadowalającej jakości, Klasa V – wody złej jakości. [93]

Stan wód powierzchniowych, istotnego źródła zaopatrzenia w wodę, ulega poprawie poprzez wzrost świadomości ekologicznej społeczeństwa, działania monitoringowe, jednak wciąż nie jest zadowalający. Raport [93] pokazuje, iż w Polsce do wód lub do ziemi odprowadzono w 2006 r. 2127,7 hm³ ścieków oczyszczonych (łącznie przemysłowych i komunalnych) i aż 167,4 hm³ ścieków nieczyszczonych – Rys. 3.

Wprowadzane w ten sposób do wód ładunki zanieczyszczeń przyczyniają się do problemów przy dalszym ich użytkowaniu. Wprowadzane substancje wpływają na wzrost zawartości zanieczyszczeń organicznych, zawiesin, pierwiastków biogennych – Rys. 4., jak również mikrozanieczyszczeń takich jak metale ciężkie oraz środki powierzchniowo czynne, czy też związki chloroorganiczne lub nitrozoaminy. Zanieczyszczenia dostają się nie tylko wraz ze ściekami, ale pochodzą również z innych źródeł. Poniżej opisano wyniki obserwacji i badań autorów zajmujących się stanem wód powierzchniowych w Polsce, przyczynami i identyfikacją zanieczyszczeń oraz konsekwencjami w odniesieniu do metod i potrzeb uzdatniania wód ujmowanych.

1.2. Główne zanieczyszczenia wód powierzchniowych

Ścieki oczyszczone, różnią się składem od wody do której są odprowadzane, a zatem stanowią źródło zanieczyszczeń. Kowal [63] podsumował negatywne skutki istnienia tego źródła zanieczyszczeń, które powoduje, iż powstają nowe związki organiczne:



– również takie, które zawierają azot i fosfor oraz wzrasta stężenie nieorganicznych takich jak azot amonowy i azotanowy, fosforany i siarczany. Część z nich jest praktycznie nierozkładalna, szczególnie związki takie jak taniny, ligniny, substancje humusowe.

Wprowadzane, nawet niewielkie ładunki pierwiastków biogennych, przyczyniają się do eutrofizacji wód i powodują ich wtórne zanieczyszczenie. W wyniku chlorowania ścieków zawierających azot amonowy powstają chloraminy, toksyczne dla środowiska wodnego. Odnotowuje się również znaczny wzrost zasolenia wód, wskutek wprowadzania ścieków o dużej zawartości związków mineralnych. Obecne w wodzie zanieczyszczenia organiczne mogą wpływać na kompleksowanie zasocjowanych substancji toksycznych i biogennych oraz na koagulację i sedymentację wytworzonych agregatów. [130]

Tab. 1. Grupy i rodziny substancji niebezpiecznych dla środowiska wodnego [94]

Wykaz I grupy i rodzin substancji	Wykaz II grupy i rodzin substancji
1. związki fluorowcwoorganiczne lub substancje, które mogą tworzyć takie związki w środowisku wodnym 2. związki fosforoorganiczne 3. związki cynoorganiczne 4. substancje, co do których udowodniono, że posiadają właściwości rakotwórcze, 5. rtęć i jej związki 6. kadm i jego związki, 7. trwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne 8. trwałe syntetyczne substancje, które mogą pływać, pozostawać w zawieszeniu lub tonąć powodując kolizje z wykorzystaniem wód	1. metale i ich związki (cynk, miedź, nikiel, chrom, ołów, selen, arsen, antymon, molibden, tytan, cyna, bar, beryl, bor, uran, wanad, kobalt, tal, tellur, srebro) 2. biocydy i ich pochodne nie występujące w wykazie I 3. substancje, które wpływają szkodliwie na smak i zapach pochodzących ze środowiska wodnego 4. toksyczne lub trwałe związki organiczne krzemu oraz substancje, które mogą powodować powstawanie takich związków w wodzie 5. fosfor i jego związki nieorganiczne 6. nietrwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne 7. cyjanki, fluorki 8. substancje mające wpływ na warunki tlenowe w wodzie – szczególnie amoniak i azotyny

Obok wprowadzanych do wód ścieków nieoczyszczonych oraz oczyszczonych do istotnych źródeł zanieczyszczeń należą [115], [63]:

- opady atmosferyczne mokre i suche (źródło głównie metali ciężkich, wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), radionuklidów, chlorowanych związków organicznych),
- składowiska odpadów – odcieki i spływy powierzchniowe, szczególnie przy źle prowadzonej eksploatacji (zwiększenie stężenia metali ciężkich, organicznych, nierozkładalnych związków organicznych),
- wymywanie z gleby, migracja i spływy obszarowe,
- niebezpieczne spływy z dróg szybkiego ruchu (przyczyna ponadnormatywnych zawartości zawiesiny ogólnej, WWA, ołowiu, ChZT),
- spływy z terenów rolniczych – nawozy mineralne, środki ochrony roślin, WWA, środki powierzchniowo czynne, związki azotu,
- użytkowanie rekreacyjne wód – sporty motorowodne (do wód dostają się paliwa i stosowane do nich dodatki, np. metylo-tertiar-butyleter),
- awarie, np. wycieki ropy naftowej,
- procesy życiowe organizmów wodnych i glebowych (szczególnie niebezpieczne są mikrocystyny produkowane przez sinice),
- desorcja zanieczyszczeń zdeponowanych w osadach dennych,

– odprowadzanie wód o podwyższonej temperaturze (wody powierzchniowe, w strefie klimatycznej do której należy Polska, charakteryzują się sezonową zmiennością temperatury od 0°C do ponad 20 °C).

Dąbrowski [18] zwraca uwagę, iż ładunki zanieczyszczeń transportowane kanałami ogólnospławnymi do przelewów burzowych stanowią zagrożenie dla jakości wód odbiornika. Uwalniane zanieczyszczenia z osadów kanalizacyjnych oraz odprowadzane ścieki komunalne, deszczowe (niebezpieczne zwłaszcza po okresie suszy i po zimie) oraz wody roztopowe powodują długotrwałe zmiany parametrów wody.

W opracowaniu [94] zajęto się prawną kwestią wprowadzania do wód substancji niebezpiecznych. Główna dyrektywa wspólnoty europejskiej – „dyrektywa matka” (76/464/EWG) z dnia 4 maja 1976 r. zawiera wykaz grup i rodzajów substancji, które uznano za szczególnie niebezpieczne dla środowiska wodnego – Tab. 1. Dla podanych substancji, w odrębnych dyrektywach, ustala się wymogi dotyczące uzyskiwania pozwoleń na ich odprowadzanie do wód oraz norm emisji do kanalizacji. Natomiast dyrektywa 96/61/EWG dotycząca zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń środowiska (dyrektywa IPPC) wprowadza zasadę ustalania dopuszczalnych emisji zanieczyszczeń w zależności od procesów i rodzaju produkcji oraz kontroli emisji w źródle jej powstawania. W dyrektywie tej zwraca się uwagę na następujące substancje: związki organohalogenowe, związki fosforoorganiczne, substancje i preparaty posiadające właściwości rakotwórcze i mutagenne, trwałe węglowodory oraz inne trwałe i biokumulowane substancje toksyczne, cyjanki, metale i ich związki, arsen i jego związki, biocydy i preparaty ochrony roślin, materiały w zawiesinie, substancje powodujące eutrofizację oraz substancje źle wpływające na warunki tlenowe wód (BZT, ChZT). [94]

Do najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń występujących w wodach, często w niewielkich ilościach, należą tzw. trwałe zanieczyszczenia organiczne, stanowiące grupę związków, które mają właściwości toksyczne, są trwałe i ulegają bioakumulacji. Ich występowanie niesie ze sobą ryzyko powstania wtórnych produktów dezynfekcji, takich jak THM (trihalometany) oraz HAA (kwasy halogenooctowe). Do trwałych zanieczyszczeń organicznych należą głównie [100]:

- pestycydy chloroorganiczne – DDT, aldryna, dieldryna, endryna, heptachlor, heksachlorobenzen – hydrofobowe, dostają się do wody wraz ze środkami owadobójczymi,
- PCB (polichlorowane bifenyle) – pochodzą z produkcji i użytkowania cieczy izolacyjnych, płynów hamulcowych, płynów w transformatorach kondensatorowych,

– WWA (wielopierścieniowe węglowodory) – dostają się do wody z procesów spalania związków organicznych w przemyśle, odpadów, ze spalin z pojazdów mechanicznych, z pożarów lasów.

Istotnym wskaźnikiem określającym występowanie związków chloroorganicznych jest parametr AOX (adsorbowalne halogeny organiczne), nie wymagający identyfikacji poszczególnych substancji.

Tab. 2. Zanieczyszczenia oznaczane w wodach Wisły – 2005 r. [100]

Substancja	Jednostka	Zakres
Σ Pestycydów	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,010 ÷ 0,054
Σ PCB	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,009 ÷ 0,058
Σ Chlorofenoli	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	nw ÷ 0,501
Σ WWA	ng/dm^3	79,6 ÷ 233,1
AOX	$\mu\text{gCl}/\text{dm}^3$	18,1 ÷ 51,6
OWO	mg/dm^3	4,92 ÷ 12,6

Przykładowe wyniki badań nad zawartością zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych w Polsce zamieszczono w pracy [100]. Autorzy zajęli się analizą zawartości substancji organicznych w wodach Wisły, ze szczególnym uwzględnieniem trwałych zanieczyszczeń organicznych. Korzystając z pięciu punktów pomiarowych (Kraków, Anopol, Warszawa, Włocławek i Gdańsk) otrzymano sumaryczne zawartości wybranych substancji (pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli – PCB, chlorofenoli, WWA, OWO oraz adsorbowalnych halogenów organicznych – AOX) – Tab. 2. Uzyskane rezultaty badań pokazują konieczność kontroli takich zanieczyszczeń również w innych rzekach.

Główna frakcja organiczna występująca w wodach powierzchniowych to naturalne domieszki, którymi są substancje humusowe (SH) – ich źródłem mogą być również ścieki. SH powodują istotne zwiększenie intensywności barwy wody i często rzutują na właściwości technologiczne tych wód. Szacuje się, iż w ekosystemach słodkowodnych na Ziemi znajduje się ok. 0,6 mld t węgla w postaci rozpuszczonych substancji humusowych [36]. Złożona budowa chemiczna SH nie jest jeszcze w pełni poznana, a podawane wzory strukturalne mają charakter hipotetyczny. Związki te charakteryzują się dużą reaktywnością, co wiąże się z ich rolą w przenoszeniu, zatrzymywaniu i kumulowaniu niebezpiecznych substancji takich jak pestycydy, PCB, WWA. Poza tym SH są ligandami wiążącymi się z metalami ciężkimi oraz prekursorami szkodliwych THM – ów i innych halogenowych związków organicznych, tworzących się w procesie dezynfekcji wody. Innym problemem jest wpływ obecnych w wodzie kwasów humusowych

(KH) na procesy wtórnego zanieczyszczenia poprzez intensyfikację procesów korozji w sieciach wodociagowych – przy niewielkich stężeniach SH, tworzenie się warstwy ochronnej węglanu wapnia oraz przy większych stężeniach powstawania namulów (osadów będących mieszaniną SH, węglanu wapnia i materiału mineralnego). [98]

Jeśli chodzi o sole rozpuszczone w wodach powierzchniowych, najczęściej jest ich mniej niż w wodach podziemnych. Wapń (Ca^{2+}) i magnez (Mg^{2+}), dwa główne kationy, występują w wodorowęglanach, azotanach, siarczanach i chlorkach, pochodzą głównie ze źródeł naturalnych. Na obszarach silnie zurbanizowanych i niezurbanizowanych zawartość wapnia i magnezu w wodach deszczowych jest na zupełnie innym poziomie. Wyższe stężenia na terenach zurbanizowanych spowodowane są obecnością pyłów ze spalania węgla i działalności przemysłowej. Zawartość jonów wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych wzrasta z biegiem rzeki. Zmiany stężenia wapnia i magnezu spowodowane są odprowadzaniem ścieków komunalnych i przemysłowych oraz wód kopalnianych. Podczas oczyszczania ścieków stężenie magnezu ulega zmniejszeniu w stosunku do zawartości w ściekach dopływających, natomiast w przypadku wapnia obserwuje się wyższe stężenia w ściekach po oczyszczaniu rzędu 160 mgCa/dm^3 w stosunku do stężenia notowanych na dopływie do oczyszczalni. Zawartość wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych jest uzależniona od pory roku. Zwiększone opady deszczu i roztopy w okresie wiosennym znacznie obniżają ich stężenie. [61]

Ogólnie można stwierdzić, iż wody powierzchniowe są zanieczyszczone chemicznie i biologicznie. Zawierają substancje chemiczne nieobojętne dla zdrowia oraz bakterie i wirusy patogenne. Z tego względu woda musi być poddawana intensywnym procesom oczyszczania.

Należy dążyć do uzyskania wody bezpiecznej pod względem mikrobiologicznym oraz chemicznym. Stopień do jakiego powinna być oczyszczona jest w Polsce regulowany przez dopasowane do norm europejskich Rozp. Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 123, poz. 858). Regulacje prawne dotyczą jakości wody pod względem mikrobiologicznym, chemicznym i organoleptycznym.

Istotne jest również to, aby woda po procesach uzdatniania charakteryzowała się stabilnością biologiczną. Jak podaje [124] stabilność biologiczna wody to cecha wyrażająca się brakiem skłonności do wtórnego rozwoju w niej mikroorganizmów podczas transportu i magazynowania. Zatem woda stabilna biologicznie nie umożliwia rozwoju mikroorganizmów w zbiornikach wody czystej i sieci wodociagowej. [124] Najważniejszą metodą utrzymania

stabilności biologicznej wody jest taki dobór procesów i parametrów technologicznych, aby jak najskuteczniej usunąć z niej nieorganiczne i organiczne substraty podatne na biodegradację, będące źródłem energii dla mikroorganizmów.

1.3. Koagulacja – jeden z podstawowych procesów oczyszczania wód powierzchniowych

Na świecie prowadzi się szerokie badania nad przebiegiem, efektywnością, skutkami koagulacji, również łączenie z innymi procesami. Poniżej przedstawiono kilka zagadnień, poruszanych w pracach, związanych z tematem koagulacji, jako procesem oczyszczania wody.

Koagulacja jest najlepszym procesem podczas którego usuwane są substancje humusowe. Najlepsze efekty uzyskuje się przy połączeniu z odpowiednio prowadzoną filtracją i sorpcją na węglu aktywnym – można w ten sposób uzyskać do 60% ÷ 80% usunięcia związków organicznych. Znacząco obniża się poziom mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak pestycydy, WWA, SPC, prekursorzy ChZO. [119], [98], [115]. Bolto i in. [3] zalecają do usuwania zanieczyszczeń organicznych połączenie koagulacji – powodującej zatrzymanie większych cząsteczek, oraz wymiany jonowej – mniejszych i o wyższym ładunku.

Prowadzone badania zmierzają w kierunku optymalizacji procesu. W pracy [27] badano efektywność koagulacji głównie pod kontem usuwania OWO oraz prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, przy jednoczesnej minimalizacji dawki oraz stężenia koagulantu w wodzie oczyszczonej. Wyniki pokazały silną zależność od odczynu wody oraz temperatury. Optymalizacją zajmowali się również [28], [126]

Page [95] zwraca uwagę na wady koagulacji, do których należą zmniejszenie stabilności biologicznej wody, co wiąże się z pozostawianiem w wodzie łatwo biodegradowalnych, niskocząsteczkowych zanieczyszczeń organicznych.

Kowalski [71] pokazuje, iż właściwości powstających w wodach zanieczyszczonych konglomeratów wpływają znacząco na przebieg i efekt koagulacji. Badania pod tym kontem zostały przeprowadzone np. poprzez dawkowanie obojętnych soli wapnia i magnezu w celu zmiany równowagi wapniowo – magnezowej obecnych w wodzie konglomeratów.

Lee i Westerhoff [83] prowadzili badania pod kontem usuwania organicznych rozpuszczonych związków azotu w procesie koagulacji siarczanem glinu. Dodatkowo sprawdzano wpływ dawkowania polimerów kationowych. Wyniki uzyskane w pracy wskazywały na celowe zastosowanie wspomagania koagulacji, przy odpowiednio wyznaczonych dawkach

stosowanych środków chemicznych. Wielu autorów bada skuteczność i mechanizm działania różnych koagulantów, np. wstępnie zhydrolizowanych [104], [23] sporządzonych według własnej receptury i rzadziej stosowanych [24], [11].

Poza dawkowaniem do wody substancji wspomagających, np. polielektrolitów [9] [83] efekty procesu koagulacji może poprawić wstępne utlenianie substancji organicznych, które tworzą warstwy ochronne i stabilizują koloidy. Coraz powszechniej pisze się o optymalizacji koagulacji przez pośrednie ozonowanie [4]. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń obecnych w wodzie, utlenianie chemiczne może poprawiać lub pogarszać efekty koagulacji tych zanieczyszczeń, gdyż istnieje niebezpieczeństwo powstawania ubocznych produktów utleniania, zwykle trudniejszych do usunięcia niż substraty utleniania.

W pracy Krocak i in. [80] badano możliwości i efekty zastosowania koagulacji dwustopniowej. Jest to metoda obniżenia dawki stosowanych koagulantów, która znacząco ograniczała wzrost agresywności korozyjnej wody, przy jednoczesnych dużych nakładach inwestycyjnych na urządzenia w stosunku do procesu jednostopniowego.

Koagulacja zanieczyszczeń jest procesem badanym przez wielu autorów. Mimo to wciąż pozostaje wiele możliwości uzyskania jego większej efektywności. Wyjaśnienie zachodzących zjawisk w wodach zanieczyszczonych – ich wpływu na przebieg i efekty procesów oczyszczania ujmowanych wód mogą wnieść cenne wskazówki do ich optymalizacji i podniesienia sprawności oraz otrzymania wody stabilnej biologicznie, co wydaje się być jednym z najważniejszych zadań w zakresie przygotowania wody.

2. BIKOAGULACJA

2.1. Biokoagulacja – wprowadzenie

Wprowadzane ścieki do wód powierzchniowych powodują zmiany ich składu: wzrasta stężenie zanieczyszczeń podatnych na rozkład biochemiczny, składników mineralnych, mikrozanieczyszczeń organicznych, substancji biogenych oraz metali ciężkich. Równocześnie przebiegają procesy biochemicznego utleniania zanieczyszczeń organicznych przez mikroorganizmy, rozwój i obumieranie glonów, co powoduje przyrost fitoplanktonu i zmianę stężenia substancji refrakcyjnych. Kowalski [65] podaje, iż obserwowano ich przyrost w przeliczeniu na ChZT ok. 3 krotnie większy od ładunku BZT₅ wprowadzonego do wód powierzchniowych.

Pojecie koagulacji rozumiane jest jako proces, prowadzący do zmniejszenia stopnia dyspersji układu koloidalnego, w wyniku którego pojedyncze cząsteczki fazy rozproszonej łączą się w większe aglomeraty. Koagulacja następuje pod wpływem różnych czynników, najczęściej jest to neutralizacja ładunku koloidu oraz zmniejszenie potencjału elektrokinetycznego. Natomiast biokoagulacja wiąże się z występowaniem w fazie rozproszonej mikroorganizmów – pojedynczych komórek oraz koloni bakterii, w obecności kationów oraz egzopolimerów (EPS - extracellular polymeric substances), które łączą się w większe skupiska. [54] W wyniku neutralizacji ładunku ujemnego, którym obdarzone są komórki, przez przyłączanie kationów, zwłaszcza wapnia i magnezu, w obecności egzopolimerów powstają złożone aglomeraty. Mechanizm tego procesu związany jest również z tworzeniem się biofilmów, a więc adhezji mikroorganizmów na różnych powierzchniach. Formowanie się tego typu kłaczków prowadzi do rozwoju osadu czynnego, w przypadku biologicznych reaktorów oczyszczania ścieków lub powstawania osadów w wodach zanieczyszczonych.

Substancje humusowe (SH), stanowiące znaczny procent materii organicznej, znajdującej się w wodach powierzchniowych, odgrywają istotną rolę w biokoagulacji, gdyż jako sorbenty aktywnie uczestniczą w procesach wymiany jonowej, tworząc trwałe kompleksy metaloorganiczne. [99]

Przekształceniu i transportowi ulegają również substancje zaadsorbowane na powierzchni wytworzonych kłaczków. Związki organiczne, obecne w środowisku wodnym w formie rozpuszczonej, wpływają na migrację makro- i mikrokationów oraz na wiele składników odżywczych. Związki organiczne wiążą się z jonami magnezu, wapnia, żelaza, co przy wysokich stężeniach substancji humusowych w wodach powierzchniowych powoduje dłuższe

utrzymywanie w wodzie składników odżywczych, a to w rezultacie może prowadzić do eutrofizacji zbiorników wodnych. [135], [136]

Podejmuje się próby opisu i wyjaśnienia tego typu zjawisk, w tym rolę kationów w zachodzących procesach, za pomocą różnych teorii oraz tworząc teoretyczne modele powstających aglomeratów. Najczęściej autorzy powołują się na tzw. teorię DLVO opisującą również klasyczne układy koloidalne [54]. Uwzględniając budowę znaczącej frakcji materii organicznej w środowisku wodnym, tj. substancji humusowych rozważa się również równowagę wapniowo – magnezową, charakteryzowaną przez molowy iloraz wapnia do magnezu Ca/Mg, który może być wykorzystywany do opisu zjawisk zachodzących zarówno w wodach naturalnych, jak i poddawanych procesom oczyszczania.

Biorąc pod uwagę skład wód powierzchniowych, w których występują mikroorganizmy, substancje humusowe i inne zanieczyszczenia lub domieszki organiczne, przy jednoczesnej obecności kationów wapnia i magnezu, aglomeraty, które się wytwarzają można nazwać **kompleksami humusowo-organicznymi (KHO)** lub kompleksami metaloorganicznymi [99].

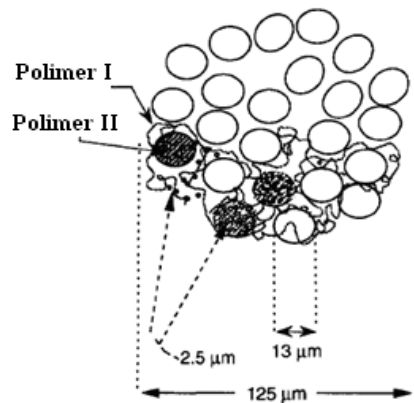
2.2. Mikroorganizmy biorące udział w biokoagulacji

Bakterie gramdodatnie i gramujemne mają zdolność do syntetyzowania i wydzielania substancji o charakterze polimerów, tworzących otaczającą komórkę i związaną z nią otoczkę. Polimery te mogą stanowić warstwę luźno związaną z komórką, przybierającą formę włókienek sterczących na zewnątrz komórek, zwaną glikokaliksem lub są całkowicie odłączone od komórki bakteryjnej i ją otaczają tworząc warstwę śluzową. Polimery wchodzące w skład otoczki to: polisacharydy, polipeptydy lub polisacharydopolipeptydy. Zewnątrzkomórkowe polimery mają różnorodne funkcje oraz właściwości, które zależą w dużym stopniu od sposobu ich ukształtowania wokół komórki. Egzopolimery poza ochroną komórki przed wysychaniem i szkodliwymi czynnikami, wpływają także na przechodzenie związków chemicznych do jak i z komórki.

Oslony komórkowe mają charakter anionowy, a wiązanie metali może być skutkiem adsorpcji jonowymiennej, przyciągania elektrostatycznego, bądź reakcji chemicznych. Liczne drobnoustroje mają zdolność do pobierania z roztworów, zateżania i akumulacji różnych metali. Proces ten może przebiegać według następujących mechanizmów: gromadzenia wewnątrzkomórkowego, wiązania metali ze ścianą komórkową lub błoną cytoplazmatyczną, tworzenia się kompleksów jonów metali z substancją zewnątrzkomórkową, która posiada strukturę polisacharydową lub glikoproteinową. Główną rolę w procesach

zewnątrzkomórkowego wiązania metali przez drobnoustroje odgrywają procesy wymiany jonowej oraz tworzenia trwałych kompleksów. W procesie powierzchniowej biosorpcji biorą udział fizykochemiczne zjawiska wymiany jonowej, a następnie zachodzi prawdopodobnie krystalizacja metalu na powstałych w ten sposób zarodkach. W procesach wymiany jonowej uczestniczą grupy funkcyjne polimerów i makrocząsteczek komórkowych, a w szczególności grupa karboksylowa i fosforanowa.

Drobnoustroje takie jak bakterie, drożdże, pleśnie wydzielają do środowiska powierzchniowo – czynne metabolity zwane biosurfaktantami, które mogą również stanowić składnik ściany komórkowej mikroorganizmów. Biosurfaktanty wywierają wpływ na powierzchnie międzyfazowe. Są to związki o różnorodnych formach chemicznych i właściwościach powierzchniowo – czynnych. Prawdopodobnie umożliwiają one wzrost mikroorganizmów na substratach, które nie mieszają się z wodą, w tym węglowodorach i olejach roślinnych. oraz odgrywają rolę w rozkładzie alkanów przez mikroorganizmy. Domańska i Kisielewska [22] opisują model oddziaływania biosurfaktantów na alkanę, który zakłada transport alkanów, możliwy dzięki ich powinowactwu do hydrofobowej otoczki komórki. Następnie alkanę tworzą wewnątrz komórek różnej wielkości aglomeraty.



Rys. 5. Uproszczony model kłaczkowego osadu, zakładający istnienie trzech warstw mikroklaczków [52]

Mikroorganizmy produkują mieszaniny biosurfaktantów, które mają budowę typowego związku powierzchniowo – czynnego: składają się z części hydrofobowej i hydrofilowej.

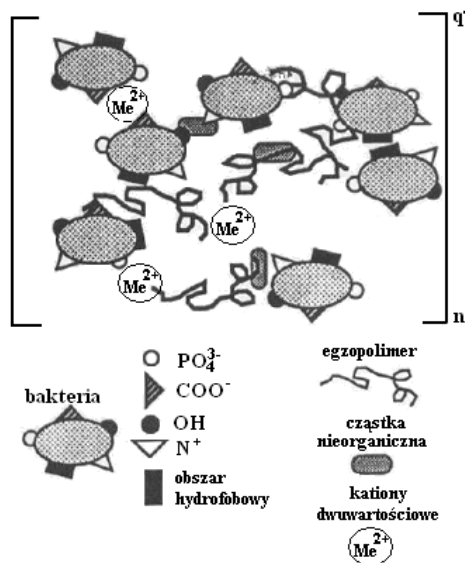
Część hydrofilowa może być jonowa lub obojętna i zawierać: grupy karboksylowe –COOH, mono-, di- i polisacharydy, grupy funkcyjne białek estrowe lub alkoholowe, aminokwasy, grupy fosforanowe [22].

Jordan i in. [52] na podstawie badań opracowali model struktury kłaczkowego osadu czynnego – Rys. 5. Model zakłada istnienie trzech warstw mikroklaczków, wśród których główne części, najmniejsze mają rozmiar 2,5 µm – bakterie, następne – 13 µm to połączone polimery

zewnątrzkomórkowe, tworzące żel i formujące w ten sposób większe agregaty o średnicy 12,5 μm . Przyjmuje się istnienie dwóch typów polimerów. Pierwszy może łączyć razem mikroklązki 13 μm a także łączyć wyizolowane cząstki 2,5 μm . Natomiast struktura polimeru typu II oraz połączenia mikroorganizmów wewnątrz 2,5 i 13 μm cząstek nie jest jeszcze poznana. Na podstawie wykonanych badań mikroskopowych stwierdzono, iż żel łączący razem poszczególne komórki ma budowę polisacharydu.

2.3. Kationy wapnia i magnezu w procesie biokoagulacji

2.3.1. Wiązanie metali w wodach zanieczyszczonych



Rys. 6. Wiązanie metali w osadzie czynnym [123]

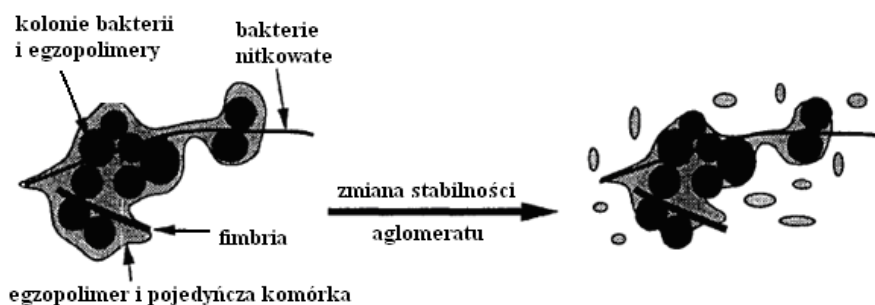
Powstawanie połączeń pomiędzy polimerami oraz pomiędzy polimerami i powierzchnią bakterii, czy też struktury polimerowe w znacznym stopniu wpływają na proces flokulacji. Ponieważ białka są głównym składnikiem zewnątrzkomórkowych polimerów, stanowiąc ponad 65% ogólnego węgla organicznego (OWO), odgrywają kluczową rolę w formowaniu się klązzków osadu. [20]

Jak podaje [123] struktura klązka ma ujemny ładunek, co jest rezultatem fizykochemicznych oddziaływań pomiędzy mikroorganizmami (głównie bakteriami), cząsteczkami nieorganicznymi (krzemionką, fosforanem wapnia, tlenkami żelaza), zewnątrzkomórkowymi polimerami (pochodzącymi z procesów metabolizmu i rozkładu mikroorganizmów: proteiny, DNA, polisacharydy i lipidy lub ze ścieków, np. celuloza, substancje humusowe) oraz kationami [123] – Rys. 6. Egzopolimery tworzą trójwymiarowe struktury lub żel, w których łącznikami są kationy wapnia i magnezu.

Cząsteczki białka mają ładunek będący sumą dodatnich i ujemnych ładunków bocznych reszt aminokwasów, znajdujących się na powierzchni białka, zdolnych do jonizacji. Niektóre z grup reaktywnych aminokwasów, jak kwas asparaginowy oraz glutaminowy, zawierają dodatkowe grupy karboksylowe, które mają ładunek ujemny. Seryna i treonina zawierają grupy hydroksylowe, cysteina ma grupę hydrosulfidową, metionina zaś w alkilowym łańcuchu

bocznym, eterowo związany atom siarki. W przypadku białek proces zachodzi przede wszystkim wskutek tworzenia związków kompleksowych. Ujemnie naładowane grupy karboksylowa i hydroksylowa, a także grupa aminowa mająca wolną parę elektronów tworzą kompleksy z elektrododatnimi metalami.

Stwierdzono, że składniki wchodzące w skład egzopolimerów są wiązane słabymi siłami, a tym samym odgrywają ważną rolę w utrzymaniu stabilności wytworzonego kłaczkosadu [54]. Dodatkowo kationy wapnia w znacznym stopniu wpływają na ładunek powierzchniowy, a tym samym na wiązanie odpowiednich makromolekuł. Prawdopodobnie wytwarzane są układy typu polimer – koloid. Znaczenie jonów wapnia w formowaniu się kłaczków osadu potwierdza [6].



Rys. 7. Wpływ kationów na stabilność kłaczków osadu [54]

Jeśli chodzi o kationy magnezu są one słabszymi flokulantami niż jony wapnia. Jest to zgodne z ogólną teorią koloidów, co do wyższego stopnia hydratacji dla jonów magnezu niż dla wapnia. Spadek stężenia wapnia prowadzi do wzrostu ujemnego ładunku powierzchniowego i desorpcję organicznych makrocząsteczek. Zatem zmiana stężenia wapnia lub magnezu wpływa na trwałość kłaczkosadu a przez to może prowadzić do uwalniania materii organicznej, a w konsekwencji do wtórnego zanieczyszczenia wody – Rys. 7.

Kowalski [68] pokazuje, iż wynikiem wpływu procesów biochemicznych na zawartość wapnia i magnezu jest uzyskana zależność zmiany BZT_5 od stosunku molowego Ca/Mg. Dla badanych próbek wód, pochodzących z różnych rzek, BZT_5 wody malało wraz ze spadkiem wartości Ca/Mg. Ta zależność jest obustronna, co oznacza, że procesy biochemiczne wpływają na stężenie wapnia i magnezu, a z drugiej strony kationy Ca^{2+} i Mg^{2+} są związane z destabilizacją zanieczyszczeń, będąc istotnym elementem agregatów powstających podczas biokoagulacji.

2.3.2. Wiązanie kationów wapnia i magnezu przez substancje humusowe

SH	D	R
-(I)COOH		
-(II)COOH	H ⁺	H ⁺
-(I)COO ⁻		
-(II)COO ⁻		
-SHK-H	Al ³⁺	Al ³⁺
-(I)COO	Al ³⁺ , AlOH	AlOH ²⁺
-(II)COO		
-(I)COO	Al ³⁺ , AlOH	Al(OH) ₂ ⁺
-SHK		
-(II)COO		
-SHK	Al ³⁺ , AlOH	
-(I)COO		
-(II)COO	Ca	Ca ²⁺
-(I)COO		
-SHK		
-(II)COO	Ca	Ca ²⁺
-SHK		
-(II)COO	Ca	Ca ²⁺
-SHK		
-SHK		X ⁻

Rys. 8. Budowa miceli substancji humusowych [120]

Substancje humusowe występujące w środowisku wodnym stanowią część materiału organicznego pochodzenia zarówno naturalnego jak i dostającego się wraz ze ściekami. W wodach tworzą metaloorganiczne połączenia, zwłaszcza kompleksy żelazowo – humusowe.

Jedną z ważnych cech substancji humusowych obecnych w wodach powierzchniowych jest zdolność do wiązania kationów, w tym wapnia i magnezu. Do opisu wymiany kationów w humusowym układzie koloidalnym można posłużyć się zaproponowanym przez Tippinga, tzw. modelem IV [120].

Kationy wapnia i magnezu wiązane są na powierzchni substancji humusowych głównie przez grupy karboksylowe – Rys. 8. W modelu pominięto jony: F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻. Dodatkowo zakłada się iż kationy Mg²⁺ zachowują się tak samo jak Ca²⁺, natomiast K⁺ oraz NH₄⁺ jak jony Na⁺.

Warstwa dyfuzyjna (D) kontaktuje się z roztworem wodnym (R), w którym dominują, w jej bezpośrednim sąsiedztwie, kationy oraz w mniejszej ilości aniony. Ilość kationów związanych w warstwach D i R zależy od odczynu pH, który decyduje o stopniu dysocjacji grup karboksylowych (-COOH) oraz grup słabokwasowych (SłK), wśród których dominują grupy fenolowe (-ArOH), mogące oddawać protony przy pH < 7, tylko przez wymianę na jony metali. SH mają zwykle ujemny ładunek, zatem kationy są przyciągane, a aniony odpychane.

Do elektrostatycznego opisu oddziaływań pomiędzy SH a jonami metali Tipping posługuje się następującymi wielkościami: z - ładunek kationu, Z- ładunek SH, w – współczynnik oddziaływań elektrostatycznych, K(Z) - stała zależna od ładunku, K – wewnętrzna stała równowagi. Model zakłada istnienie dwóch typów grup karboksylowych, oznaczonych odpowiednio (I) i (II). Przykładowo dysocjacja (I)COOH wyrażona jest następującymi równaniami (odpowiednio [(I)COO⁻] oraz [(I)COOH] oznaczają stężenia, natomiast {H⁺} aktywność jonów w roztworze (R)):



$$K(Z) = \frac{[(D)\text{COO}^-]\{\text{H}^+\}}{[(I)\text{COOH}]} = K e^{2wz} \quad (2)$$

W opisywanych warstwach D i R dochodzi do migracji jonów, gdyż w każdym punkcie tego rodzaju układów spełnione muszą być dwa warunki: równość potencjału chemicznego elektrolitu oraz równość elektroobjętości. To zjawisko elektryczne, związane z potencjałem elektrokinetycznym, zwane jest równowagą membranową Donnana. [120] Wobec tego stężenia kationów w poszczególnych warstwach spełniają następujące zależności (M – kationy metali oraz dodatnio naładowane kompleksy, takie jak AlF^+):

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

Tab. 3. Wapń i magnez związany ze związkami organicznymi [136]

Kationy	Woda z jeziora				Woda z kanału			
	Woda surowa	Po zakwaszeniu do pH=2 i oddzieleniu związków org.	Związane ze związkami org.		Woda surowa	Po zakwaszeniu do pH=2 i oddzieleniu związków org.	Związane ze związkami org.	
			mg/dm ³	%			mg/dm ³	%
Ca ²⁺	76,50	86,60	10,10	11,6	119,0	131,00	12,00	9,10
Mg ²⁺	19,74	25,87	6,13	23,7	21,10	27,25	6,15	22,60

Skutkiem tego, zmianie stężenia kationów w roztworze (R) musi towarzyszyć odpowiadająca zmiana w warstwie dyfuzyjnej (D) [58]. Zatem, z uwagi na specyficzną budowę SH, w procesie biokoagulacji zachodzi wzrost lub spadek stężenia wapnia i magnezu. W pracy [60] opisano zmiany zarówno stężenia wapnia i magnezu jak i wskaźników takich jak barwa wody, będące następstwem zmianą stabilności w kompleksach humusowych. Życzyńska-Bałoniak i in. [136] podają przykładowe wartości stężenia wapnia oraz magnezu, które były związane ze związkami organicznymi w środowisku wodnym – Tab. 3.

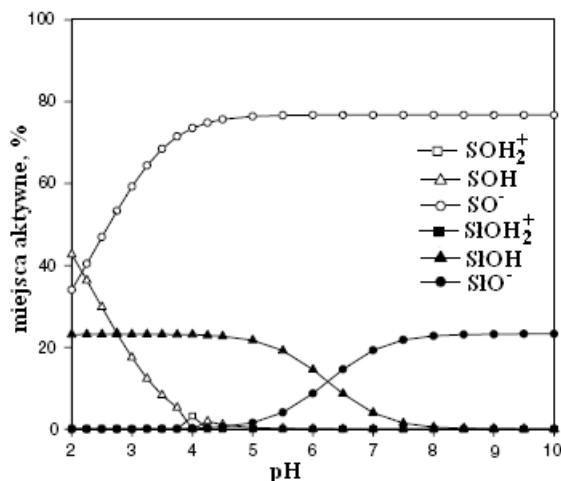
Proces łączenia substancji humusowych (SH) z kationami opisywany jest również w aspekcie powstawania tzw. pseudomiceli, które przypominają micelle tworzone przez detergenty, pod względem struktury i charakteru polarnego. Cząstki SH składają się z długich, poskręconych polimerów, które mają tendencję do zwijania się w obecności kationów, zwłaszcza jonów metali. Spowodowane jest to neutralizacją ładunku oraz mostkowaniem grup funkcyjnych. Oddziaływania pomiędzy kationami a ujemnie naładowanymi grupami funkcyjnymi wywołane są obecnością miejsc adsorpcyjnych dla niepolarnych składników roztworu wodnego.

Po dodaniu kationów efekt ten jest minimalizowany, SH, które są polimerami przekształcają się w zwarte formy, wewnątrz hydrofobowe, a na zewnątrz hydrofilowe [127].

Tab. 4. Miejsca aktywne – model „diffuse layer” [134]

Reakcje powierzchniowego kompleksowania: (log K, K - stała kwasowa)	Układ z jednym metalem		Układ z mieszaniną metali	
	Grupy silniekwasowe	Grupy słabokwasowe	Grupy silniekwasowe	Grupy słabokwasowe
$Al^{3+} + S(Sl)OH \leftrightarrow S(Sl)OCa^{+} + H^{+}$	-2,32	-1,14	-1,94	-1,26
$Ca^{2+} + S(Sl)OH \leftrightarrow S(Sl)OAl^{2+} + H^{+}$	-1,69	-0,52	-1,82	-0,65
$Ni^{2+} + S(Sl)OH \leftrightarrow S(Sl)ONi^{+} + H^{+}$	-1,33	-0,59	-1,38	-0,60

Ponieważ kationy metali, występujące w wodach naturalnych, tworzą kompleksy z SH, w pracy [125] badano konkurencyjność pomiędzy wapniem i metalami ciężkimi do tworzenia takich połączeń. Z jednej strony wiązanie metali ciężkich z SH oraz ich dostępność dla organizmów może spadać, a z drugiej strony w środowisku wodnym obecne są naturalne czynniki kompleksujące, zwiększające rozpuszczalność, a co za tym idzie i aktywność metali ciężkich. Jony metali I i II grupy występują w dużym nadmiarze w stosunku do metali ciężkich. Na zasadzie efektu stężeniowego wpływają na asocjację metali ciężkich z SH, ponieważ następuje przeważanie siły kompleksowania. Mostkowanie przez kationy wapnia wolnych miejsc na SH opisuje równanie (M – kation metalu, L – wolny ligand):



Rys. 9. Udział miejsc aktywnych dla substancji humusowych w zależności od odczynu pH [134]

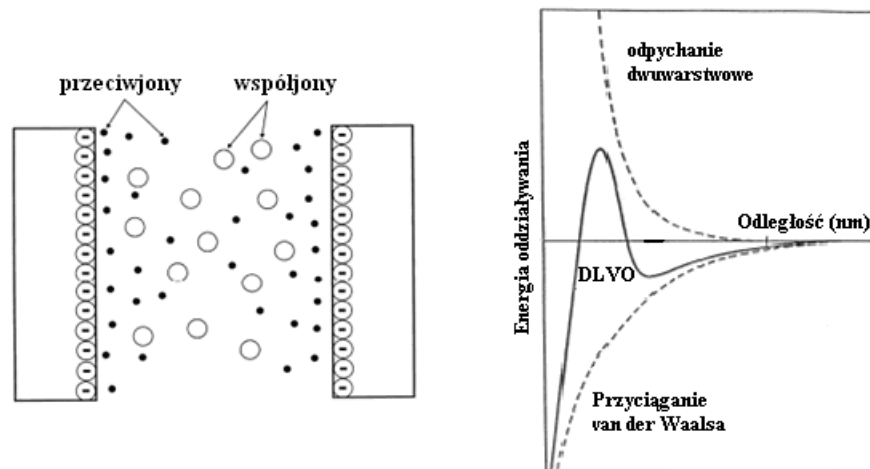
Zhou i in. [134] zajęli się tzw. modelem warstwy rozmytej – „diffuse layer model”, rozpatrując go pod kątem wiązania wybranych metali, w tym wapnia, przez substancje humusowe.

Przyjęto istnienie dwóch rodzajów grup funkcyjnych, a zarazem miejsc aktywnych: słabokwasowej (SĲK) – fenolowej oraz silniekwasowej (SK) – karboksylowej – Rys. 9. oraz Tab. 4., i odpowiednio oznaczono miejsca aktywne: SOH, SĲOH – obojętne silnie- i słabokwasowe, SO⁻, SĲO⁻ – naładowane ujemnie silnie- i słabokwasowe, SOH₂⁺, SĲOH₂⁺ – naładowane dodatnio silnie- i słabokwasowe.

W zakresie odczynu pH = 6 ÷ 9, charakterystycznym dla wód naturalnych, przeważają miejsca aktywne związane z grupami SO⁻ – ponad 70%, w mniejszym stopniu występują SĲO⁻ – ok. 20% oraz SĲOH – ok. 1%.

2.3.3. Teoria DLVO

Teoria DLVO, której nazwa pochodzi od pierwszych liter nazwisk jej twórców: Derjaguin'a, Landau'a, Verwey'a i Overbeek'a, tłumaczy oddziaływania powierzchniowe – bilansowanie sił przyciągania i odpychania.



Rys. 10. Teoria DLVO [102]

Siły przyciągania – siły Van der Waalsa są wynikiem oddziaływania pojedynczych molekuł każdej z cząsteczek koloidalnych. Całkowita siła przyciągania jest sumą oddziaływania wszystkich molekuł. Teoria DLVO zakłada, iż na powierzchni komórki bakteryjnej znajduje się silnie związana, nieruchoma warstwa jonów. O ruchliwości cząstek decyduje tzw. promień ścinania, będący promieniem sfery, w którym można zamknąć nieruchomą warstwę jonów. Potencjał zeta (ξ) jest potencjałem elektrycznym na powierzchni tej sfery, mierzonym względem potencjału wewnątrz fazy zwartej. Ładunek powierzchniowy cząstki przyciąga przeciwnie naładowane jony i powoduje powstanie podwójnej warstwy elektronowej. W ten sposób pogłębia się dystans między cząstką a powierzchnią, co utrudnia ich połączenie. Wzrost stężenia jonów w otoczeniu powoduje kondensację podwójnej warstwy i spadek

potencjału ξ . W warunkach słabego odpychania elektrostatycznego następuje zbliżanie się cząstek i ich agregacja. [17]

Teorię DLVO można przedstawić również w wersji uproszczonej – pierwotnej oraz poprawionej, która uwzględnia dodatkowe oddziaływania. Oryginalna teoria DLVO bierze pod uwagę sumę dwóch rodzajów sił: sił elektrycznych warstwy podwójnej (ang. double layers) i sił van der Waalsa, co można przedstawić za pomocą równania:

$$F_{DLVO} = F_{EL} + F_{VW} \quad (5)$$

gdzie: F_{DLVO} – siła DLVO, F_{EL} – odpychająca siła elektryczna warstwy podwójnej, F_{VW} – przyciągająca siła van der Waalsa – Rys. 10. [102].

Ponieważ przy znacznym zbliżeniu się powierzchni, siły elektryczne uzyskują wartość stałą albo zmieniają się bardzo wolno, natomiast przyciągające siły van der Waalsa szybko wzrastają, należałoby się spodziewać, że wszystkie komórki w roztworze ulegną agregacji. Z uwagi na to, iż nie obserwuje się takich zjawisk udoskonalona teoria DLVO wprowadza dodatkową odpychającą, krótkozasięgową siłę F_D , zwaną hydratacyjną. W efekcie powstaje siła wypadkowa [102]:

$$F = F_{DLVO} + F_D \quad (6)$$

$$\text{co oznacza, że: } F = F_{EL} + F_{VW} + F_D \quad (7)$$

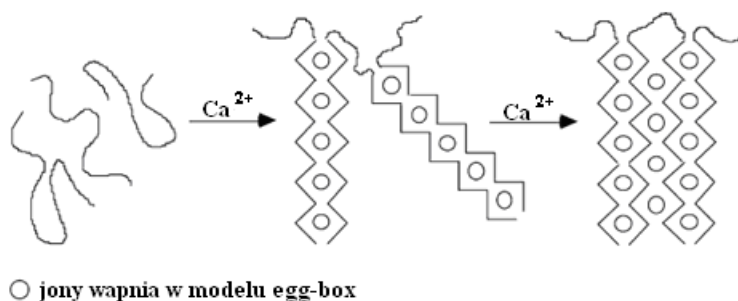
Jak podaje Przystalski i Hładyszowski [102] niektórzy autorzy uważają, że siła ta pochodzi z warstwy hydratacyjnej na obydwu naładowanych powierzchniach, co jest uzasadnione, biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzanych badań eksperymentalnych, w których usuwano wodę z powierzchni modelowych, w wyniku czego zmniejszało się przyciąganie między powierzchniami. Wprowadzenie do przestrzeni między powierzchniami kationów dwuwartościowych, np. wapnia – czynnika fuzjogenego, prowadzić może do ekranowania ładunków odpowiedzialnych za elektrostatyczne odpychanie. Wówczas kationy łatwo wiążą się z naładowanymi ujemnie powierzchniami i zmniejszają ładunek powierzchniowy netto. Ponadto kationy dwuwartościowe niszczą strukturę wody bardziej efektywnie aniżeli jony jednowartościowe oraz mogą dehydratować powierzchnie wiążąc się z nimi.

2.3.4. Teoria alginianowa

Sobeck i Higgins [109] prezentują teorie dotyczące roli kationów w bioflokulacji, zachodzącej głównie w osadzie czynnym. Prawdopodobnie w ten sam sposób można rozpatrywać proces

biokoagulacji, przebiegający w wodach zanieczyszczonych. Jedną z teorii – alginianowa, zakłada, że w tworzeniu biokonglomeratów istotną rolę odgrywa alginian.

Alginian jest polisacharydem zbudowanym z reszt kwasów D-mannuronowego i L-guluronowego. Masa cząsteczkowa alginianu to około 32 000 do 200 000 Da. Alginian jest nierozgałęziony, długołańcuchowy. Jego cechą charakterystyczną jest pęcznienie, stabilność, obojętność chemiczna oraz struktura mikroporowata. Alginian z uwagi na swoją budowę może z niektórymi jonami metali dwu- i trójwartościowymi (np. Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) tworzyć żel. Alginian produkowany jest przez bakterie takie jak *Azotobacter sp.* oraz *Pseudomonas aeruginosa*. [37], [19]



Rys. 11. Teoria alginianowa [109]

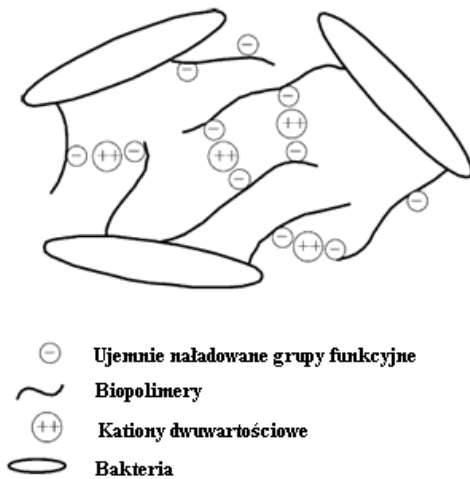
Sobeck i Higgins [109] oraz Gregor i in. [37] opisują tworzący się żel z alginianu w obecności jonów wapnia, za pomocą tzw. modelu „egg-box” – Rys. 11. O formowaniu się takich struktur pisał, prawdopodobnie jako pierwszy Brus [6], podając, iż połowa całkowitej zawartości wapnia w roztworze jest przyłączona do egzopolimerów. Model ten powstał w oparciu o badania nad rolą wapnia w tworzeniu się agregatów mikrobiologicznych. Nazwany jako „egg-box” z uwagi na to, że każdy jon wapnia jest otoczony przez 4G, po 2 z każdego łańcucha. W przypadku wapnia interakcje z alginianem dotyczą wszystkich grup funkcyjnych w G. Dla innych metali, takich jak miedź, kobalt, mangan oddziaływania zachodzą, tylko w obrębie grup karboksylowych. [37]

Badania wskazują, iż wapń i glin są wiązane przez alginian z podobną wydajnością – ok. 8 mol COOH/mol Ca oraz 7 mol COOH/mol Al [37]. Dodanie kationów wapnia przed glinem może „blokować” alginian podczas koagulacji solami Al^{3+} , co z kolei zakłóci proces oczyszczania wody.

Twórcy modelu zauważyli, iż dodanie kationów magnezu powoduje wymianę jonową z kationami wapnia w obrębie kłaczka i zmianę jego właściwości. W rezultacie można stwierdzić, iż biopolimery, które wspomagają alginian w bioflokulacji, mają większe powinowactwo do kationów wapnia niż magnezu. W konsekwencji dodanie magnezu powinno

przynieść pogorszenie właściwości kłaczków, jeśli w zachodzących zjawiskach dominowałby mechanizm alginianowy. Jednakże jest to bardziej złożony problem, który został szerzej opisany w [109] i [37].

2.3.5. Teoria mostków kationów dwuwartościowych



Jak podaje Sobeck i Higgins [109], pierwsi twórcy teorii DCB (DCBT – divalent cation bridging theory) wykazali rolę kationów dwuwartościowych w badaniach sprawdzających formowanie się kłaczków osadu podczas hodowli monokultury bakteryjnej. Wapń i magnez odgrywa ważną rolę w biokoagulacji. Zgodnie z DCBT dwuwartościowe jony łączą ujemnie naładowane grupy funkcyjne w obrębie egzopolimerów, co z kolei pomaga w agregacji i stabilizacji struktur złożonych z EPS oraz mikroorganizmów, a zatem powoduje biokoagulację.

Rys. 12. Teoria mostków kationów dwuwartościowych [109]

Teorię mostków kationów dwuwartościowych przedstawiono schematycznie na Rys. 12. Teoria alginianowa może być rozważana jako swego rodzaju podzbiór teorii DCB, chociaż DCBT nie sugeruje specyficznych oddziaływań i formowania żelu pomiędzy kationami wapnia a alginianem.

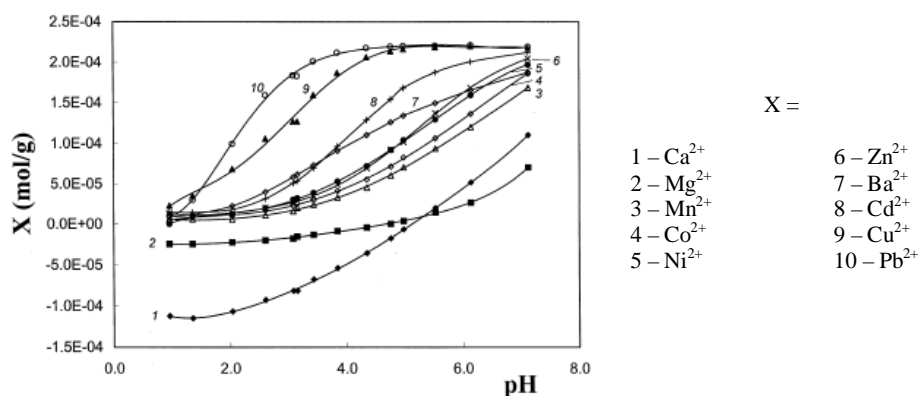
W pracy [109] próbowano określić, która z trzech teorii: DLVO, alginianowa czy DCB najlepiej opisuje rolę kationów w formowaniu się i stabilności organicznych agregatów mikrobiologicznych. Poprawa właściwości kłaczków poprzez dodatek wapnia lub magnezu może być spowodowana mostkowaniem ujemnie naładowanych grup funkcyjnych polimerów, jak sugeruje DCBT, lub wzrastającą siłą jonową, powodującą zagęszczanie w podwójnej warstwie, co jest zgodne z teorią DLVO.

Z tego względu Sobeck i Higgins [109] przeprowadzili badania z zastosowaniem kationów jednowartościowych. Otrzymane wyniki pozwalały wyciągnąć wnioski, iż teoria mostków kationów dwuwartościowych prawdopodobnie najlepiej opisuje wpływ wapnia i magnezu na powstające kłaczkosady.

2.3.6. Równowaga wapniowo – magnezowa

Równowaga wapniowo – magnezowa to pojęcie umowne, związane z właściwościami substancji humusowych (a w ogólności z agregatami mikrobiologicznymi powstającymi w wodach zanieczyszczonych) do wiązania dominujących w wodach naturalnych, kationów wapnia i magnezu. Równowaga wapniowo – magnezowa jest specyficzną właściwością wody zależącą głównie od stosunku molowego wapnia do magnezu (Ca/Mg) oraz zachodzącą przy określonych stężeniach kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} . Dążenie do równowagi oznacza dążenie do powstania stabilnego konglomeratu. Może się to stać, wówczas, gdy wartość energii wyjścia i wejścia jonów do kompleksu ma zbliżoną wartość. W ten sposób kationy o wyższej energii wejścia do kompleksu (np. trójwartościowe) są w pewien sposób zablokowane. Jeśli stosunek molowy Ca/Mg jest mniejszy od równowagowego, wtedy kationy wapnia i magnezu wchodzi do kompleksu kolejno, wg energii wejścia. Jeśli iloraz Ca/Mg jest większy od równowagowego, to zgodnie z efektem stężeniowym energia wejścia ulega zmianie – pierwszy do kompleksu wchodzi magnez. [58]

Kolank i Kowalski [58] opisują metody wyznaczania równowagowego stosunku wapnia do magnezu. Jedna z nich opiera się na wynikach badań uzyskanych podczas prowadzenia procesu koagulacji, w próbach pobieranych w odpowiednich odstępach czasowych. Zależność Ca/Mg od ubytku kationów podczas koagulacji pozwala wyznaczyć Ca/Mg równowagowy (przy minimalnym ubytku Ca^{2+} i Mg^{2+}). Kolejny sposób polega na znalezieniu wartości Ca/Mg dla której intensywność barwy i stężenie żelaza jest najmniejsze. Inną metodą jest wyznaczenie średniego stosunku Ca/Mg z szeregu prób pobieranych w równych odstępach czasowych.

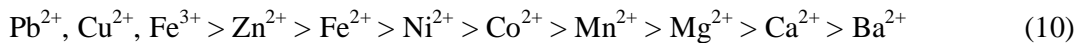


Rys. 13. Wiązanie metali przez substancje humusowe [8]

W wielu pracach wyznacza się szeregi kationów, ułożonych według energii wejścia/wyjścia kationów do kompleksu humusowego. Kolejność kationów w szeregu zależy od wielkości jonu

oraz stopnia uwodnienia. Wraz ze wzrostem wartościowości kationów wzrasta ich zdolność wymienna, czyli energia wejścia do kompleksu. W przypadku jonów o tej samej wartościowości decydująca jest wielkość kationu w postaci uwodnionej, np. $\text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Wyjątek stanowi jon H^+ , który zachowuje się jak kationy dwu- i trójwartościowe. Energia wyjścia kationów z kompleksu rośnie w szeregu odwrotnie niż energia wejścia – im łatwiej kation wchodzi do kompleksu, tym trudniej daje się z niego usunąć.

Praca [8] przedstawia wyniki badań dotyczące kompleksowania różnych metali, w postaci szeregu (8) oraz wykresu – Rys. 13. Inne szeregi to [57] – szereg (9), [118] – szereg (10).



Równowaga wapniowo – magnezowa ustala się zgodnie z równowagą membranową Donnana. Na zjawisko to wpływa odczyn pH, decydujący o stopniu dysocjacji grup funkcyjnych, i w następstwie o ładunku powierzchniowym [101], [70].

Ładunek wpływa na stabilność układu, jednocześnie przy stałym odczynie pH, zależy głównie od stopnia związania ujemnych grup kompleksu [78], co obrazuje równanie opisujące gęstość powierzchniowego ładunku kompleksu (δ_p) [42]:

$$\delta_p = \frac{C_T \cdot (K_{2C} [\text{Ca}^{2+}] - 1)}{K_{1C} [\text{H}^+] + K_{2C} [\text{Ca}^{2+}] + 1} \quad (11)$$

gdzie: C_T – całkowite stężenie miejsc aktywnych, K_{1C} – stała dysocjacji grup funkcyjnych (karboksylowych i fenolowych) kompleksu humusowego, K_{2C} – stała nietrwałości kompleksu substancji humusowych wapnia i magnezu.

Ponieważ, jak wynika z powyższego równania, na gęstość ładunku powierzchniowego, a jednocześnie równowagę wapniowo – magnezową, można wpłynąć poprzez dawkowanie obojętnych soli wapnia lub magnezu [77], to zgodnie z równaniem Donnana (równanie 3) ustala się nowy stan równowagi. Sole wapnia lub magnezu wpływają na właściwości chemiczne występujących w wodach kompleksów żelazowo – humusowych, które wiążą częściowo dawkowane kationy. To z kolei powoduje obniżenie ujemnego ładunku

kompleksów, a prowadzić może nawet do zmiany znaku, gdyż po wprowadzeniu kationów magnezu dodatkowo wiązane są również kationy wapnia.

Parametrem, który może służyć do określenia wpływu kationów wapnia i magnezu na procesy biochemiczne, przebiegające w wodach naturalnych, oraz efekty oczyszczania wód zanieczyszczonych jest **stosunek molowy wapnia i magnezu** oznaczany jako **Ca/Mg**, związany z równowagą wapniowo – magnezową. Opis znaczenia tego parametru zawarto w rozdziale 4. *Oczyszczanie wód zanieczyszczonych*.

2.4. Substancje humusowe

Substancje humusowe (SH) występujące w środowisku wodnym to związki pochodzenia allochtonicznego (dostające się do wód z zewnątrz) jak i autochtonicznego (powstające w środowisku wodnym). SH mogą występować w formie kompleksów i chelatów metaloorganicznych – odporne na rozkład biologiczny, kumulują się w zbiornikach. Przykładowo fosfor i azot, związane trwale z substancjami humusowymi w kompleksy metaloorganiczne nie są dostępne dla roślin. Jednakże przeważająca frakcja SH jest bogata w grupy funkcyjne i stanowi silne ligandy organiczne, wiążące znaczne ilości jonów metali dwu- i trójwartościowych, przyczyniając się do ich transportu w systemach wodnych. [136] Rolę SH w wiązaniu kationów wapnia i magnezu opisano w rozdziale 2.3.2. Część SH jest adsorbowana na minerałach ilastych oraz innych cząstkach mineralnych, część występuje w stanie rozpuszczonym, decydując o wielu efektach środowiskowych. SH są w wodach czynnikami zwiększającymi pojemność buforową, tzn. ograniczają zmiany odczynu wody podczas antropogenicznego zanieczyszczania wód kwasami mineralnymi [113]. Ponieważ SH posiadają liczne elektroujemne grupy funkcyjne, głównie fenolowe i karboksylowe, co umożliwia absorpcję różnych substancji, w tym toksycznych, to obecność SH jest przyczyną wielu problemów podczas uzdatniania barwnych wód [116].

W wodach naturalnych cząsteczki SH występują w postaci rozpuszczonej – koloidalnej i jako domieszki nierozpuszczalne – w zależności od pH. Ponieważ wśród grup funkcyjnych dominujący udział mają grupy karboksylowe i fenolowe, to ulegając protonacji i deprotonacji powodują, że substancje humusowe mają charakter polielektrolitów [53]:

- pH = 4 – SH obojętne,
- pH = 4,6 ÷ 4,9 – dysocjacja H⁺ z grup COOH⁺,
- pH ≥ 8 – dysocjacja H⁺ z grup OH⁻,
- pH = 11 – SH całkowicie zdysocjowane.

W literaturze nie ma jednolitej systematyki substancji humusowych. Klasyczny podział opiera się na rozpuszczalności biopolimerów SH występujących w glebach, osadach, wodach, w rozcieńczonych zasadach i kwasach mineralnych [111], [36]. W takim ujęciu SH dzielą się następująco:

- kwasy humusowe (używa się również pojęcia kwasy huminowe i rozumie jako mieszaninę kwasów huminowych i fulwowych) – rozpuszczalne w zasadach i ulegające koagulacji przy zakwaszaniu do $\text{pH} > 2$;
- kwasy fulwowe – rozpuszczalne i w kwasach i w zasadach;
- huminy – występujące tylko w glebach i osadach dennych, nie ulegające ekstrakcji zasadami i kwasami.

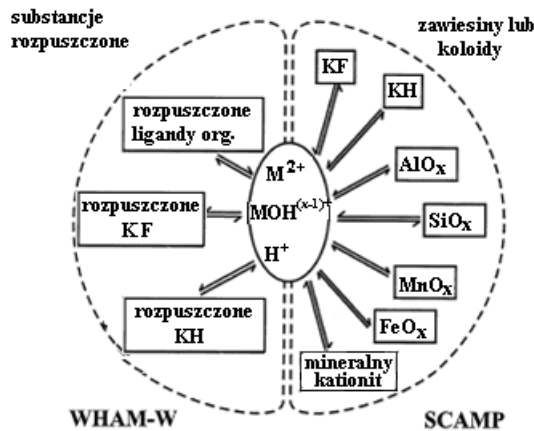
Nie można podać dokładnych wartości ciężaru cząsteczkowego SH, ponieważ, tak jak skład elementarny, zależy ona od ich pochodzenia i sposobu frakcjonowania. Kwasy fulwowe są mniejsze: $200 \div 1000$ [91], $180 \div 10\,000$ [21], huminowe – większe $500 \div 200\,000$ [91], kilkaset do kilku milionów [21].

Istnieje kilka teorii dotyczących powstawania substancji humusowych. Jak podsumowuje Górniak [36] szybkość procesów oraz właściwości powstających SH są warunkowane jakością substancji organicznej podlegającej humifikacji, jej stężeniem, obecnością organizmów żywych, minerałów ilastych oraz związków metali amfoterycznych.

Górniak [35] badając wpływ SH na procesy zachodzące w wodach słodkich, Perchuć [99] zajmując się wodami barwnymi, oraz Kowalski [71] opisując metody uzdatniania wód zanieczyszczonych, zwracają uwagę na rolę substancji humusowych, które:

- stanowią zasób energii heterotrofów i mikstrofów,
- wpływają na łańcuch pokarmowy organizmów planktonowych,
- kształtują i ograniczają nagle zmiany odczynu,
- są aktywne biologicznie, gdyż mogą modyfikować procesy fizjologiczne zachodzące w komórkach glonów,
- są ważnym składnikiem wód i obok związków azotu i fosforu wpływają na obieg materii,
- są stabilnie biologicznie, co wpływa na ich żywotność w wodach naturalnych o ustabilizowanym składzie fizykochemicznym; możliwy jest tylko częściowy rozkład związków o dużej masie cząsteczkowej, przy udziale grzybów i bakterii, lub przejścia z jednej formy w drugą,
- wykazują zdolności do kompleksowania związków fosforu, azotu amonowego i kationów metali,

- problem w procesach uzdatniania wód stanowią barwne i stabilne połączenia SH z żelazem,
- SH znacznie pogarszają właściwości organoleptyczne wody,
- zwiększają niestabilność biologiczną i korozyjność (w niektórych przypadkach ograniczają) wody w systemach jej dystrybucji,
- wpływają na procesy oczyszczania wód – koagulację, wymianę jonową, dezynfekcję, odżelazianie.



Do opisanie wzajemnych interakcji cząstek rozpuszczonych, zawieszonych i koloidalnych, ze szczególnym uwzględnieniem substancji humusowych, Lofts i Tipping [85] połączyli dwa modele: SCAMP – Surface Chemistry Assemblage Model for Particles oraz WHAM – Windermere Humic Acid Model i wyznaczyli odpowiednie parametry.

Rys. 14. Submodel łączący istniejące modele WHAM oraz SCAMP [85]

SCAMP opisuje równowagę adsorpcji protonów i metali na cząstkach materii naturalnej przy użyciu różnych submodeli. Substancje humusowe podzielone są na kwasy fulwowe (KF) oraz humusowe (KH). Rozważane frakcje i procesy oraz sposób połączenia dwóch modeli przedstawiono schematycznie – Rys. 14.

W pracy [30] badano adsorpcję substancji humusowych na powierzchni mikroorganizmów. Ponieważ ściany komórkowe bakterii są podobne do SH – posiadają podobne grupy funkcyjne – podobnie zachowują się w roztworze, adsorbując na swej powierzchni organiczne cząsteczki hydrofobowe. Zjawiska te są uzależnione od pH a szczególne znaczenie odgrywają w nich grupy karboksylowe. W niskim zakresie pH grupy karboksylowe nie są zdysocjowane, więc oddziaływanie pomiędzy bakteriami i SH jest maksymalne. Jeśli grupy karboksylowe są zdysocjowane wzrasta elektrojemność zarówno SH jak i grup funkcyjnych na powierzchni bakterii i ich wzajemne interakcje są minimalne. Oddziaływania te opisuje równanie:



gdzie, $X - HCOOH^0$ – niezdisocjowane grupy funkcyjne substancji humusowych; $R - AH^0$ – niezdisocjowane grupy funkcyjne na powierzchni bakterii – w pracy [30] badano bakterie gramdodatnie *Bacillus subtilis*.

2.5. Biofilmy

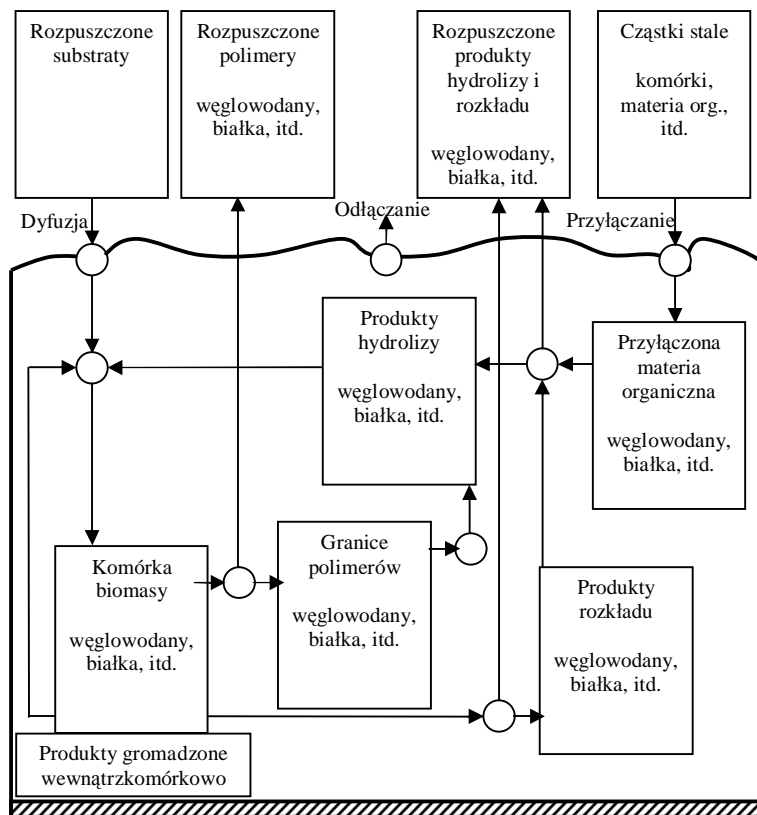
Na powstawanie biofilmów wpływają różne czynniki, warunkujące przebieg procesu. Do najważniejszych można zaliczyć: wydzielanie przez komórkę substancji zewnątrzkomórkowych, głównie polisacharydów i białek, hydrofilowość lub hydrofobowość, ładunek powierzchniowy komórki, czynniki środowiskowe (pH, temperatura, dostępność składników odżywczych, siła jonowa), współzawodnictwo mikroorganizmów. [17]

Zjawisko adhezji mikroorganizmów zależy od różnych substancji, w tym mikroelementów. Na funkcje odżywcze, transportowe i enzymatyczne w komórce mikroorganizmu wpływają jony metali. Jony takie jak Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} są wiązane przez komórki bakteryjne i wskutek tego następuje zmiana metabolizmu drobnoustrojów i ich właściwości powierzchniowych.

Komórki bakteryjne zbliżają się do stałych powierzchni za pomocą bakteryjnego aparatu ruchu – orzęsek. W ten sposób mogą przezwyciężyć siły odpychające pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią komórki a powierzchnią, do której się przyczepiają. Do adhezji przyczyniają się głównie siły van der Waalsa i oddziaływania hydrofobowe. Przy dostatecznie bliskiej odległości mikroorganizmów i powierzchni (poniżej 1,5 nm) pojawiają się oddziaływania, w których biorą udział występujące na powierzchni komórek adhezyny białkowe. Bardzo istotnymi właściwościami drobnoustrojów, wpływającymi na adhezję jest ich hydrofobowość lub hydrofilowość. Powierzchnia większości bakterii jest naładowana ujemnie. Właściwości hydrofobowe powierzchni, na których osadzają się mikroorganizmy, powodują ich autoagregację. Wydzielana przez komórki EPS jest prawdopodobnie przyczyną zmiany oddziaływań sił van der Waalsa, elektrostatycznych i hydrofobowych oraz wychwytywania jonów metali. [17]

Ogólnie proces tworzenia się biofilmów można opisać, dzieląc go na kilka etapów [7]:

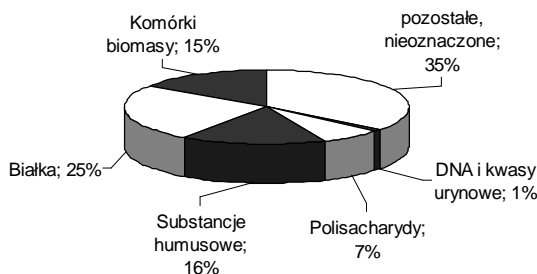
- a) Faza odwracalnej adhezji: swobodnie pływające bakterie osiadają na podłożu i przyczepiają się do niego, tworząc skupiska. Siły powodujące oddziaływania pomiędzy mikroorganizmami i powierzchnią to ładunki elektryczne na powierzchni komórek bakteryjnych, oddziaływania van der Waalsa oraz przyciąganie elektrostatyczne.
- b) W fazie pośredniej dominuje rozwój egzopolimerów, zawierających mannozę i reszty glikozydowe. Zmiany otoczenia powodują silne związanie się bakterii z powierzchnią.
- c) Podczas fazy dojrzewania struktury biofilmu następuje dalszy przyrost substancji pozakomórkowej, aż do całkowitego otoczenia przez nią powstałych kolonii. Na tym etapie w skład biofilmu wchodzi, oprócz mikroorganizmów, martwe komórki, substancje organiczne, wytrącone minerały itp. Do takich struktur przyłączają się kolejne gatunki bakterii.



Rys. 15. Proces tworzenia się biofilmów [90]

W [90] proces tworzenia biofilmów przedstawiono w postaci schematu – Rys. 15. Zawiera on podstawowe procesy i produkty, które odgrywają decydującą rolę w powstawaniu biofilmów, z naciskiem na określone kultury bakterii. Obok węglowodanów i białek innymi składnikami mogą być lipidy, kwasy nukleinowe i substancje humusowe.

W modelu skupiono się na następujących procesach: pobór substratu oraz przyrost, wewnątrzkomórkowe gromadzenie produktów, produkcja różnego typu egzopolimerów, rozkład komórek, hydroliza składników organicznych. Dostępność substratów jest kontrolowana przez dyfuzję. Proces odłączania oraz przyłączania przebiega w różny sposób dla komórek, egzopolimerów i pozostałych cząstek.



Rys. 16. Biofilmy w kanalizacji grawitacyjnej [50]

Skład biofilmu badano w pracy [50]. Uzyskano procentowy udział poszczególnych substancji, w przeliczeniu na ChZT, w biofilmie tworzącym się w kanalizacji grawitacyjnej – Rys. 16.

d) Powstałe gradienty chemiczne umożliwiają współistnienie bakterii różnych gatunków i znajdujących się w rozmaitych stanach metabolicznych. Bakterie przekazują sobie sygnały stymulujące je do rozmnażania się i tworzenia kolonii.

e) Niektóre komórki opuszczają biofilm, by tworzyć nowe skupiska.

3. KOAGULACJA ZANIECZYSZCZEŃ W WODACH POWIERZCHNIOWYCH

3.1. Koagulacja zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych – wprowadzenie

Dobór metod oczyszczania wód zależy od jakości wody surowej oraz wymagań jakie powinna spełniać woda uzdatniona. Jednym z procesów jednostkowych stosowanych w uzdatnianiu wody jest koagulacja. Jak podaje Nawrocki i Biłozor słowo to pochodzi z łacińskiego *coagulare* – łączyć się, krzepnąć [123]. Koagulacji ulegają koloidy oraz drobno zdyspergowane zawiesiny powodujące barwę i mętność. Jest to także proces stosowany w celu obniżenia stężenia zanieczyszczeń organicznych, których zawartość wyrażają odpowiednie wskaźniki – utlenialność ($\text{ChZT}_{\text{KMnO}_4}$), absorbanca UV mierzona w 254 nm, ogólny węgiel organiczny, czy też pośrednio intensywność barwy. Proces koagulacji rozumiany jest jako łączenie cząstek koloidalnych w większe aglomeraty – po dodaniu do wody koagulantu, ewentualnie również flokulantu, odpowiedzialnych za tworzenie się kłaczków a następnie usunięcie ich z wody w procesie sedymentacji lub flotacji oraz filtracji.

Właściwie przebiegająca koagulacja zapewnia skuteczną eliminację z wody koloidów hydrofobowych (odpowiedzialnych głównie za mętność) oraz hydrofilowych (związanych z podwyższoną zawartością substancji organicznych). Koagulacja usuwa głównie związki wysokocząsteczkowe, wśród których są koloidy, zawiesiny trudnoopadające oraz zasocjowane z nimi inne zanieczyszczenia. Coraz większy nacisk kładzie się na usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w procesie koagulacji. Głównymi przyczynami jest pogorszenie barwy, smaku i zapachu, znanych i jeszcze nie poznanych ubocznych produktów dezynfekcji, wtórne zanieczyszczenie w systemie dystrybucji oraz mikrozanieczyszczenia zasocjowane z materią organiczną. [29]

Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 123, poz. 858) woda powinna spełniać następujące wymagania w odniesieniu do mętności i ogólnych wskaźników substancji organicznych:

- barwa: 15 mgPt/dm^3 ,
- mętność: 1 NTU,
- ogólny węgiel organiczny: $5,0 \text{ mgC/dm}^3$,
- utlenialność z KMnO_4 : $5 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$.

Istotną grupę związków, które należy usunąć podczas koagulacji stanowią substancje humusowe. Z uwagi na ich charakter, wysoką reaktywność, fakt, iż ilościowo dominują wśród prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji i chemicznego utleniania zwraca się uwagę na ich skuteczną eliminację z wody. Koagulacji ulegają również drobnoustroje, gdyż często posiadają właściwości zbliżone do cząstek koloidalnych. Stopień usunięcia mikroorganizmów związany jest z wielkością mętności w wodzie oczyszczonej.

Obok substancji służących do korekty pH oraz poprawiających flokulację najistotniejszą rolę spełniają koagulanty. Stosuje się głównie nieorganiczne sole glinu lub żelaza, dawkowane w mieszaninach, wstępnie zhydrolizowane lub ulegające hydrolizie po wprowadzeniu do wody. Działanie koagulantów opisuje się poprzez zachodzenie różnych mechanizmów, które ogólnie można opisać jako:

- destabilizacja na zasadzie koloidów o przeciwnym znaku w stosunku do koloidów usuwanych – taką rolę spełniają strącane wodorotlenki kationów stosowanych koagulantów lub ich polimery,
- zmniejszenie potencjału elektrokinetycznego i ułatwienie aglomeracji koloidów obecnych w wodzie poprzez dodanie elektrolitu, który stanowią kationy użytych koagulantów,
- reakcje typu jonowego – które zachodzą przy koagulacji zanieczyszczeń jakimi są kompleksy humusowo – organiczne (KHO), związane są z równowagą wapniowo – magnezową, wynikają z budowy KHO [71].

Efektywność koagulacji zależy z jednej strony od parametrów technologicznych, głównie od dawki i rodzaju koagulantu, a drugiej od składu fizykochemicznego wody: rodzaju zanieczyszczeń występujących w wodzie – form ich występowania, połączeń, które tworzą, wielkości cząsteczek, wartości pH, temperatury wody, itd. Badania wskazują, iż również ważna jest obecność kationów wapnia i magnezu oraz równowaga wapniowo – magnezowa KHO.

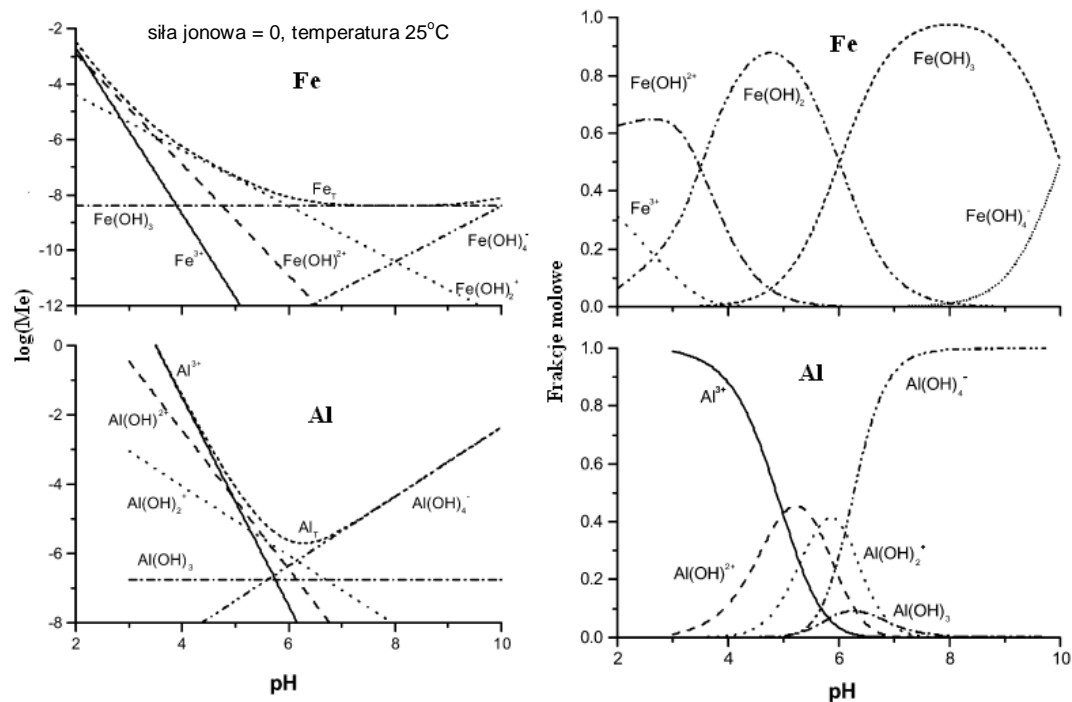
Wody powierzchniowe narażone są na stały dopływ zanieczyszczeń. Optymalizacja procesu oczyszczania wód zanieczyszczonych wiąże się z potrzebą opracowania prostych i tanich metod dostosowania koagulacji do zmieniającego się składu wód. Prowadzone badania, w warunkach laboratoryjnych oraz w skali technicznej, dostarczają cennych informacji nad dalszym kierunkiem poszukiwań. Do ciągów technologicznych wprowadza się dodatkowe procesy – adsorpcję na węglu aktywnym, żywice magnetyczne, wstępne ozonowanie, jednak poprawa efektywności koagulacji wciąż pozostaje istotnym zadaniem do rozwiązania.

W opracowaniu opis koagulacji zawężono do kilku aspektów – stosowanych koagulantów glinowych, żelazowych i wykorzystania wapnia i magnezu oraz wpływu wybranych parametrów fizykochemicznych oczyszczanej wody.

3.2. Podstawy procesu koagulacji

3.2.1. Mechanizmy i zjawiska towarzyszące koagulacji

Destabilizacja koloidów przebiegająca podczas koagulacji jest wynikiem kilku mechanizmów, które zależą w dużej mierze od rodzaju i stężenia usuwanych koloidów, wartości pH i dawki stosowanego koagulantu.



Rys. 17. Koagulanty glinowe i żelazowe – produkty hydrolizy i wodorotlenki w funkcji pH [23]

Zobojętnianie ładunku, tzn. destabilizacja elektrostatyczna związana jest z zagęszczaniem warstwy podwójnej koloidów, co w efekcie wiąże się ze spadkiem potencjału ζ . W przypadku koloidów glinowych i żelazowych wolne jony – Al^{3+} oraz Fe^{3+} występują odpowiednio dla $pH < 5$ i $pH < 6$ – Rys. 17. Z tego względu o zachodzeniu destabilizacji elektrostatycznej w odczynie wód naturalnych decydują inne kationy, głównie produkty hydrolizy koagulantów o dodatnim ładunku, których rodzaj i stężenie zależą od pH oczyszczanej wody i rodzaju koagulantu – Rys. 17. oraz jony wapnia i magnezu. Mechanizm ten zgodny jest z teorią DLVO – rozdz. 2.3.3.

Kolejnymi głównymi mechanizmami, prowadzącymi do destabilizacji zanieczyszczeń są mostkowanie oraz współstrącanie [91]. Mostkowanie jest mechanizmem, polegającym na aglomeracji cząstek koloidalnych przez obecne w wodzie polimery. Polimery, będące produktami hydrolizy koagulantów lub polimery organiczne, są adsorbowane na co najmniej dwóch cząstkach koloidalnych, a w zależności od charakteru jonowego mogą również powodować neutralizację ładunku elektrycznego zanieczyszczeń.

Jeśli koagulacja prowadzona jest w zakresie pH, w którym wodorotlenki stosowanych koagulantów mają najmniejszą rozpuszczalność, następuje ich współstrącanie wraz z usuwanymi cząsteczkami koloidalnymi. Zjawisko to nazywane jest „koagulacją zmiatającą”. Mechanizm ten zachodzi również przy koagulacji solami wapnia i magnezu.

Przez tworzenie się kompleksów pomiędzy zanieczyszczeniami i dodawanymi do wody kationami, w odpowiednim zakresie pH, powstają trudnorozpuszczalne substancje. W tym przypadku zachodzi obniżenie się potencjału ζ . Zjawiskiem niekorzystnym może być tworzenie się rozpuszczalnych metalo – organicznych połączeń. Powstawanie, a następnie wytrącanie kompleksów glinowo – oraz żelazowo – humusowych jest silnie zależne od pH. Natomiast obecne w wodzie kationy wapnia i magnezu tworząc kompleksy z substancjami humusowym redukcją ich ujemny ładunek [91].

Podczas koagulacji korzystnym zjawiskiem jest adsorpcja zanieczyszczeń na wytrąconych wodorotlenkach koagulantów glinu lub żelaza, które zwykle są naładowane dodatnio. Ładunek usuwanych koloidów jest neutralizowany poprzez monomeryczne i polimeryczne produkty hydrolizy koagulantów.

Opisane w rozdziale 2. *Biokoagulacja* procesy, prowadzą do powstania w wodzie konglomeratów zanieczyszczeń, określanymi mianem kompleksu humusowo – organicznego (KHO). Są to aglomeraty odznaczające się dużą aktywnością chemiczną, o czym świadczy wymiana jonowa kationów wapnia i magnezu oraz oddziaływanie na przebieg destabilizacji zanieczyszczeń podczas koagulacji [70], [79]. W tym kontekście można rozpatrywać zachodzące zjawiska pomiędzy koagulantami a zanieczyszczeniami i domieszkami wód jako przebieg konkurencyjnych procesów [70]:

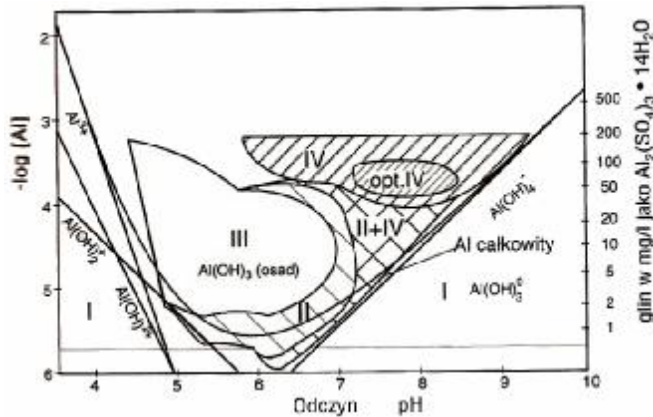
- reakcji koagulantu i produktów hydrolizy z zanieczyszczeniami,
- reakcji koagulantu z wodorowęglanami, w wyniku których przebiegają reakcje hydrolizy.

Stopień usuwania zanieczyszczeń z wód powierzchniowych, w wyniku koagulacji, zależy od wartości stosunku molowego Ca/Mg w wodzie surowej. Maksymalne usunięcie

zanieczyszczeń uzyskuje się dla skrajnych wartości Ca/Mg, a minimalne dla zbliżonych do równowagowego, w równowadze wapniowo-magnezowej KHO [70], [79].

3.2.2. Koagulanty

Koagulanty glinowe



Stosowane koagulanty glinowe to np: siarczan glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), chlorek glinu (AlCl_3), chlorki poliglinu ($\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$) [64].

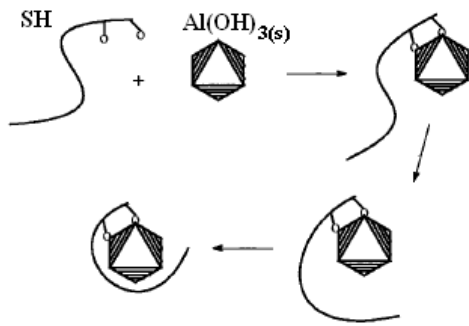
Rys. 18. Diagram projektowo – operacyjny dla koagulantu glinowego [124]

Doświadczenia w koagulacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem koagulatów glinowych dały między innymi następujące wnioski:

- Optymalne warunki dla usuwania naturalnej materii organicznej obserwowano dla pH 5,2 i dawki 5 mgAl/dm^3 ; uzyskana skuteczność była wyższa o 35% w stosunku do procesu prowadzonego w pH = 7,2; [103]
- Głównymi mechanizmami usuwania SH są kompleksowanie – neutralizacja ładunku – współstrącenie i adsorpcja; istnieje zależność pomiędzy początkowym stężeniem SH a optymalną dawką koagulantu; istotne znaczenie ma wielkość usuwanych cząstek; [47]
- Dawka koagulantu powinna być wyznaczana raczej w oparciu o zawartość związków organicznych niż na podstawie mętności; przykładowo dla pH = 7,0, temperatury 20°C , OWO = $8,4 \text{ mg/dm}^3$ dawka wynosiła $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ molAl/dm}^3$, podczas gdy woda o mętności 538 NTU wymagała $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ molAl/dm}^3$; Zależność pomiędzy dawką koagulantu i stężeniem OWO zależy od typu usuwanych substancji organicznych, typu koagulantu i właściwości oczyszczanej wody, takich jak pH, twardość i temperatura; [92]
- Badania wielkości i wytrzymałości kłaczków powstających podczas koagulacji substancji humusowych w szerokim zakresie pH oraz przy różnych dawkach koagulantu wykazały, iż parametry te nie zależą od obecności SH; autorzy zajęli się również innymi parametrami opisującymi wytworzone aglomeraty [2];

– Wyższa dawka glinu oraz obecność związków powodujących mętność wpływała na obniżenie skuteczności adsorpcji organicznych związków odpowiedzialnych za zapach, co było związane z wielkością powstających kłaczków [44].

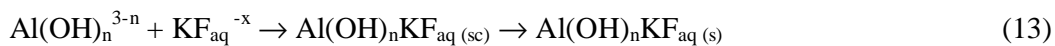
W literaturze można znaleźć opracowania diagramów projektowo – operacyjnych dla koagulantów glinowych i żelazowych. W pracy [124] przedstawiono dwa z nich – Rys. 18. [124] Z diagramu tego wynika, iż istnieją strefy, w zależności od pH i zastosowanej dawki koagulantu, w których o procesie koagulacji decydują różne mechanizmy. Strefa I – strefa stabilnej zawiesiny koloidalnej, strefa II – destabilizacja koloidów zachodząca przez adsorpcję i neutralizację ładunku, strefa III – restabilizacji – niekorzystne zjawisko zachodzące, gdy na powierzchni usuwanych cząstek zaadsorbuje się nadmiar naładowanych produktów hydrolizy, strefa IV – strefa koagulacji zmiatającej. W zakresie pH charakterystycznego dla wód naturalnych, a więc od 6,5 do 9,5 w zależności od dawki koagulantu można prowadzić optymalną koagulację i uniknąć warunków restabilizacji zanieczyszczeń.



W pracy [27] substancje organiczne w równaniach chemicznych są reprezentowane przez KF_{aq} – wodne kwasy fulwowe. Ich ładunek zależy od pH, ze względu na udział grup funkcyjnych karboksylowych i fenolowych (dla pH 5 ładunek 5,5 val/mg C, pH = 7 ładunek powyżej 10 val/mg C).

Rys. 19. Model usuwania substancji humusowych w procesie koagulacji solami glinu – adsorpcja na kryształkach $Al(OH)_{3(s)}$ [86]

Po wprowadzeniu do wody koagulantu przebiegają reakcje hydrolizy. Ujemny ładunek substancji humusowych wpływa na wielkość dawki koagulantu ($Al(OH)_n KF_{aq} (sc)$ – rozpuszczalny kompleks, $Al(OH)_n KF_{aq} (s)$ – ciało stałe):



Drugim mechanizmem, łączącym reakcje pomiędzy produktami hydrolizy koagulantu oraz KF_{aq} , podczas którego ładunek KF_{aq} jest neutralizowany lub zasadniczo zmniejszany, jest adsorpcja powstających kompleksów na produktach hydrolizy:

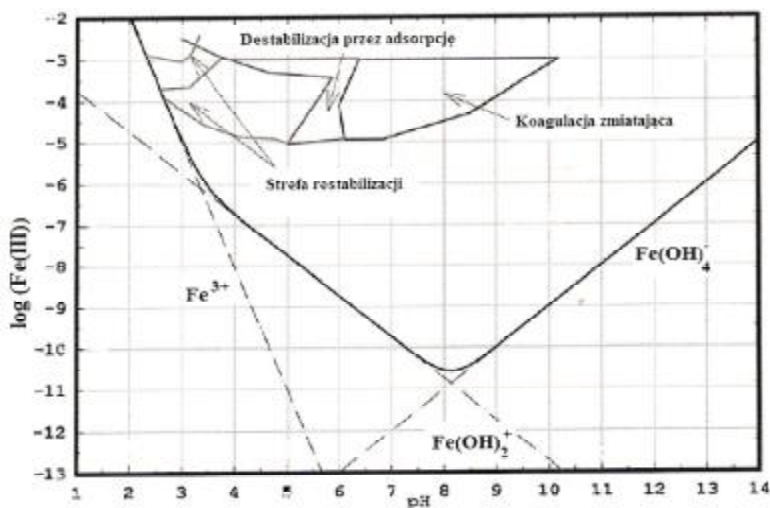


Lu i in. [86] po przeprowadzeniu testów koagulacji z zastosowaniem soli glinu zaproponowali opis mechanizmu, który powoduje usunięcie substancji humusowych. Dla wartości pH < 4,5 zachodzi najefektowniejsze tworzenie kompleksów humusowo – glinowych.

W przedziale pH 5,0 ÷ 7,0 substancje humusowe usuwane są z dużą wydajnością. Wysoka masa cząsteczkowa SH, zawartość grup karboksylowych odgrywają istotną rolę w mechanizmie prowadzącym do unieruchomienia makromolekularnych substancji na powierzchni kryształków $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ – Rys. 19.

Mechanizmy koagulacji solami glinu i żelaza zostały szczegółowo opisane w pracy [84]. Autor zwraca uwagę na rolę pH oraz hydrolizy prowadzącej do powstania odpowiednich polimerów.

Koagulanty żelazowe



Stosowane koagulanty żelazowe to np: siarczan żelaza (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), siarczan żelaza (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), chlorek żelaza (FeCl_3) [64].

Rys. 20. Diagram projektowo – operacyjny dla koagulantu żelazowego [51]

Nowack i Cannon [91] zebrali wyniki uzyskane przez innych badaczy, przy badaniu efektów koagulacji solami żelaza, z których wynika, iż:

- Głównym mechanizmem usuwania rozpuszczonego węgla organicznego, przy OWO poniżej 5 mg/dm^3 , pH = 5,5, jest strącanie nierozpuszczalnych połączeń metalo – humusowych;
- Przy pH = 7,2 głównym mechanizmem jest koagulacja zmiatająca;
- Dla pH w zakresie od 4 do 6, w koagulacji chlorkiem żelaza, głównym mechanizmem usuwania zanieczyszczeń organicznych jest neutralizacja ładunku; natomiast dla wyższych wartości pH w zakresie od 6 do 7 dominuje współstrącanie z wodorotlenkami żelaza;
- Koagulacja zmiatająca jest związana z szybkim strącaniem wodorotlenków metali; przy użyciu chlorku żelaza efektem jest usuwanie Fe(III) z roztworu, które przez to nie może kompleksować z substancjami organicznymi; zatem w porównaniu do mechanizmu

neutralizacji ładunku, kiedy żelazo nie tworzy strąconych agregatów, mniejsza ilość Fe(III) jest dostępna dla oddziaływań metalo – humusowych podczas i po koagulacji zmiatającej; dla żelaza w zakresie $5 \div 20 \text{ mgFe/dm}^3$ koagulacja zmiatająca przebiega w szerokim zakresie pH od 6 do 9,5.

Volk i in. [126] zalecają stosowanie koagulantu żelazowego jako skutecznego dla usuwania frakcji organicznych w niskich zakresach pH.

Informacji na temat mechanizmów koagulacji solami żelaza jest stosunkowo mniej niż dla związków glinu. Podobnie tworzone są diagramy uwzględniające dominujące mechanizmy koagulacji w zależności od dawki i wartości pH. Przykładowy – Rys. 20. uwzględnia istnienie strefy: adsorpcji, koagulacji zmiatającej oraz restabilizacji [51]. Dla odczynu wód naturalnych proces nie jest prowadzony w strefie niekorzystnej – restabilizacji.

3.2.3. Optymalizacja koagulacji – wybór koagulantu

W pracy [27] określono „optimum koagulacji” jako takie warunki prowadzenia procesu – pH oraz wielkość dawki koagulantu, które prowadzą do maksymalnego usunięcia cząstek i mętności, ogólnego węgla organicznego i prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, przy jednoczesnym jak najniższym stężeniu koagulantu pozostałego w wodzie oczyszczonej.

Również Eikebrokk określa optymalizację koagulacji jako działania zmierzające do efektywnego usuwania zanieczyszczeń organicznych (co wiąże się z kontrolą poznanych i nie poznanych ubocznych produktów dezynfekcji) poprzez odpowiedni dobór dawki koagulantu oraz kontrolę pH. Oczywiście wciąż istotne jest otrzymywanie niskiej mętności oraz kontrola usuwania patogenów. [29]

Volk i in. [126] zwracają uwagę, iż poprawa efektywności koagulacji powinna zmierzać w stronę zwiększonego usuwania frakcji rozpuszczonego węgla organicznego, szczególnie części biodegradowalnej. Przystawialny węgiel organiczny (małe cząstki, składniki nie będące SH) nie jest usuwany poprzez koagulację.

Przy wyborze koagulantów – sole glinu czy sole żelaza, należy brać pod uwagę ich właściwości, wśród których wymienia się następujące [64]:

- sole żelaza są tańsze niż koagulanty glinowe,
- koagulanty żelazowe powodują powstanie cięższych i lepiej sedymentujących kłaczków, co jest szczególnie ważne w okresie niskich temperatur wody oraz przy prowadzeniu procesu w warstwie osadu zawieszonego,

- kłaczkę powstającą w wyniku stosowania koagulantu glinowego mają większą powierzchnię właściwą, a co za tym idzie odpowiednio większą pojemność adsorpcyjną na zanieczyszczenia,
- szerszy zakres optymalnego pH mają koagulanty żelazowe,
- ograniczeniem w stosowaniu koagulantów żelazowych jest ich właściwość tworzenia barwnych, rozpuszczalnych połączeń kompleksowych ze związkami organicznymi,
- zarówno koagulacja solami glinu jak i żelaza powoduje zakwaszenie wody, pociąga to za sobą konieczność stosowania środków chemicznych do korekty pH wody.

Shorney i Frejman [107] opierając się na doniesieniach literaturowych wyciągnęli wnioski, iż lepszą skuteczność w usuwaniu SH z wód wykazują sole żelaza, niż glinu. Większość zakładów uzdatniania wody w Norwegii, w których kładzie się nacisk na usuwanie SH prowadzi koagulację zanieczyszczeń, stosując jako koagulant podstawowy FeCl_3 , przy zakresie $\text{pH} = 3,5 \div 4,0$. [98]

Badania Yu i in. [132] wskazują, iż sole glinu są lepszym koagulantem w usuwaniu niższych stężeń SH. Dla kontrastu do glinu sole żelaza (III) efektywniej usuwają SH, przy ich wyższym stężeniu ok. 31 mg/dm^3 ze skutecznością ok. 78%. Dodatkowo mniejsze cząsteczki są usuwane przy użyciu wyższych dawek koagulantu żelazowego – przeciwnie do glinowego.

3.3. Wpływ składu fizykochemicznego oczyszczanej wody na przebieg i skuteczność koagulacji – wybrane parametry

Wśród czynników wpływających na efekt koagulacji, głównie na usunięcie materii organicznej, Edzwald i Tobiasson [27] wymieniają: stężenie i charakter rozpuszczonego węgla organicznego, dawkę koagulantu oraz pH i zasadowość wody. Do istotnych właściwości cząsteczek materii organicznej zalicza się obecność grup funkcyjnych, nadających im ujemny ładunek, rozmiar i masę cząsteczkową oraz hydrofobowość. [27]

3.3.1. Odczyn pH

Niezaprzeczalnie odczyn pH ma znaczący wpływ na przebieg i efekt koagulacji. Odczyn pH wody surowej decyduje o stabilności koloidów, co wiąże się z tym w jakiej formie występują i jaki mają ładunek oraz o rodzaju i ładunku elektrycznym produktów hydrolizy koagulantów, a tym samym o mechanizmie destabilizacji usuwanych koloidów.

Zwykle zaleca się prowadzenie koagulacji w odpowiednim dla danego koagulantu zakresie pH, tak aby uzyskać najmniejszą rozpuszczalność wodorotlenków kationów koagulantów.

Przykładowo dla siarczanu glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ optymalne $\text{pH} = 5,5 \div 7,5$, natomiast dla chlorku żelaza (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – $\text{pH} = 5,0 \div 7,0$ oraz $\text{pH} > 8,5$.

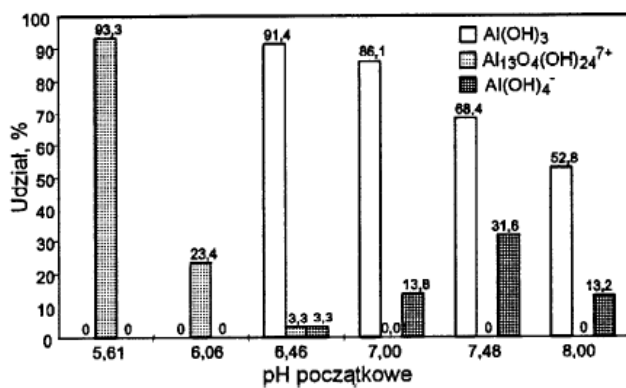
Zagadnieniem wpływu pH na efekty koagulacji zajmuje się wielu badaczy. Przykładowe wyniki obserwacji wpływu pH podczas prowadzenia koagulacji solami glinu i solami żelaza przedstawiono poniżej.

– $4 < \text{pH} < 5,5$

Przy intensywności barwy ok. $B = 100 \text{ mgPt/dm}^3$, $\text{OWO} = 4 \text{ mg/dm}^3$ i stosowaniu soli glinu następuje neutralizacja ładunków KH. [98]

– $\text{pH} = 5,5$

W tym zakresie pH w wodzie jest wysokie stężenie kationów $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ oraz Al^{+3} , co pozwalało na obniżenie dawki koagulantu, potrzebnych do neutralizacji ładunków usuwanych koloidów. Jednak równocześnie powstające aglomeraty słabo sedymentowały, a wodzie oczyszczonej było zbyt duże stężenie pozostałego koagulantu. Koagulację prowadzono w temperaturze wody poniżej 15°C . [27]



– $5 < \text{pH} < 6$ i $\text{pH} > 9$

Często przyjmuje się, iż w takim zakresie koagulanty glinowe i żelazowe są najbardziej wydajne. Dodatkowo uważa się, że skuteczniejszy jest koagulant glinowy ponieważ żelazowy tworzy barwne połączenia, szczególnie z KF. [119]

Rys. 21. Udział polimerów powstających podczas hydrolyzy siarczanu glinu w zależności od początkowego pH [104]

– $5 < \text{pH} < 6$

Przy wysokiej intensywności barwy $B = 450 \text{ mgPt/dm}^3$ następuje jej obniżenie przy stosowaniu koagulantu glinowego. [98]

– $\text{pH} = 6$

Usuwanie prekursorów THM-ów podczas koagulacji koagulantem glinowym przebiegało najlepiej dla gdy odczyn pH wynosił 6,0. [49]

– $\text{pH} = 6$

Obecne są jony i dodatnio naładowane hydrokompleksy żelaza i glinu, które zobojętniają ujemne koloidy organiczne. Wodorotlenki $\text{Al}(\text{OH})_3$ oraz $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oraz SH mają mniejszą rozpuszczalność niż przy wyższym pH ; [119]

– $6 < \text{pH} < 8$

Przy intensywności barwy ok. $B = 100 \text{ mgPt/dm}^3$, ogólnym węglu organicznym $\text{OWO} = 4 \text{ mg/dm}^3$ i stosowaniu soli glinu zachodzi prawdopodobnie adsorpcja kwasów humusowych na szybko tworzącym się osadzie amorficznym – $\text{Al(OH)}_{3(\text{am})}$ [98]

– $6 < \text{pH} < 8,5$

W tym zakresie najlepsze efekty koagulacji solami glinu osiągnięto dla niskich wartości pH – przy wstępnym zakwaszeniu, gdyż w takich warunkach powstaje najwięcej form Al_{13} – Rys. 21. Jest to najbardziej skuteczny polimer, którego pełny wzór można zapisać jako $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ [104]

– $6 < \text{pH} < 10$

Obserwuje się obniżenie wydajności usuwania SH, gdyż w tym zakresie następuje ich zwiększona dysocjacja przy mniejszej liczbie czynników destabilizujących koloidy organiczne. Jony Fe^{3+} mogą tworzyć barwne, trudno opadające połączenia. Jednocześnie przypuszcza się, że połączenia z glinem są bezbarwne; [119]

– $\text{pH} > 10$

Duża wydajność koagulacji spowodowana jest sorpcją i współstrąceniem SH z wytrącającymi się z wody cząsteczkami wodorotlenków CaCO_3 oraz Mg(OH)_2 [119]

– $\text{pH} \geq 11$

Zdecydowanie o efektach koagulacji decyduje wytrącający się Mg(OH)_2 , który ma dobre właściwości sorpcyjne i cząstki naładowane dodatnio. [119]

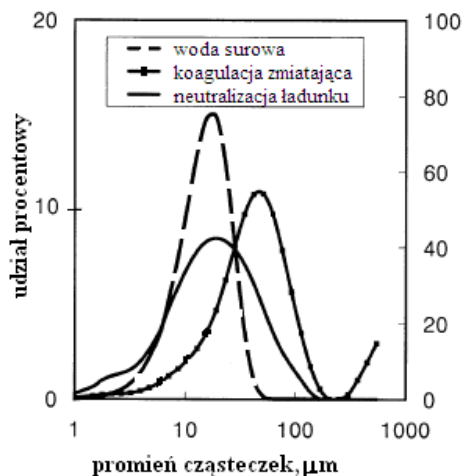
Dodatkowo stwierdzono, iż: optymalne pH dla usuwania barwy jest niższe niż dla mętności [29]. Optymalne pH oraz dawka koagulantu pozwala uniknąć problemów z tworzeniem się barwnych chelatów pomiędzy KH i jonami żelaza [117]. Ze wzrostem pH wody zwiększa się stopień dysocjacji związków organicznych, więc do ich usunięcia wymagane są większe dawki koagulantów.

3.3.2. Wielkość cząstek

Największe usunięcie barwy następuje wówczas, gdy w wodzie są związki o dużej masie cząsteczkowej, w przypadku KH powyżej 50 000. Jeśli cząsteczki są mniejsze – poniżej 10 000 – koagulacja nie przynosi dobrych efektów i wymaga stosowania większych dawek koagulantu. [98]

Lee i Westerhoff [83] prowadzili badania pod kontem usuwania organicznych rozpuszczonych związków azotu w procesie koagulacji siarczanem glinu oraz z wspomaganiami przez

dawkowanie polimerów kationowych. Wyniki pokazały, iż głównie usuwane były cząstki o wielkości powyżej 10 kDa, a dodanie polimeru poprawiało efektywność procesu.



Doświadczenia w usuwaniu SH z amerykańskiej rzeki Colorado z użyciem chlorku żelaza (III) wykazały jego dobrą efektywność w usuwaniu związków o większych masach cząsteczkowych. [107]

Jeśli chodzi o prekursorzy THM-ów, to stwierdzono największy udział cząstek o wielkości poniżej 1 kDa w wodzie surowej, zwiększający się po procesie koagulacji.

Rys. 22. Wielkość cząstek usuwanych w wyniku koagulacji solami glinu [55]

W pracy [55] badano wielkość cząsteczek usuwanych w wyniku koagulacji solami glinu. Stwierdzono, iż podczas flokulacji zmiatającej usuwane są cząstki o większych rozmiarach niż poprzez neutralizację ładunku – Rys. 22. Wpływ wielkości cząstek na efekt koagulacji pokazuje Adamski [1], opisując matematycznie proces flokulacji, jako zależny od wielkości oraz liczby cząstek. Zatem wzrost liczby małych cząstek (spowodowany np. eutrofizacją) może przyczynić się do obniżenia efektywności koagulacji. [49]

3.3.3. Substancje humusowe

W wodach naturalnych SH obdarzone są zwykle ładunkiem ujemnym. Kwasy fulwowe mają niższy ciężar równoważnikowy i odpowiednio wyższy ładunek, kwasy huminowe – wyższy ciężar równoważnikowy oraz niższy ładunek. Z tego względu, kwasy fulwowe mogą wymagać większej ilości koagulantu na neutralizację ładunku, w procesie koagulacji [91].

Wpływ obecności zanieczyszczeń organicznych na usuwanie koloidów nieorganicznych – ich stabilizację i destabilizację badano w pracy [130]. W wodach powierzchniowych obecny jest cały zakres substancji organicznych od pozostałych komórek mikroorganizmów do polisacharydów i białek oraz kwasów humusowych i fulwowych (KF). Prawdopodobnie KF są odpowiedzialne za tworzenie warstwy ochronnej i przekazywanie ładunku ujemnego koloidom. Wiąże się to ze zwiększeniem potencjału powierzchniowego, a co za tym idzie stabilizacją koloidów obecnych w wodzie. Z drugiej strony związki organiczne o strukturze łańcuchowej zwiększają agregację koloidów nieorganicznych poprzez ich mostkowanie. [130]

W badaniach [133] sprawdzano aktywność mutageną wody po procesie koagulacji solami glinu lub żelaza. Przyczynę aktywności mutagennej wiązano z obecnością w oczyszczanej wodzie substancji humusowych, a głównie kwasów fulwowych. Prawdopodobnie do wody oczyszczonej mogą być uwalniane toksyczne zanieczyszczenia organiczne związane z SH, niepodatne na usuwanie w wyniku koagulacji, podczas gdy zanieczyszczenia organiczne kompleksują z jonami koagulantów.

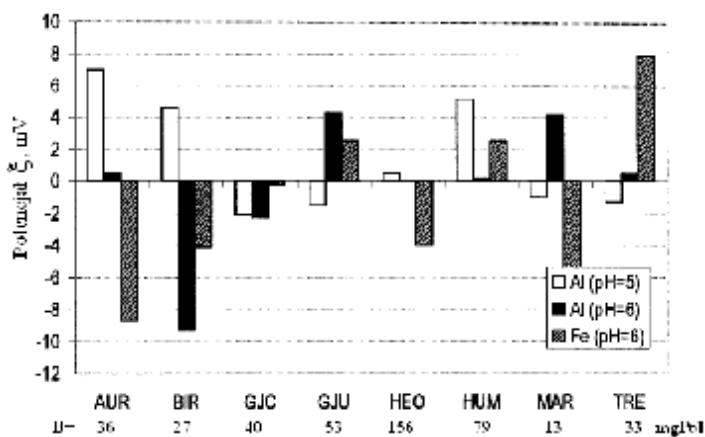
3.3.4. Inne parametry wody

a) Temperatura wody

Temperatura wody wpływa na przebieg reakcji chemicznych, lepkość oraz charakter powstających kłaczków. Niska temperatura może pogarszać efekty usuwania mętności. Przyjmuje się również, iż szybkość hydrolizy koagulantów spada wraz ze spadkiem temperatury. Ponadto następuje wzrost lepkości wody prowadzący do zmniejszenia gradientu prędkości ruchu wody oraz prędkości sedimentacji utworzonych podczas koagulacji aglomeratów a także hamowania procesu powstawania kłaczków.

b) Elektryczny stan powierzchni międzyfazowej

– Potencjał elektrokinetyczny ζ



Rozpatrując podwójną warstwę elektryczną usuwanych koloidów potencjał elektrokinetyczny ζ określa się jako spadek potencjału w warstwie dyfuzyjnej, której grubość zwiększa się wraz ze zmniejszaniem się stężenia jonów w roztworze. Wartość potencjału ζ decyduje o stabilności koloidów.

Rys. 23. Potencjał dzeta wyznaczony dla optymalnej dawki koagulantu [105]

Wraz ze wzrostem potencjału ζ zwiększa się stabilność układu koloidalnego, a więc większe są siły odpychające, działające między cząsteczkami. Potencjał ζ koloidów stabilnych wynosi około $\zeta = 170$ mV, przy wartości $\zeta = 130$ mV rozpoczyna się koagulacja cząstek koloidalnych. Koagulacja szybka ma miejsce, gdy potencjał ζ zbliża się do zera. Warstwa dyfuzyjna zanika dla $\zeta = 0$. [64]

Ponieważ SH mają charakter kwasowy to:

- obniżenie pH roztworu zmniejsza ich stopień dysocjacji i obniża ζ układu koloidalnego,
- podwyższenie pH stabilizuje układ koloidowy, zwiększa stopień dysocjacji związków humusowych i pogłębia barwę wody. [64]

W badaniach [105] wyznaczono optymalną wartość dawki koagulantu, w zależności od pH, w koagulacji solami glinu lub żelaza, dla próbek pochodzących z różnych źródeł, o zróżnicowanej barwie początkowej, a następnie zmierzono potencjał ξ – Rys. 23. Autorzy na podstawie uzyskanych wyników stwierdzają, iż nie jest możliwe wyznaczenie optymalnej dawki wyłącznie poprzez ciągły pomiar potencjału ζ , który mógłby uwzględnić jednocześnie odczyn pH, różne rodzaje koagulantów, skład wody, szczególnie typ i zawartość związków organicznych. Dla tej samej próby wody usuwanie zanieczyszczeń przebiegało w różny sposób. Odchylenia wartości potencjału od $\zeta = 0$ wskazują na to, że koagulacja zachodziła wg innych mechanizmów niż neutralizacja ładunków. [105]

- Gęstość powierzchniowego ładunku kompleksu δp

Pojęcie ładunku powierzchniowego, decydującego o stabilności KHO wprowadzono w rozdz. 2.3.6. Z równania opisującego δp wynika, iż wartość δp , przy stałym pH, zależy od stopnia związania ujemnych grup funkcyjnych kompleksu głównie przez kationy wapnia i magnezu. Z tego względu, dawkowanie obojętnych soli wapnia lub magnezu powoduje obniżenie δp . [77]

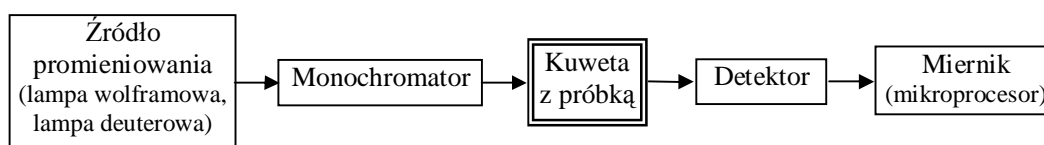
c) zasadowość

Związana z wartością pH zasadowość odgrywa znaczącą rolę w kontroli przebiegu koagulacji. Dla prawidłowego przebiegu hydrolizy podaje się zasadowość minimalną. W obliczeniach uwzględnia się zużycie zasadowości przez koagulant oraz niezbędną wartość do utrzymania równowagi węglanowo – wapniowej po procesie. Zasadowość wody wpływa na szybkość i stopień hydrolizy koagulantu. Wraz ze wzrostem zasadowości wody rośnie szybkość hydrolizy koagulantu, a co za tym idzie zwiększa się udział reakcji koagulantu z substancjami humusowymi, tzn. obniża się stopień wykorzystania koagulantu w bezpośredniej destabilizacji związków humusowych. Związane jest to ze spadkiem stężenia kationów i produktów pośrednich hydrolizy typu $Me(OH)^{2+}$, $Me(OH)_2^+$ lub Me^{3+} . Najprawdopodobniej powstają wówczas koloidy o znaku dodatnim, destabilizujące KHO na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. Powoduje to spadek stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych, gdyż destabilizacja koloidów następuje w sposób pośredni. [70]

4. WYKORZYSTANIE PARAMETRÓW ABSORPCYJNYCH DO OCENY EFEKTYWNOŚCI OCZYSZCZANIA WÓD

4.1. Wybrane parametry absorpcyjne

W wodach naturalnych zawartość zanieczyszczeń organicznych określana jest głównie poprzez oznaczanie ogólnego węgla organicznego (OWO), rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) – wobec dwuchromianu lub nadmanganianu potasu (ChZT – KMnO_4 , tzn. utlenialność) oraz biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT).



Rys. 24. Zasada działania spektrofotometru UV-Vis

Sposoby mniej czasochłonne i tańsze to metody optyczne, jakimi są pomiary spektroskopowe UV – Vis [87], [114]. Zasadę działania wykorzystywanych spektrofotometrów UV – Vis przedstawiono na rysunku – Rys. 24.

Absorpcja w zakresie bliskiego UV oraz widzialnym jest szczególnie charakterystyczna dla związków organicznych, w szczególności dla biomolekuł [34]. Wynikiem takiego pomiaru jest widmo absorpcji, przedstawiające zależność absorbancji (Abs) od długości fali (λ) absorbowanego promieniowania: $\text{Abs} = f(\lambda)$. W badaniach skuteczności oczyszczania wód najczęściej wykorzystywane parametry to: **absorbancja w 254 nm** (UV254), **wskaźnik E4/E6**, który jest stosunkiem absorbancji w 465 nm (E4) i 665 nm (E6), **intensywność barwy** (B) oraz **mętność** (M).

Absorpcję w zakresie światła ultrafioletowego, tzn. w zakresie 200 – 400 nm oraz widzialnego – 400 – 800 nm, powodują drgania atomów, związane z przeskokiem elektronów z powłoki elektronowej o niższej energii na powłokę o wyższej energii. Promieniowanie UV–Vis zmienia energię stanów elektronowych w cząsteczce, a prawdopodobieństwo przejść elektronowych w cząsteczce zależy od obecności wiązań wielokrotnych oraz od rodzaju, liczby i położenia podstawników. Określenie rodzaju przejść elektronowych, których obrazem są poszczególne pasma widm absorpcyjnych, pozwala określić strukturę cząsteczki. [88]

Związki zawierające wolne elektrony na powłokach atomów tlenu, siarki i atomów z grupy chlorowców są zdolne do absorpcji światła, podobnie jak związki zawierające podwójne

wiązanie C=C. Barwę nadają cząsteczce chromofory, tzn. ugrupowania atomów zawierające łatwo wzbudzone elektrony. Obrazem zmian stanu energetycznego tych elektronów pod wpływem kwantów promieniowania jest charakterystyczne pasmo w widmie absorpcyjnym, zależne od układu chromoforów w cząsteczce. [88]

Przy wykorzystaniu parametrów absorpcyjnych należy pamiętać, że na wielkość absorbancji mają wpływ zarówno parametry fizykochemiczne, szczególnie odczyn pH, jak i sposób przygotowania próbki, zwłaszcza zastosowanie odpowiedniego sączka.

4.1.1. Intensywność barwy

Intensywność barwy (B) zależy od obecności barwnych związków pochodzenia organicznego i mineralnego, natomiast UV254 oraz E4/E6 związane są głównie z występowaniem zanieczyszczeń organicznych, których główną frakcję stanowią substancje humusowe (SH), odgrywające ważną rolę w środowisku wodnym. Intensywność barwy jest właściwością optyczną wody, polegającą na pochłanianiu części widma promieniowania widzialnego przez substancje rozpuszczone, koloidalne oraz cząstki zawiesin obecne w wodzie lub ściekach.

Pomiary UV254 oraz E4/E6 nie są odnoszone do osobno przygotowanych wzorców, natomiast intensywność barwy odczytywana jest w odniesieniu do krzywej wzorcowej, sporządzonej na wzorcach platynowo – kobaltowych (przygotowanych poprzez rozpuszczenie platyny w postaci heksachloroplatynianu IV potasu oraz kobaltu w postaci chlorku kobaltu II).

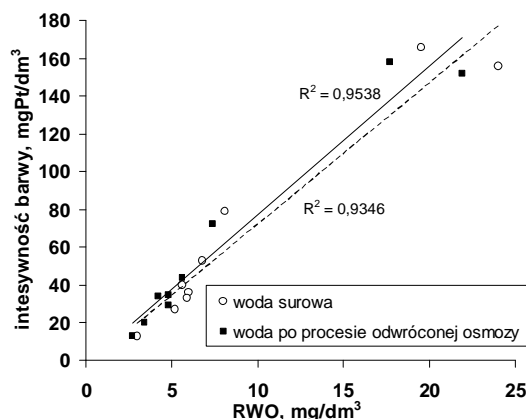
Barwa jest jednym ze wskaźników fizycznych zawartym w obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 123, poz. 858), wyrażonym w jednostkach mgPt/dm³. W rozporządzeniu barwa znajduje się w grupie „wymagania organoleptyczne i fizykochemiczne”, z dopuszczalną wartością – 15 mgPt/dm³.

Norma dotycząca oznaczania barwy (PN-EN ISO 7887 Jakość wody. Badanie i oznaczanie barwy) podaje, że intensywność barwy próbki wody jest charakteryzowana przez absorpcję światła przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji i określana ilościowo na podstawie pomiaru współczynnika absorpcji za pomocą fotometru z filtrem lub spektrometru. Zaleca się pomiar przy 436 nm, a następnie przy 525 nm i 620 nm. Dodatkowo w celu wyznaczenia maksimum absorpcji proponuje się uwzględnienie pełnego widma absorpcyjnego pomiędzy 350 nm i 780 nm. Wynikiem takich pomiarów powinien być współczynnik absorpcji, wynikający bezpośrednio z prawa Lamberta – Beera, opisany równaniem (15) (Abs – absorbancja próbki wody przy długości fali λ , d – długość drogi

optycznej kuwety, w milimetrach, f – przelicznik stosowany do wyrażania współczynnika spektralnego, w odwrotności metra ($f = 1000$):

$$a(l) = \frac{Abs}{f \cdot d} \quad (15)$$

Wartość intensywności barwy zawarta w polskiej normie oraz w przytoczonym rozporządzeniu nie są porównywalne w prosty sposób, co może stanowić problem w wykorzystaniu tego parametru.



W badaniach oczyszczania wód barwnych, jako wskaźniki podstawowe do oceny przebiegu analizowanych procesów technologicznych, przyjęto obok utlenialności, zawartość kwasów humusowych, ogólnego węgla organicznego również intensywność barwy i absorpcję UV254.

Rys. 25. Zależność pomiędzy intensywnością barwy a rozpuszczonym węglem organicznym (RWO) [89]

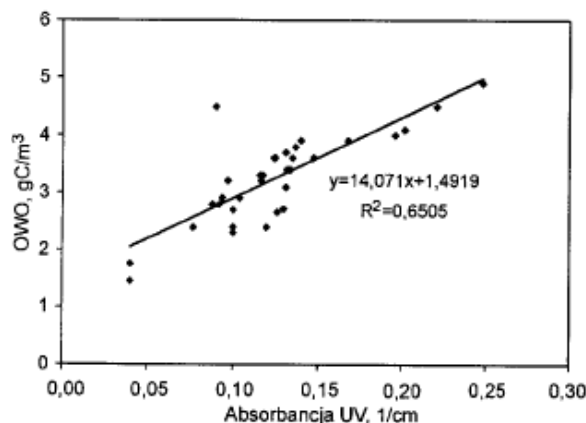
Po analizie uzyskanych wyników otrzymano wyraźne korelacje pomiędzy zawartością kwasów humusowych a pozostałymi, badanymi parametrami, co świadczy o ich niewątpliwej przydatności. [98]

Prawdopodobnie w wodach o dużym stężeniu substancji organicznych (szczególnie w wodach preparowanych) istnieją korelacje pomiędzy stężeniem węgla organicznego a barwą. Jednak w pracy [40] określono równanie regresji liniowej zależności barwy od stężenia ogólnego węgla organicznego i otrzymano niski kwadrat współczynnika korelacji wynoszący 0,32.

Natomiast przykładem wysokich korelacji pomiędzy barwą i stężeniem związków organicznych są wyniki badań [89], w których analizie poddano osiem różnych prób wody, zawierających naturalną materię organiczną. Wybrane parametry wody surowej i poddanej odwróconej osmozie wskazują na korelacje pomiędzy intensywnością barwy a rozpuszczonym węglem organicznym – Rys. 25. [89]

4.1.2. Absorbancja UV254

Jak podaje *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [15] niektóre substancje organiczne, powszechnie występujące w wodach, takie jak ligniny, taniny, SH, związki aromatyczne, wykazują silną absorbancję w ultrafiolecie.



Naturalna materia organiczna wykazuje absorbancję, która rośnie wraz ze zmniejszaniem się długości fali. Najczęściej z podanego zakresu 200 – 400 nm do charakterystyki rozpuszczonych substancji organicznych wybiera się pomiar absorbancji w 254 nm (UV254).

Rys. 26. Zależność pomiędzy absorbancją UV254nm oraz stężeniem ogólnego węgla organicznego w wodzie górskiej [40]

Dojlido [21] stwierdza, iż oznaczanie związków organicznych metodą pomiaru absorbancji w nadfiolecie, jest metodą łatwą do realizacji, dlatego od wielu lat sprawdzano zależność pomiędzy otrzymanymi w ten sposób wartościami a wynikami innych metod pomiarowych. Omawiane badania prowadzono nie w 254 nm, lecz w 250 nm i określano korelację pomiędzy chemicznym zapotrzebowaniem na tlen (ChZT), dla danego zbiornika wodnego, w określonym przedziale czasowym. Przykładową zależność opisywało równanie:

$$\text{ChZT} = 45,2 \cdot \text{UV250} + 13,6 \quad (16)$$

Również liniową zależność pomiędzy UV254 a stężeniem związków organicznych, wyrażonych za pomocą ogólnego węgla organicznego (OWO), otrzymano w pracy [40] – Rys. 26.

Absorbancja (Abs) jest wielkością bezwymiarową co wynika bezpośrednio z prawa Lamberta – Beera, które opisuje pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego przy przechodzeniu przez częściowo absorbujący i rozpraszający ośrodek. W sposób matematyczny, można prawo to sformułować następująco (I_0 – natężenie światła padającego, I_1 – natężenie światła po przejściu przez próbkę):

$$\text{Abs} = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad (17)$$

Mimo to wielu autorów podaje UV254 w jednostkach: m^{-1} lub cm^{-1} [40], [24], [108], [31]. W ten sposób można porównać uzyskiwane wartości absorbancji, gdyż pomiary mogą być dokonywane w kuwetach o różnej długości, a absorbancja zależy od drogi jaką pokonuje światło przechodzące przez próbkę.

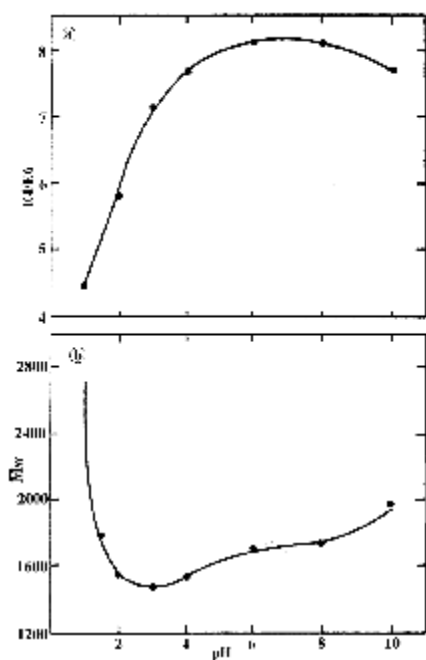
Pokazuje to inny sposób zapisu prawa Lamberta – Beera (α – współczynnik absorpcji, l – droga jaką pokonuje światło, czyli długość kuwety, c – stężenie molowe substancji absorbującej w roztworze):

$$\text{Abs} = \alpha l c \quad (18)$$

Zatem zapis jednostki absorbancji – cm^{-1} oznacza pomiar, który wykonano lub przeliczono w stosunku do wykonanego w kuwecie o długości 1 cm. Takiego zapisu udaje się uniknąć jeśli podaje się w metodyce badań długość kuwety, co wydaje się bardziej uzasadnione, tak jak w [99]. W pracach niektórych autorów nie ma odniesienia ani do umownej jednostki, ani do długości kuwety, co czyni podane wartości mało czytelnymi, przykładałem są wyniki [87].

4.1.3. Iloraz E4/E6

Iloraz E4/E6 (wielkość bezwymiarowa), to stosunek gęstości optycznej przy długości fali 465 i 665 nm, jest wskaźnikiem stosowanym przy charakterystyce substancji humusowych. Został on wprowadzony po raz pierwszy przez Welte'go [34].



Pomiar stosunku E4/E6 pozwala ogólnie oszacować charakter SH, a jego wartość nie zależy od stężenia substancji w roztworze, dla którego wyznaczono krzywą absorbancji. Stosunek E4/E6 to stopień nachylenia krzywej, który najczęściej wiąże się z pochodzeniem oraz budową cząsteczek zawartych w roztworze.

Podstawowe badania w tym kierunku, na jakie powołuje się większość autorów, zajmujących się pomiarem E4/E6 wykonali Chen, Senesi i Schnitzer [10].

Rys. 27. Wpływ pH a) na wskaźnik E4/E6, b) na średnią masę atomową [10]

Zostało wykazane, iż E4/E6 jest przede wszystkim ujemnie skorelowany z pH, zawartością tlenu, węgla, grup karboksylowych i kwasowością ogólną roztworów substancji humusowych. Te parametry związane są z kolei z rozmiarami i ciężarem cząsteczkowym SH – Rys. 27. [10]

Stevenson [111] traktuje iloraz E4/E6 jako wskaźnik humifikacji. Na podstawie krzywych gęstości optycznej, można określić stopień humifikacji SH. Im wyższa gęstość optyczna, tym większa jest ilość kwasów huminowych, które odznaczają się dużą gęstością optyczną. E4/E6 dla kwasów huminowych jest zwykle mniejszy od 5,0, a dla kwasów fulwowych kształtuje się w zakresie od 6,0 do 8,5.

Przyjmuje się, że wartości E4/E6 maleją wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związków próchnicznych, bądź ze wzrostem spolimeryzowania ich jądra aromatycznego. Z tego względu iloraz barwy E4/E6 może służyć jako wskaźnik stopnia humifikacji. [111] Wielkość absorbancji w 465 nm jest proporcjonalna do zawartości chromoforów, takich jak pierścienie aromatyczne i sprzężone wiązania podwójne, które służą jako centra barwy w SH [113].

W pracy [113] badano wody gruntowe i powierzchniowe tzw. krajobrazu rolniczego. Badania wykazały wyższą absorbancję (oraz wartość E4/E6) dla wód powierzchniowych niż gruntowych. Dla wód powierzchniowych E4/E6 wynosił $5,7 \div 10,6$ natomiast dla wód gruntowych był wyższy i wynosił $9,5 \div 15,8$. Wahania związane były ze zmianami sezonowymi.

Powyższe zależności prawdziwe są zapewne dla wyizolowanych z roztworu SH, jednak brak doniesień literaturowych, czy dla wód naturalnych korelacje te są zachowane i jak należy interpretować wskaźnik E4/E6. Problemem przy pomiarach może być zbyt niska absorbancja w 665 nm, co uniemożliwia określenie wartości E4/E6.

Gołębiowska [34] na podstawie badań własnych oraz doniesień literaturowych, np. Kononowy, Schnitzera i Khana, podaje ogólne wytyczne do pomiaru wskaźnika E4/E6:

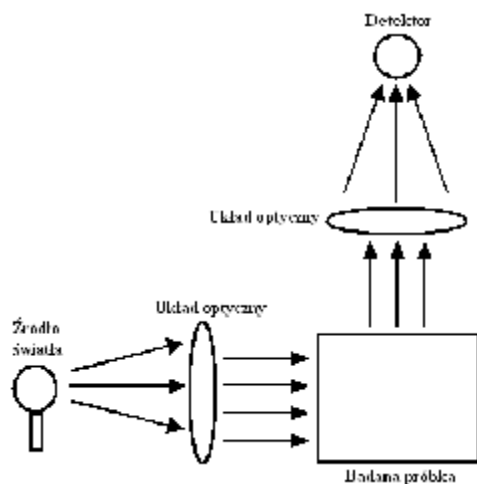
- Przed wyznaczeniem E4/E6 należy najpierw zmierzyć widmo absorpcji roztworu i wykluczyć istnienie maksimum dla przyjmowanych wartości absorbancji, przy określonych długościach fal.
- Powołując się na pracę [10] zwraca uwagę, iż nie ma bezpośredniego związku pomiędzy E4/E6 a stężeniem skondensowanych pierścieni aromatycznych w SH (w literaturze można spotkać błędne domniemania, co prawdopodobnie wynika z mylenia dwóch pojęć: skondensowanych pierścieni aromatycznych – naftalen, antracen, z zagęszczeniem struktur aromatycznych pochodnych benzenu, w tzw. jądrze kwasów humusowych).

– Ważne jest ustalenie warunków pomiarów, głównie odczynu pH, siły jonowej roztworu, stężenia soli.

4.1.4. Mętność

Stosowane obecnie pomiary mętności opierają się na zjawisku rozpraszania światła na przezroczystych cząstkach zawieszonych w wodzie. Światło jest rozpraszane poprzez wzajemne oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego fali świetlnej oraz cząstki nierozpuszczonej poprzez zainicjowanie jej drgań. W efekcie wytwarza się wtórne promieniowanie fal świetlnych, rozchodzących się we wszystkich kierunkach. [135] Mętność jest to właściwość optyczna, polegająca na rozproszeniu i adsorbowaniu części widma promieniowania widzialnego przez cząstki stale obecne w wodzie lub ściekach. Pomiary najczęściej wykonywane są w podczerwieni, przy długości fali 860 nm.

Mętność wody mogą powodować: glina, ły, wytrącające się związki żelaza, manganu i glinu, substancje humusowe, plankton, mikroorganizmy – cząstki mineralne i organiczne, zawieszane i koloidalne, o różnym stopniu dyspersji. Mętność ma znaczenie dla jakości wody pod względem mikrobiologicznym (sorpcja mikroorganizmów na zawiesinie), powoduje pogorszenie cech organoleptycznych wody.



W pomiarze mętności wykorzystuje się ocenę zmiany natężenia światła przy przechodzeniu przez warstwę wody. Najczęściej stosowaną metodą pomiarową jest metoda turbidymetryczna oraz nefelometryczna [112]. Wzorce w tych metodach uzyskuje się z roztworów hydrazyny oraz sześciometylenoczteroaminy.

Rys. 28. Zasada pomiaru nefelometrycznego [106]

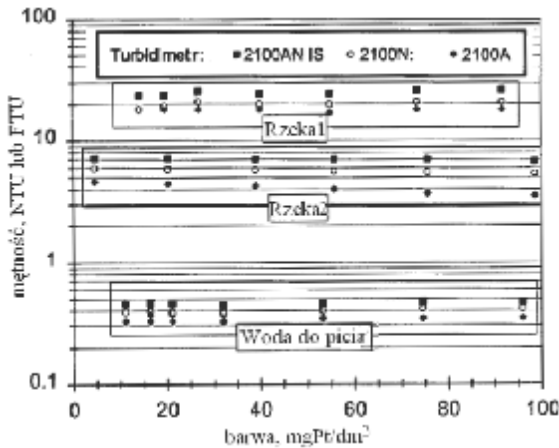
Pomiary spektrofotometryczne, związane ze stosowaniem skali krzemionkowej (uzyskiwanej przez rozpuszczenie w wodzie ziemi okrzemkowej lub kaolinu) z powodu małej dokładności są wykonywane stosunkowo rzadko.

Metoda nefelometryczna polega na pomiarze ilości światła rozproszonego przez mętny roztwór w kierunku prostopadłym do kierunku światła padającego na próbkę – wykorzystuje efekt Tyndalla [112] – Rys. 28. Metody nefelometryczne pozwalają na precyzyjne pomiary nawet

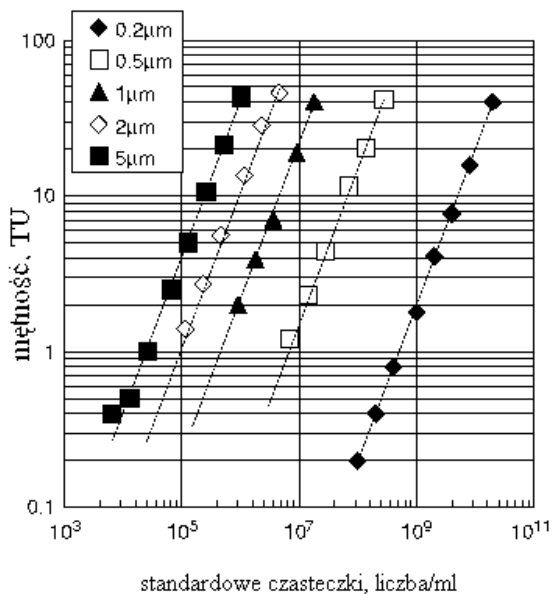
dla niskich stężeń i stosunkowo małych cząstek. Problemy pojawiają się przy wartościach bliskich zera, gdyż podczas pomiarów powstają błędy związane z termalnymi fluktuacjami wody [135].



Rys. 29. Zasada pomiaru turbidymetrycznego [112]



Rys. 30. Wpływ barwy na pomiar mętności dla różnych turbidymetrów [45]



Rys. 31. Zależność stężenia cząstek od wielkości oraz mętności [26]

Metoda turbidymetryczna polega na pomiarze osłabienia natężenia światła przechodzącego przez mętny roztwór w stosunku do światła padającego na próbkę [112] – Rys. 29. Natężenie światła jest odwrotnie proporcjonalne do stężenia zawiesin w próbce.

Porównania oraz opisu podstaw różnych technik pomiarowych dokonał Gregory [38], który stwierdza, iż nie jest możliwe jednoznaczne zdefiniowanie pojęcia „mętność”. Dzieje się tak ponieważ na pomiar wpływa precyzja instrumentów – długość fali, kąt rozproszenia światła, detektor. Poza tym odczyt mętności zależy od sposobu przygotowania wzorca dla danej skali. Do najistotniejszych problemów można zaliczyć fakt, iż mierzona wartość mętności jest uzależniona od charakteru oraz rozmiarów i liczby cząstek – stopnia dyspersji. Zatem pomiar może nie dawać jednoznacznej informacji o stężeniu cząstek w roztworze.

W pracy [135] zebrano obecnie stosowane technologie nefelometrycznego pomiaru mętności wody pitnej, z zaznaczeniem jakie wymagania spełniają, dla jakich wielkości cząsteczek, z podaniem źródła światła i zakresu pomiarowego. Opisano również podstawy teoretyczne pomiaru mętności i rozkładu wielkości cząstek.

Teorie opisujące pomiar mętności zakładają istnienie cząstek przezroczystych, idealnie kulistych. W naturalnych warunkach cząstki odbiegają od kształtu kulistego (inne rozchodzenie się fal świetlnych) oraz niektóre z nich są barwne (zawyżanie absorbancji oraz zaniżanie mętności nefelometrycznej). Istotna jest również wielkość cząstek w stosunku do wielkości fal świetlnych. [135], [26], [38]

Obecnie uznana teorią jest teoria Mie [135], [26], [38]. Zawiera ona opis rozkładu natężenia rozproszonej fali świetlnej w zależności od kąta rozproszenia, współczynnika refrakcji cząstki, wielkości cząstki, długości fali świetlnej oraz uwzględnia interferencje fal rozproszonych. Zgodnie z teorią krótsze fale świetlne rozpraszają się intensywniej na drobniejszych cząsteczkach niż na większych. Uwzględnione są również właściwości materiału cząstki – porównanie współczynnika refrakcji cząstki oraz wody (współczynnik załamania wynosi 1,33). Na tej podstawie można stwierdzić, iż pomiar dla cząstek nieorganicznych (współczynnik załamania wynosi 1,4 – podobna wartość jak dla wody) jest czulszy i łatwiejszy do zaobserwowania niż dla organicznych (współczynnik załamania 1,6). [135], [26], [38]

W pracy [45] porównano pomiar mętności przy różnych długościach fali. Stosowanie światła o długości powyżej 800 nm zapobiega zakłóceniom pomiaru, które mogą wystąpić na skutek obecności substancji barwnych. Dla porównania wykonywano badania trzech próbek wody na trzech mętnościomierzach – Rys. 30. Sprawdzano wpływ barwy, którą zwiększano dawkując roztwór rozpuszczonych substancji humusowych. Model mętnościomierza oznaczony na Rys. 30. jako 2100A oraz 2100N posiadał lampę wolframową – pomiar w zakresie 400 ÷ 600 nm, natomiast źródłem światła w modelu 2100AN IS była dioda emitująca światło $\lambda = 860 \pm 10$ nm. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż podwyższona barwa wody nie wpływa na pomiar mętności w 860 nm, natomiast zaniża odczyt w pomiarach wykonywanych w zakresie 400 ÷ 600 nm. [45]

W pracy [26] na podstawie pomiarów określono zależność stężenia cząsteczek od mętności. Na wykresie, o skali podwójnie logarytmicznej, wyznaczono liniowe zależności, przy czym dla takiego samego stężenia mętność wzrastała wraz ze wzrostem rozmiaru cząsteczek – Rys. 31.

Badania [106] mające na celu porównanie różnych jednostek mętności: $\text{mgSiO}_2/\text{dm}^3$, NTU (Nephelometric Turbidity Units), FNU (Formalin Turbidity Units), FAU (Formalin Nephelometric Units) oraz UJ (Jackson Units) wykazały, iż pomiędzy nimi nie zachodzi równość. Błędy pomiarowe, przy zastosowaniu precyzyjnych układów elektronicznych, mogły wynikać z zakłóceń takich jak niejednorodność cząsteczek zawiesin, czy też występowanie pęcherzyków powietrza w próbce.

W Rozp. Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 123, poz. 858) mętność wyrażona jest w jednostkach nefelometrycznych, a dopuszczalna wartość wynosi 1 NTU.

Brak możliwości prostego przeliczenia wartości mętności nefelometrycznych, mierzonych zgodnie z obowiązującymi normami w jednostkach NTU na wartość absorbancji – pomiary w skali krzemionkowej potwierdziły badania [135]. Prawdopodobnie w przyszłości pomiary mętności zostaną zastąpione przez liczniki cząstek, które pozwolą dostarczyć bardziej szczegółowych informacji na temat cząstek nierozpuszczonych. To z kolei pozwoli na lepsze projektowanie, monitorowanie i zarządzanie technologiami oczyszczania wody. [135]

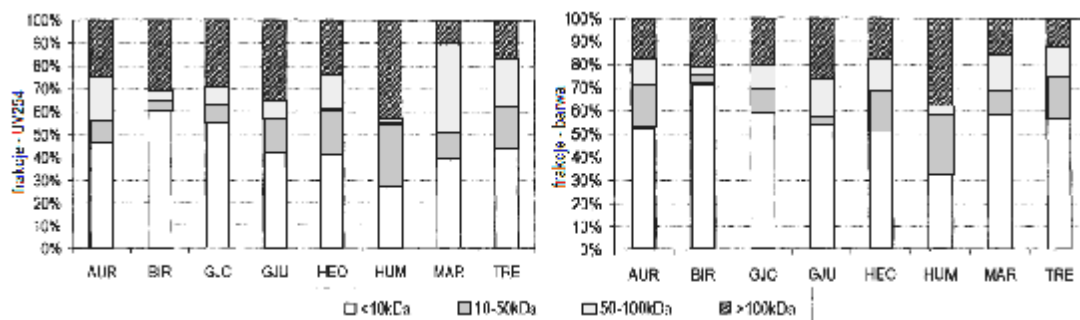
4.2. Przykłady zastosowań parametrów absorpcyjnych do oceny efektywności oczyszczania wód

4.2.1. Intensywność barwy

Intensywność barwy obok mętności stanowi istotny wskaźnik badany przy skuteczności procesu koagulacji zanieczyszczeń, gdyż w znacznym stopniu może wpływać na ostateczne efekty usuwania mikrozanieczyszczeń.

W badaniach [104], mających na celu porównanie koagulantów PAC oraz siarczanu glinu, wykorzystano intensywność barwy do wyznaczenia dawek koagulantów. Stosując koagulanty w ilości $8\sqrt{B}$ uzyskano obniżenie odpowiednich wskaźników wody do żądanych wartości.

Kurenkov i in. [81] posłużyli się intensywnością barwy w celu sprawdzenia skuteczności oczyszczania wody zawierającej SH. W procesie koagulacji oraz flokulacji stosowano kationowy flokulant Prestol oraz koagulant siarczan glinu.



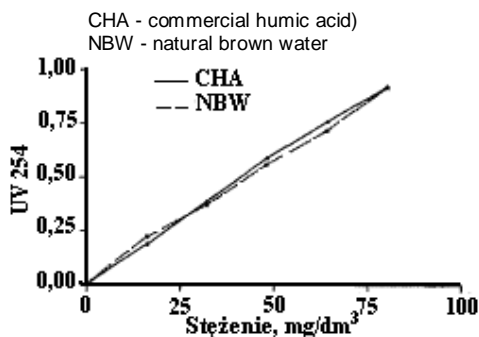
Rys. 32. Procentowa zawartość frakcji cząsteczek [105]

Kowalski i Turkiewicz [79] w badaniach koagulacji zanieczyszczeń zastosowali zależność stosunku molowego wapnia i magnezu od obniżenia intensywności barwy dla wyjaśnienia zjawisk fizykochemicznych towarzyszących koagulacji solami glinu i żelaza. Badania prowadzono dla próbek wody pochodzących z Odry oraz z Oławy.

Badania [105] dotyczą efektywności koagulacji, szczególnie uzyskania najwyższych efektów oczyszczania z zastosowaniem minimalnej dawki koagulantu. Posługiwano się pomiarem barwy, UV254 oraz RWO w odpowiednio frakcjonowanych roztworach (w procesie ultrafiltracji). Na tej podstawie określono udział cząsteczek o różnych wielkościach, decydujących o wielkości intensywności barwy oraz absorpcji UV254 dla próbek pochodzących z różnych źródeł – Rys. 32. W ośmiu różnych próbkach wody zauważono zróżnicowany rozkład cząsteczek. Ogólnie wyniki pokazują, iż ponad 40% cząsteczek o wielkości poniżej 10 kDa oraz ok. 1/3 o wielkości powyżej 50 kDa decyduje o wielkości barwy. Stwierdzono, iż optymalna dawka koagulantu jest proporcjonalna zarówno do barwy początkowej jak i absorpcji UV254.

4.2.2. Absorbancja UV254

W procesach oczyszczania wody usuwanie substancji organicznych jest istotnym zadaniem, zwłaszcza ze względu na uzyskanie w pełni stabilnej wody.



Rys. 33. Zależność stężenia materii organicznej od absorpcji w 254 nm [87]

Kontrola procesów pod względem zawartości materii organicznej może narażać pewnych trudności, chociażby ze względu na długotrwałe procedury pomiarowe. Wskaźnik UV254 wydaje się zatem dobrym narzędziem do monitorowania procesów oczyszczania wody.

Duan i in. [24] zastosowali pomiar absorbancji UV254 do oceny stopnia usuwania substancji humusowych z oczyszczanej wody. W procesie koagulacji solami glinu porównywano efekty oczyszczania wody morskiej, wodociągowej oraz dejonizowanej.

W pracy [87], w której badano proces ultrafiltracji w wodach zawierających substancje organiczne, otrzymano zależność liniową pomiędzy ich stężeniem wyrażonym w mg/dm^3 a absorbancją UV254 – Rys. 33 [87] Również Fetting i in. [31] traktowali pomiar UV254 jako zastępczy parametr pomiaru stężenia SH. Określano zależność SH pozostałych po procesie koagulacji w funkcji dawki glinu.

Podobnie w pracy [14] pomiar UV254 traktowano jako wskaźnik stężenia substancji organicznych usuwanych w procesie koagulacji solami glinu. Efekty usuwania substancji organicznych mierzonych za pomocą wskaźnika UV254 (wskazującego na stopień aromatyczności materii organicznej) oraz rozpuszczonego węgla organicznego były podobne. W wodzie surowej absorbancja UV254 (kuweta 1 cm) wynosiła dla trzech różnych próbek 0,096, 0,402 i 0,179, a po koagulacji odpowiednio przy najniższej skuteczności ok. 0,1; 0,18; 0,4, natomiast przy najlepszych efektach oczyszczania ok. 0,05 dla wszystkich próbek.

Badając wspomaganie koagulacji magnetycznymi żywicami jonowymiennymi [108] posługiwali się między innymi wskaźnikiem UV254, który może być stosowany zastępczo w stosunku do ogólnego węgla organicznego, gdyż jego pomiar jest łatwiejszy i mniej czasochłonny.

W pracy [114] absorbancję UV254 stosowano jako wskaźnik do oceny i doboru węgla aktywnych. Ciągłe pomiary UV254 pozwalają na wyznaczenie izoterm adsorpcji dla konkretnego węgla aktywnego. W ten sposób można uzyskać wstępne, szybkie rozeznanie na temat zdolności sorpcyjnych poszczególnych rodzajów węgla w stosunku do zanieczyszczeń danej wody. Metoda ta nie uwzględnia bioregeneracji węgla, z tego powodu po uzyskaniu stycznych wyników należy przeprowadzić badania dynamiczne, również z wykorzystaniem UV254.

Stwierdzono, iż stosunkowo wysoka wartość UV254 (cm^{-1}) – $0,072 \div 0,084$ w porównaniu do wartości ogólnego węgla organicznego ($1,5 \div 8,6 \text{ mg/dm}^3$) sugeruje hydrofobową naturę materii organicznej w badanej wodzie. [56]

Gumińska [39] zaleca stosowanie pomiarów absorbancji przy 254 nm do oceny procesu flokulacji w uzdatnianiu wód zawierających zanieczyszczenia organiczne. Jako uzasadnienie

podano, iż ponieważ obecność substancji zawieszonych wpływa na pomiar absorbancji to zmiana dawki koagulantu decyduje jednocześnie o ilości wytworzonych wodorotlenków oraz o intensywności sorbowania barwnych zanieczyszczeń.

Tab. 5. Wpływ SUVA na usuwanie zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji [27]

SUVA, $\frac{1/m}{\text{mg/dm}^3}$	Skład wody	Koagulacja	Usuwanie RWO
> 4	Głównie wodne SH, duża hydrofobowość, NMO wysokocząsteczkowa	Istotny wpływ NMO, dobre usuwanie RWO	> 50% dla soli glinu, nieco więcej dla soli żelaza
2 ÷ 4	Mieszanina SH i innej NMO, mieszanina substancji hydrofobowych i hydrofilowych, zróżnicowane masy cząsteczkowe NMO	Wpływ NMO, dostateczne lub dobre usuwanie RWO	25 ÷ 50% dla soli glinu, nieco więcej dla soli żelaza
< 2	Przewaga niehumusowej NMO, mała hydrofobowość, niskocząsteczkowa NMO	Mały wpływ NMO, Słabe usuwanie RWO	< 25 % dla soli glinu, nieco więcej dla soli żelaza

Powszechnie wykorzystuje się również absorbancję UV254 do wyznaczenie wartości wskaźnika SUVA:

$$\text{SUVA} = \frac{\text{UV254}}{\text{RWO}}, \left[\frac{1/m}{\text{mg/dm}^3} \right] \quad (19)$$

gdzie: RWO – stężenie rozpuszczonego węgla organicznego. Edzwald i Tobiason [27] podają wpływ wskaźnika SUVA na usuwanie zanieczyszczeń organicznych, wyrażonych jako RWO – Tab. 5., w której NMO oznacza naturalną materię organiczną.

4.2.3. Iloraz E4/E6

Zastosowanie wskaźnika E4/E6 do oceny SH, daje pewne przypuszczenia co do możliwości jego zastosowania w kontroli procesów oczyszczania wód. Niektórzy autorzy podjęli takie próby, zwłaszcza jeśli chodzi o prawdopodobną korelację z wielkością cząsteczek pozostających w roztworze.

W pracy [132] do kontroli procesu koagulacji i flokulacji oraz porównania skuteczności koagulatów żelazowego oraz glinowego przyjęto omawiane wskaźniki absorpcyjne, a więc

barwę, absorbancję UV254 oraz iloraz E4/E6. Koagulacji poddawano zanieczyszczenia w postaci syntetycznych SH, rozpuszczonych w odpowiednio preparowanej wodzie. Opierano się na założeniu, iż E4/E6 jest ujemnie skorelowany z wielkością cząstek w roztworze. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń uzyskano zależność wielkości dawki stosowanego koagulantu od wielkości usuniętych cząstek.

W pracy [87] wskaźnik E4/ E6 znalazł zastosowanie, gdyż na jego podstawie monitorowano zmiany wielkości cząsteczek w permeacie i roztworze zasilającym. Dla próbek, które nie wykazywały absorbancji w 665 nm nie podano wartości E4/E6.

4.2.4. Mętność

Często podkreśla się znaczenie mętności jako parametru określającego skuteczność filtracji. [121], [41], [38] zwracają również uwagę, iż mętności nie należy traktować tylko jako wskaźnika właściwości estetycznych wody, ale należy go łączyć z cechami zdrowotnymi wody. Mętność jest istotna, gdyż: wiąże się z obecnością w wodzie pasożytów, ma wpływ na skuteczność dezynfekcji, oddziałuje na stabilność mikrobiologiczną wody w sieci wodociągowej.

Jak pisze Zielina [135] mętność wykorzystuje się do monitorowania obecności organizmów patogennych o rozmiarach równych cząstkom zawieszonym. Mimo, iż nie można jednoznacznie stwierdzić obecności organizmów patogennych, to przy odpowiednio prowadzonych procesach technologicznych, mętność może służyć do oceny prawdopodobieństwa ich pojawiania się w wodzie uzdatnionej.

Tab. 6. Porównanie skuteczności zmniejszenia mętności oraz ogólnej liczby cząsteczek [41]

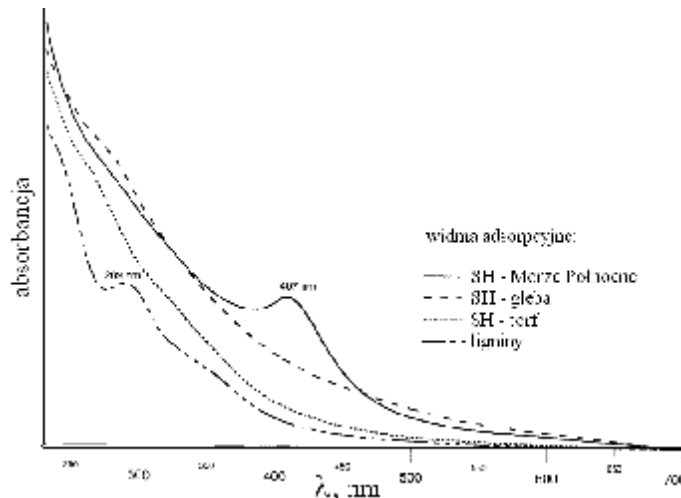
Próbka wody	Ogólna liczba cząstek		Mętność	
	liczba cząsteczek/cm ³	stopień zmniejszenia, %	NTU	stopień zmniejszenia, %
surowej	20580	-	3,350	-
po sedymentacji	4533	77,9	0,833	75,1
po magazynowaniu	7438	63,8	0,923	72,4
po filtracji	246	98,8	0,098	97,1

W badaniach [121] równoległe z pomiarem mętności zastosowano licznik cząstek, co umożliwiło ocenę skuteczności filtracji i warunków pracy filtrów. Liczbę cząstek stałych mierzono w 1 cm³ wody, w zakresach powyżej 2, 5 oraz 10 µm.

Fetting i in., przy porównaniu skuteczności różnych koagulantów glinowych, posłużyli się mętnością. Badania prowadzono przy określonych wartościach odczynu pH, stosując różne dawki koagulantów, tak aby uzyskać mętność poniżej 1 FTU.

W pracy [41] mierzono równocześnie ogólną liczbę cząstek oraz mętność w procesie oczyszczania wody powierzchniowej. Problem jaki poruszono w pracy to fakt, iż obecność w wodzie cyst *Giardia* i oocyst *Cryptosporidium* nie wpływa na wielkość mętności. Z uwagi na rozmiar tych form – odpowiednio $10 \div 12 \mu\text{m}$ oraz $4 \div 6 \mu\text{m}$ – możliwe jest występowanie tysiąca cząsteczek w cm^3 wody, której mętność jest niska. Przykładowe wyniki pokazano w tabeli – Tab. 6.

Ho i Newcombe [44] przeprowadzili badania dotyczące wpływu mętności (mierzone były również barwa oraz UV254) na usuwanie związków organicznych z wody – adsorpcję na pylistym węglu aktywnym w procesie koagulacji solami glinu. W preparowanych roztworach badawczych mętność otrzymywano z odpowiedniego przygotowania roztworu zawierającego zateżoną zawiesinę, pochodzącą z wody naturalnej. Obecność mętności (początkowa wartość 80 NTU) pogarszała efekty adsorpcji, co łączono z wielkością powstających kłaczków. Podobny problem poruszono w pracy [38].

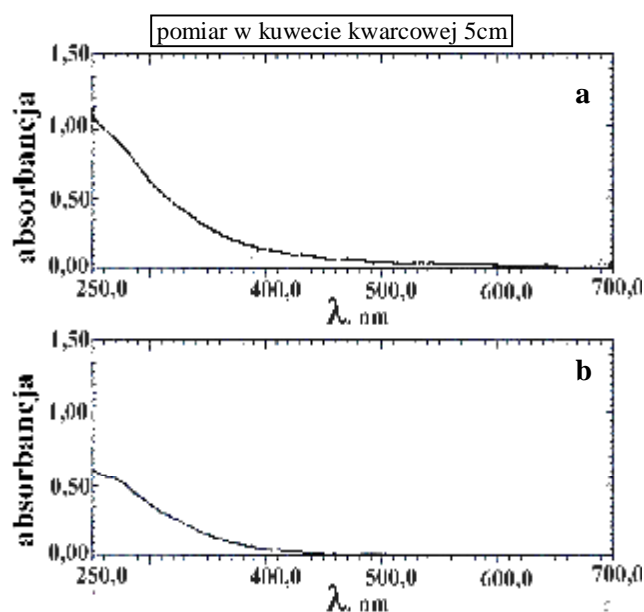


Rys. 34. Widma absorpcji wyekstrahowanych substancji humusowych [32]

W badaniach [96] posłużono się mętnością jako wskaźnikiem decydującym o sposobie uzdatniania wody z rzek i potoków górskich, charakteryzującą się dużą zmiennością. Przyjęte wartości (5, 15 oraz 50 g/m^3) były granicznymi dla procesów: klarowanie, oczyszczanie na filtrach powolnych oraz filtracja na filtrach pospiesznych. Badania częstości i czasu trwania podwyższonej mętności potwierdziły konieczność stosowania magazynowania przybrzeżnego wody surowej, szczególnie dla małych zakładów wodociągowych.

4.3. Widma absorpcji

Pempkowiak [97] zwraca uwagę na odczyty absorpcji przy różnych długościach fal, wykorzystywanych do ilorazu, którym jest np. E4/E6. Istotny jest przebieg widma absorpcji wyizolowanych substancji humusowych. Ilorazu powinien określać stopień nachylenia krzywej, nie można przyjmować wartości odpowiadające λ , w których funkcja $Abs = f(\lambda)$ ma punkty przegięcia lub ekstrema lokalne. Jest to istotne z tego względu, gdyż w takim przypadku wnioskowanie o strukturze SH może być błędne. [97] Przebieg różnych widm absorpcji przedstawiono w pracy [32] – Rys. 34. Niektóre z przedstawionych krzywych nie mają monotonicznego charakteru, jednak maksima lokalne odpowiadają długością fal różnym od 465 i 665 nm.



Rys. 35. Widmo absorpcji a) woda surowa (Odra) b) wody oczyszczona w procesie koagulacji chlorkiem glinu [12]

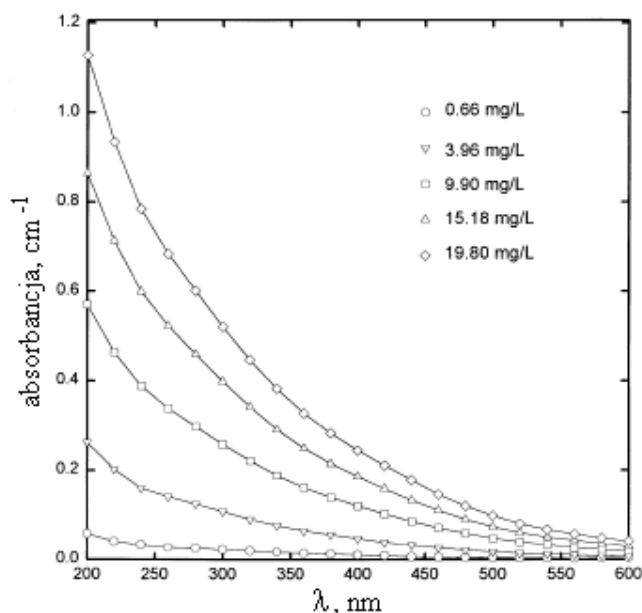
Określenie intensywności barwy próbki wody wg zaleceń PN-EN ISO 7887 prowadzi się poprzez pomiar absorpcji w 436 nm oraz w 525 nm i 620 nm. Związane jest to z tym, iż maksima absorpcji przy odmiennych λ są charakterystyczne dla różnego zabarwienia roztworu. Jednocześnie zaznaczono, iż w celu wyznaczenia maksimum absorpcji można uwzględnić pełne widmo absorpcyjne pomiędzy 350 nm i 780 nm.

Analizując widma absorpcji, w zakresie od 250 do 700 nm, próbek wody pobieranych z Odry jednoznacznie stwierdzono, że mają one charakter monotoniczny (przykładowe widma – Rys. 35). Wskaźnik E4/E6 może być zatem wykorzystany do badania wód naturalnych i procesów ich oczyszczania. Ewentualny problem to absorpcja przy 665 nm, której wartość może być bardzo niska. Jeśli chodzi o pomiar intensywności barwy, można wskazać

jednoznacznie, że dla typowych wód naturalnych badanie to powinno się odbywać przy $\lambda = 350$ nm. [12]

Wang i Shu-Hsieh [129] przeprowadzili badania nad wykorzystaniem pomiarów UV-Vis do monitorowania stężenia substancji organicznych w wodach. Autorzy opierali się na doniesieniach literaturowych, iż:

- nie ma zasadniczej różnicy pomiędzy widmami absorpcyjnymi dla kwasów humusowych i fulwowych,
- w widmach nie pojawiają się piki maksimum ani minimum,



Rys. 36. Spektrum UV-Vis dla różnych stężeń substancji humusowych w wodzie [129]

- absorbancja wzrasta wraz ze wzrostem długości fali; materia organiczna pochodząca z różnych źródeł może mieć zróżnicowany skład i właściwości chemiczne i jednocześnie podobne spektrum,
- absorbancja SH uzależniona jest od ich budowy chemicznej, np. stosunku węgla występującego w wiązaniach aromatycznych i alifatycznych lub alicyklicznych, masy cząsteczkowej oraz od ogólnej zawartości węgla w wodzie.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, iż można wykorzystywać widma absorpcyjne do określenia stężenia materii organicznej w wodzie. Stwierdzono, iż wraz ze wzrostem stężenia substancji organicznych rośnie wartość absorbancji – Rys. 36. Do określenia wartości stężenia należy brać obszar pod krzywą absorbancji w zakresie $250 \div 350$ nm. Wpływ mętności wyraźny jest dla długości fal poniżej 230 nm.

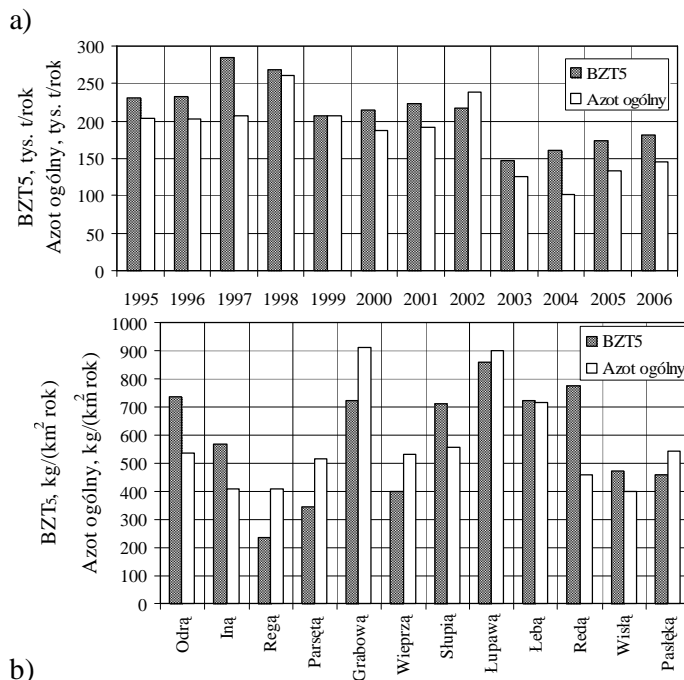
Zastosowanie takiej metody pomiarowej nie jest wskazane dla próbek pobieranych po różnych etapach oczyszczania wody. Mimo takich niedogodności autorzy podkreślają fakt, że jest to metoda tańsza – w stosunku do pomiarów OWO – z prostym sterowaniem i konserwacją. Nie ma potrzeby stosowania odczynników chemicznych, lecz zaleca się odpowiednią filtrację próbek. Analiza trwa krótko, a powtórzenia są łatwe do przeprowadzenia. Zadawalająca jest również precyzja i dokładność proponowanej metody. [129]

5. OCZYSZCZANIE WÓD ZANIECZYSZCZONYCH

5.1. Właściwości wód zanieczyszczonych

5.1.1. Wody zanieczyszczone

Wody powierzchniowe w Polsce – istotne źródło wody ujmowanej na potrzeby gospodarce i przemysłowe – charakteryzują się często wysokim stopniem zanieczyszczenia. Dla zobrazowania skali problemu na rysunku przedstawiono ładunki zanieczyszczeń odprowadzane do Morza Bałtyckiego (ładunki azotu ogólnego oraz BZT₅) – Rys. 37. Jak opisano w rozdziale 1. *Wody powierzchniowe w Polsce* jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń są ścieki. Zatem **wody zanieczyszczone** to takie do których odprowadza się ścieki komunalne i które charakteryzują się podwyższoną zawartością zanieczyszczeń wyrażonych np. za pomocą BZT₅. W pracy [71] scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne i biochemiczne zanieczyszczeń wód i ścieków.



Jednocześnie wzrasta potrzeba przygotowywania wody o wysokich parametrach jakościowych, która zaspokoi potrzeby odbiorców zarówno pod względem ekonomicznym jak i zdrowotnym. W związku z tym należy stosować odpowiednie metody oczyszczania ujmowanych wód.

b)
Rys. 37. Odplyw substancji organicznych i biogennych rzekami do Morza Bałtyckiego, a) w latach hydrologicznych, b) rzekami [93]

Wiąże się to z koniecznością poznania zjawisk zachodzących w zanieczyszczonych wodach ze względu na ich wpływ na przebieg i skuteczność późniejszych procesów uzdatniania. Jak wyjaśniono w rozdziale 2. *Biokoagulacja* w wodach zanieczyszczonych zachodzi proces biokoagulacji, który jest powiązany ze zjawiskami fizykochemicznymi występującymi na powierzchni błony komórkowej bakterii [71]. W wiązaniu metali przez mikroorganizmy główną rolę odgrywają procesy wymiany jonowej i tworzenie kompleksów w układzie donor –

akceptor elektronów. W wymianie jonowej biorą udział grupy funkcyjne polimerów i makrocząsteczek komórkowych, w szczególności karboksylowa i fosforanowa [30]. Grupy karboksylowe występują licznie w białkach ściany komórkowej. W wyniku zachodzących procesów powstają kompleksy humusowo – organiczne (KHO). Takie konglomeraty humusowo – bakteryjne obdarzone ujemnym ładunkiem odznaczają się wysoką reaktywnością – czego nie stwierdza się w przypadku samych substancji humusowych.

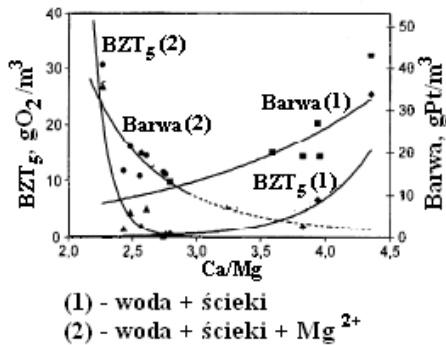
W KHO ustala się równowaga wapniowo – magnezowa. Jak opisano w rozdziale 2. *Biokoagulacja* równowaga wapniowo – magnezowa jest specyficzną właściwością wody zależącą głównie od stosunku molowego wapnia do magnezu (Ca/Mg), zachodzącą przy określonych stężeniach tych kationów, a prowadzenie do równowagi oznacza dążenie do powstania stabilnego konglomeratu. Zatem pod wpływem procesów biodegradacji w wodach zanieczyszczonych stosunek molowy Ca/Mg zmienia się, a jego wartość dąży do wartości równowagowej [71]. W związku z tym zmienia się stężenie wapnia lub magnezu. Mechanizm wymiany kationów w obrębie konglomeratu został opisany w rozdziale 2. *Biokoagulacja* oraz w rozdziale 3. *Koagulacja zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych*.

5.1.2. Następstwa biokoagulacji i procesów biochemicznego utleniania

Na skutek wprowadzanych do wód powierzchniowych zanieczyszczeń, pochodzących z nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków, spływów powierzchniowych przebiega proces biokoagulacji. Powstają mikrobiologiczne aglomeraty, na powierzchni których zaadsorbowane są zarówno substancje organiczne jak i cząstki nieorganiczne. W związku z tym można zaobserwować zmiany wskaźników BZT₅ i utlenialności oraz wahania stężenia kationów wapnia i magnezu. [68] Ponadto w wodach zanieczyszczonych obok spadku zawartości zanieczyszczeń organicznych, w procesach utleniania i redukcji następują przemiany związków azotu. Jest to zasadniczy etap samooczyszczania się wód. Z uwagi na to, iż pod wpływem wprowadzanych kationów wapnia i magnezu, zmienia się trwałość powstających kompleksów, może dochodzić do wtórnego zanieczyszczenia wód. Ma to szczególne znaczenie, gdy wody te są ujmowane, ze względu na zmienne warunki ich oczyszczania.

Badania [59], [60] pokazują, iż stężenie wapnia w wodach, do których wprowadzono zanieczyszczenia, ulega niewielkim wahaniom, a stężenie magnezu zależy od przebiegu procesów biochemicznych, a co za tym idzie od wartości ilorazu molowego Ca/Mg w stosunku do jego wartości równowagowej. Jeśli wartość tego ilorazu jest niższa niż równowagowa, stężenie magnezu na skutek biokoagulacji maleje, w przeciwnym wypadku rośnie. Jest to

uzasadniane tym, że wytworzone kompleksy dążą do uzyskania jak najbardziej stabilnego układu – uzyskania równowagi wapniowo – magnezowej.



Skutkiem biokoagulacji i procesów biochemicznego utleniania, związanym ze zjawiskami wymiany jonowej w obrębie wytworzonych kłaczków, jest zmiana intensywności barwy oraz wartości wskaźnika BZT₅. Wraz z dążeniem układu do równowagi wapniowo – magnezowej, a zatem do osiągnięcia równowagowej wartości Ca/Mg intensywność barwy maleje – Rys. 38. [60]

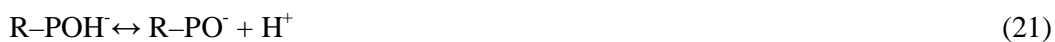
Rys. 38. Zmiany BZT₅ oraz barwy w wyniku przebiegu procesów biochemicznych [60]

Ważnym parametrem w procesach oczyszczania wody jest jej zasadowość. W wodach zanieczyszczonych szereg przemian biochemicznych wpływa na wartość tego wskaźnika. W pracy [58] opisano główne zjawiska kształtujące wartość zasadowości, związane z powstawaniem agregatów mikrobiologicznych oraz przemianami azotu:

a) obniżające zasadowość:

— wiązanie kationów wapnia i magnezu na powierzchni błony komórkowej – R (obniżenie zasadowości równe liczbie gramorównoważników związanych metali) [30]:

reakcje deprotonacji:



reakcje wiązania (dla magnezu analogicznie):



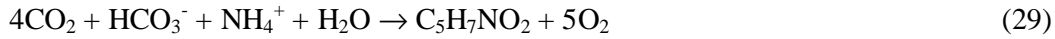
— nitryfikacja:



Wydzielone jony H^+ reagują z zasadowością wody:



Uwolnioną energię wykorzystują bakterie autotroficzne do syntezy nowych komórek ($C_5H_7NO_2$), wykorzystując jako źródło węgla obecny w wodzie CO_2 :

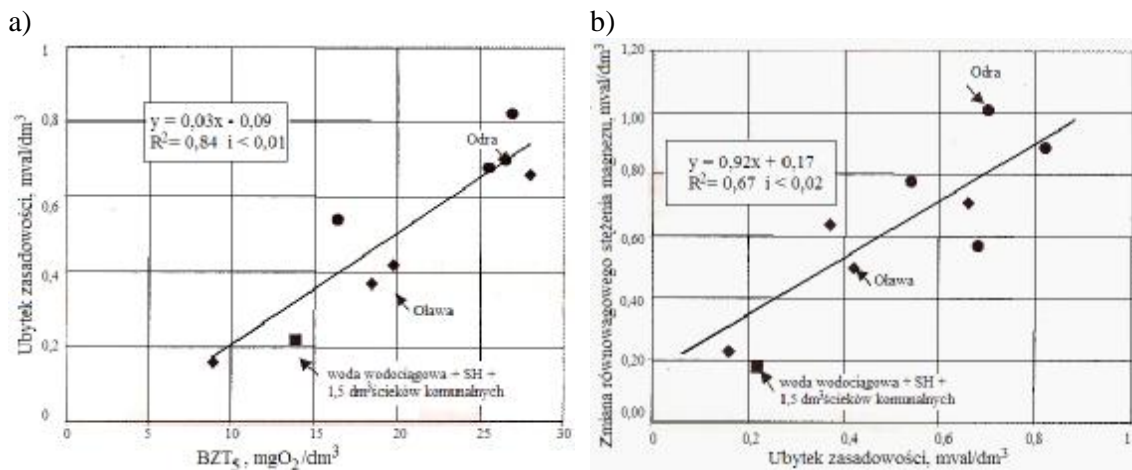


— wiązanie azotu amonowego:



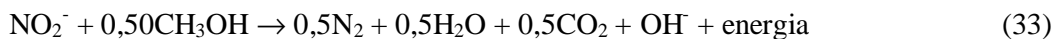
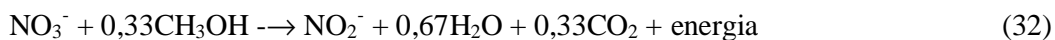
b) powodujące wzrost zasadowości:

— denitryfikacja:



Rys. 39. Następnstwa biokoagulacji a) wpływ BZT_5 na ubytek zasadowości, b) wpływ spadku zasadowości na stężenie magnezu [60]

Dla lepszego zobrazowania przebiegu denitryfikacji, można zapisać reakcję z wykorzystaniem metanolu jako źródła węgla organicznego:



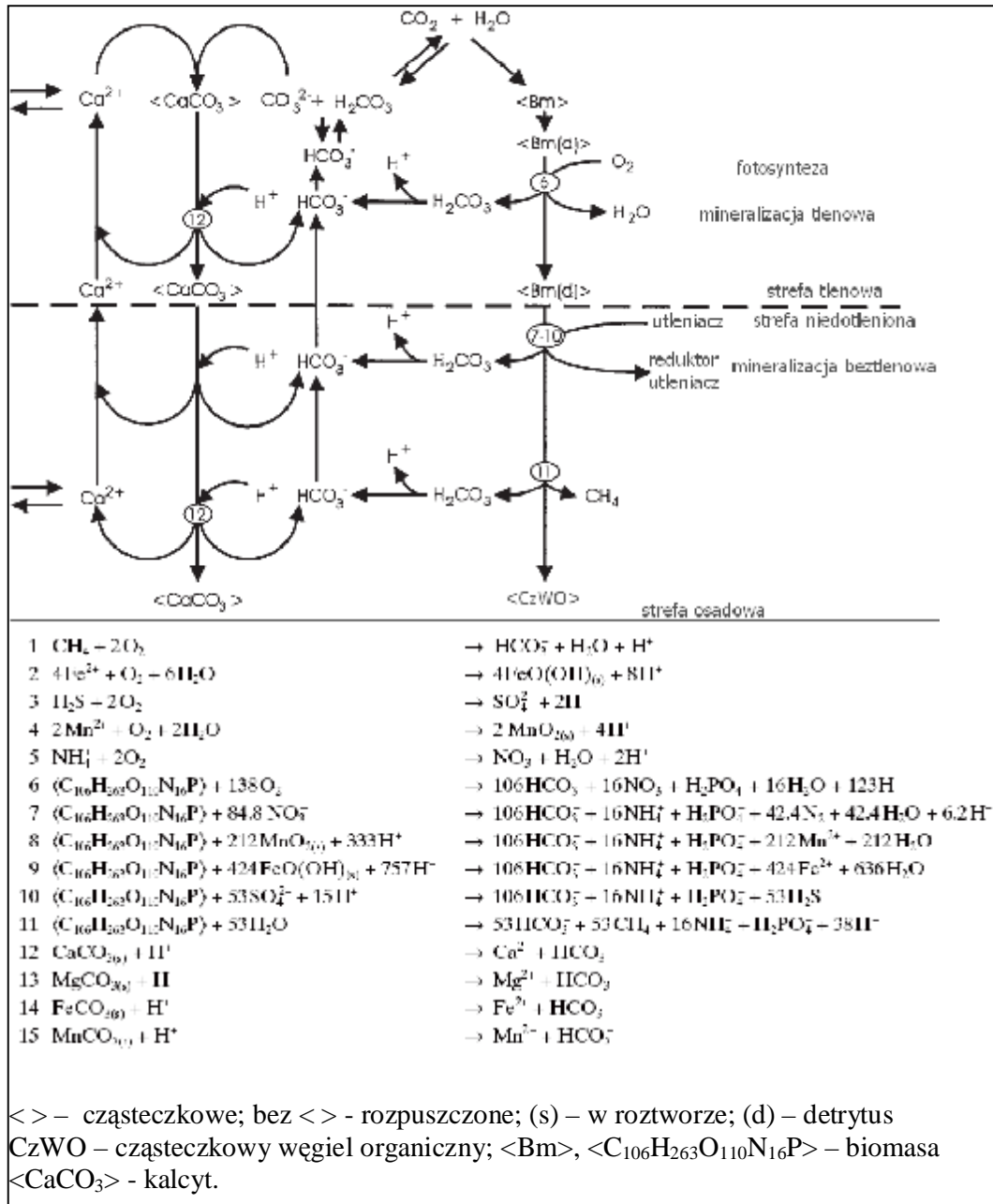
Powstające jony OH^- reagują z CO_2 powodując wzrost zasadowości:



— amonifikacja:



W strefie wytrąconych osadów przebiega szereg procesów, gromadzony jest znaczny ładunek BZT₅ (do 85%), wprowadzany ze ściekami, uwalniane są kationy wapnia i magnezu. W pracy [60] określono zależność ubytku zasadowości po wprowadzeniu do wody ścieków w funkcji początkowego BZT₅ – Rys. 39. Zobrazowano również zmianę równowagowego stężenia magnezu w zależności od ubytku zasadowości. Otrzymane korelacje wskazują na związek biokoagulacji z procesami biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń oraz równowagą wapniowo – magnezową KHO.



Rys. 40. Oddziaływania pomiędzy biotyczną i abiotyczną materią w środowisku wodnym [82]

Zachodzące przemiany chemiczne przedstawiono w pracy [82] – Rys. 40. W badaniach, które przeprowadzano dla wód jeziora, uzyskano parametry zaproponowanych reakcji chemicznych.

5.2. Znaczenie stosunku molowego Ca/Mg w procesie oczyszczania wody

5.2.1. Stosunek molowy Ca/Mg w kontroli procesów oczyszczania wody

Stosunek molowy Ca/Mg można w prosty sposób stosować do wyjaśniania zachodzących zjawisk i mechanizmów w wodach zanieczyszczonych, poddawanych procesom oczyszczania, poprzez wyznaczenie zależności odpowiednich parametrów (wskaźników i stężenia substancji) w funkcji ilorazu Ca/Mg. Podstawowe zastosowanie wartości Ca/Mg wynikają z jednej strony ze znaczenia kationów wapnia i magnezu w wodach, z drugiej strony z właściwości zanieczyszczeń, ponieważ:

- a) Kationy wapnia i magnezu odgrywają decydującą rolę w stabilności układów mikrobiologicznych, ponieważ są dominujące względem innych kationów, np. metali ciężkich, a stosunek Ca/Mg bezpośrednio opisuje równowagę wapniowo – magnezową powstających aglomeratów.
- b) W obrębie kłaczków może następować wymiana jonowa, związana z ustalaniem się równowagi Donnana, dlatego nie tyle istotne jest stężenie kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} , co ich stosunek molowy. Jest to spowodowane różną energią wejścia do kompleksu dla wapnia i dla magnezu, a w procesach wymiany jonowej można zmieniać energię wyjścia/wejścia z/do kompleksu poprzez efekt stężeniowy [79].
- c) Wskaźnik Ca/Mg wykorzystano przy badaniu zmian stężenia wapnia i magnezu – głównie przyczyn i przebiegu tych zmian – w wodach zanieczyszczonych, zawierających zanieczyszczenia pochodzące ze ścieków oraz domieszki naturalne, zwłaszcza substancje humusowe. Na podstawie zmian Ca/Mg, stężenia Ca i Mg i zmiany zasadowości po wprowadzeniu zanieczyszczeń potwierdzono jonowy charakter biokoagulacji oraz jej ścisłe powiązanie z ustalaniem się stanu równowagi w tworzących się aglomeratach mikrobiologicznych. [58]
- d) W badaniach nad usuwaniem zanieczyszczeń organicznych w filtracji przez złoża dolomitowe stwierdzono, iż dla skrajnych wartości Ca/Mg osiągnięto najwyższą skuteczność destabilizacji zanieczyszczeń, a najniższą dla Ca/Mg, który miał wartość zbliżoną do równowagowego. Zatem skuteczność procesu oczyszczania jest uzależniona od stanu równowagi wapniowo – magnezowej w kompleksach. [76], [75]
- e) W procesie wiązania dwutlenku węgla podczas filtracji przez złoża dolomitowe stan równowagi wapniowo – magnezowej wpływa na szybkość rozpuszczania węglanu wapnia –

przy określonej dawce dwutlenku węgla oraz prędkości filtracji. Jest to istotne ponieważ węglan wapnia obok tlenku magnezu – składniki dolomitu – reagują z dwutlenkiem węgla. Po ustaleniu równowagi wapniowo – magnezowej szybkość rozpuszczania węglanu wapnia maleje. Szybkość rozpuszczania tlenku magnezu w wodzie określono jako stałą, gdyż zaobserwowano jej liniowy wzrost, który powodował spadek stosunku molowego Ca/Mg wraz ze wzrostem głębokości złoża. [76]

f) Podczas koagulacji siarczanem glinu stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych (wyrażony za pomocą spadku utlenialności) zależał od równowagi wapniowo – magnezowej. Jeśli wartość stosunku molowego Ca/Mg była bliska równowagowej (ok. 2,5 dla Odry, 4,5 dla Oławy), wówczas stopień zmniejszenia utlenialności był najmniejszy. [77]

g) Zmiana wartości stosunku Ca/Mg poprzez dawkowanie soli wapnia i magnezu, podczas koagulacji (próby pobierane z Odry), spowodowała przesunięcie się punktu równowagi wapniowo – magnezowej, a tym samym odwrócenie zależności stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych od ilorazu Ca/Mg i polepszenie efektów koagulacji.

Dla prób pobieranych z Oławy efekty dawkowania soli były zupełnie inne, szczególnie dla soli magnezu, gdzie skuteczność koagulacji spadła (prawdopodobnie z powodu zbyt dużej zasadowości i zmniejszonej gęstości ładunku powierzchniowego). Na podstawie uzyskanych zależności wyciągnięto wniosek, iż w celu podniesienia efektywności koagulacji zanieczyszczeń warto stosować selektywne dawkowanie soli wapnia lub magnezu. Jest to uzależnione od ujmowanej wody. Prawdopodobnie celowe jest również stosowanie dwóch koagulantów glinowego i żelazowego dla tej samej wody. [79]

h) Zależności $\text{ChZT}/\text{ChZT-KMnO}_4$ oraz ChZT/BZT_5 w funkcji Ca/Mg pozwoliły na wnioskowanie o tworzeniu się kompleksów pomiędzy substancjami humusowymi i związkami żelaza podczas uzdatniania wód zanieczyszczonych. [67]

i) Przy analizie badań stanu czystości jezior Lubie oraz Paklicko Wielkie posługiwano się nie stężeniem wapnia i magnezu, lecz ilorazem Ca/Mg [46] Dla jeziora Lecko stosunek Ca/Mg wynosił ok. 5:1, natomiast dla jeziora Palicko Wielkie był stosunkowo wysoki – od 9:1 do 17:1. Prawdopodobnie posługiwano się ilorazem Ca/Mg, gdyż określa on zapotrzebowanie na wapń i magnez dla organizmów zarówno zwierzęcych – w tym i dla człowieka, najkorzystniejsze wody to te, które zawierają stosunek wapnia do magnezu 2:1 [16] – jak i roślinnych, a to z kolei wiąże się np. z podatnością wody na eutrofizację.

Zatem właściwości fizykochemiczne kompleksów humusowo – organicznych, tworzących się po wprowadzeniu zanieczyszczeń do wód, mają znaczenie w procesie oczyszczania tych wód, a związane są z dążeniem do uzyskania równowagi wapniowo – magnezowej powstających

konglomeratów. Następnym tych zjawisk jest bowiem zmiana stężenia kationów wapnia lub magnezu, co z kolei prowadzi do zmiany gęstości powierzchniowej ładunku kompleksu, czyli jego stabilności – zmienia się barwa i potencjał elektrokinetyczny – [71], rozdział 2. (*Biokoagulacja – Kationy wapnia i magnezu w procesie biokoagulacji – Równowaga wapniowo – magnezowa*)

Rolę wapnia i magnezu, w procesach zachodzących w wodach naturalnych, tworzeniu i przemianach kompleksów humusowo – organicznych, opisano w rozdziale 2. *Biokoagulacja*. Właściwości fizykochemiczne KHO wpływają na przebieg i skuteczność procesów oczyszczania wody. Jony wapnia i magnezu występują w przewodzie ilościowej w stosunku do innych metali. Z tego względu są konkurencyjne w tworzeniu połączeń metalo – humusowych. Na taki fakt zwrócono uwagę również w pracy [91], głównie w odniesieniu do kationów żelaza i glinu, nawiązując do modelu WHAM [85]. Nowack i Cannon [91] stwierdzają, iż silniejsze kompleksy żelaza niż wapnia powstają z EDTA – w całym zakresie pH, oraz z kwasami fulwowymi. Obecność w wodzie kationów dwuwartościowych, szczególnie Ca^{2+} i Mg^{2+} , zwiększa efekty usuwania koloidów ujemnych.

W pracy [24] opisano znaczenie dwuwartościowych jonów, szczególnie kationów wapnia, w procesie koagulacji solami glinu. Obecność Ca^{2+} ma znaczenie w przebiegu koagulacji ze względu na możliwość zagęszczania warstwy podwójnej oraz przyłączanie chemiczne. Ponadto, wysokie stężenie Ca^{2+} może powodować reakcje hydrolizy i strącanie jonów glinu, szczególnie w obecności węglanów. Jony Ca^{2+} wiążą się z substancjami humusowymi. Obserwowano silną destabilizację jonami wapnia naturalnych koloidów, stabilizowanych kwasami fulwowymi. Obecność wapnia może zwiększać efektywność zderzeń cząstek koloidalnych. Stwierdzono także, iż obecność Ca^{2+} powodowała zwiększenie usuwania kwasów fulwowych w szerokim przedziale pH, a istotne frakcje kwasów fulwowych można było usunąć poprzez dodanie wapna. Jony wapnia tworzą z zanieczyszczeniami organicznymi trwałe połączenia, powodując tym ich destabilizację i zwiększoną podatność na koagulację.

Znaczącym mechanizmem jest współstrącanie, które zachodzi w wyniku adsorpcji kwasów fulwowych na powierzchni kryształków węglanu wapnia, podczas wcześniejszych etapów reakcji zmiękczenia. [24]

Wall i in. [128] sprawdzali wpływ kationów, w tym wapnia i magnezu na koagulację substancji humusowych. Stwierdzono, iż efekty koagulacji wzrastają wraz ze stężeniem soli, ładunkiem kationów, a dla kationów o tym samym ładunku wraz z gęstością ładunku. W przypadku braku dwuwartościowych jonów uzyskiwano stałą efektywność dla wartości

pH > 8, w obecności Mg^{2+} oraz Ca^{2+} wzrastającą przy pH > 9. Obserwowane wyniki wyjaśniano za pomocą teorii DLVO.

W przedziale pH od 9 do 11 dla wysokiej zasadowości, jeśli w roztworze nie ma jonów magnezu, cząstki węglanu wapnia mają ujemny ładunek, jeśli są obecne jony magnezu zmieniają ładunek na dodatni. W przedziale pH 10,2 do 11 wytrącają się hydrofilowe cząstki wodorotlenku magnezu o ładunku dodatnim. Wraz ze wzrostem pH do wartości, przy którym następuje wytrącanie $Mg(OH)_2$ cząstki węglanu wapnia mają dodatni ładunek elektryczny, gdyż na ich powierzchni adsorbują się wodorotlenek magnezu. Jednocześnie jony Ca^{2+} adsorbują się na powierzchni cząstek $Mg(OH)_2$, co powoduje wzrost ładunku. Przy pH powyżej 11 ładunek elektryczny wodorotlenku magnezu zmniejsza się, gdyż następuje oddziaływanie nadmiaru jonów wapniowych na warstwę podwójną $Mg(OH)_2$ oraz adsorpcja jonów OH. [62]

Wykazano, że jony Ca^{2+} obecne w ilości $5 \cdot 10^{-4}$ do $2 \cdot 10^{-3}$ mola i większej w szerokim zakresie wartości pH mogą zwiększyć stopień usuwania kwasów fulwowych [48]. Natomiast w wodach miękkich do usuwania zanieczyszczeń koloidalnych wymagane są większe dawki koagulantów niż do oczyszczania wód twardych i zawierających więcej substancji rozpuszczonych. [64]

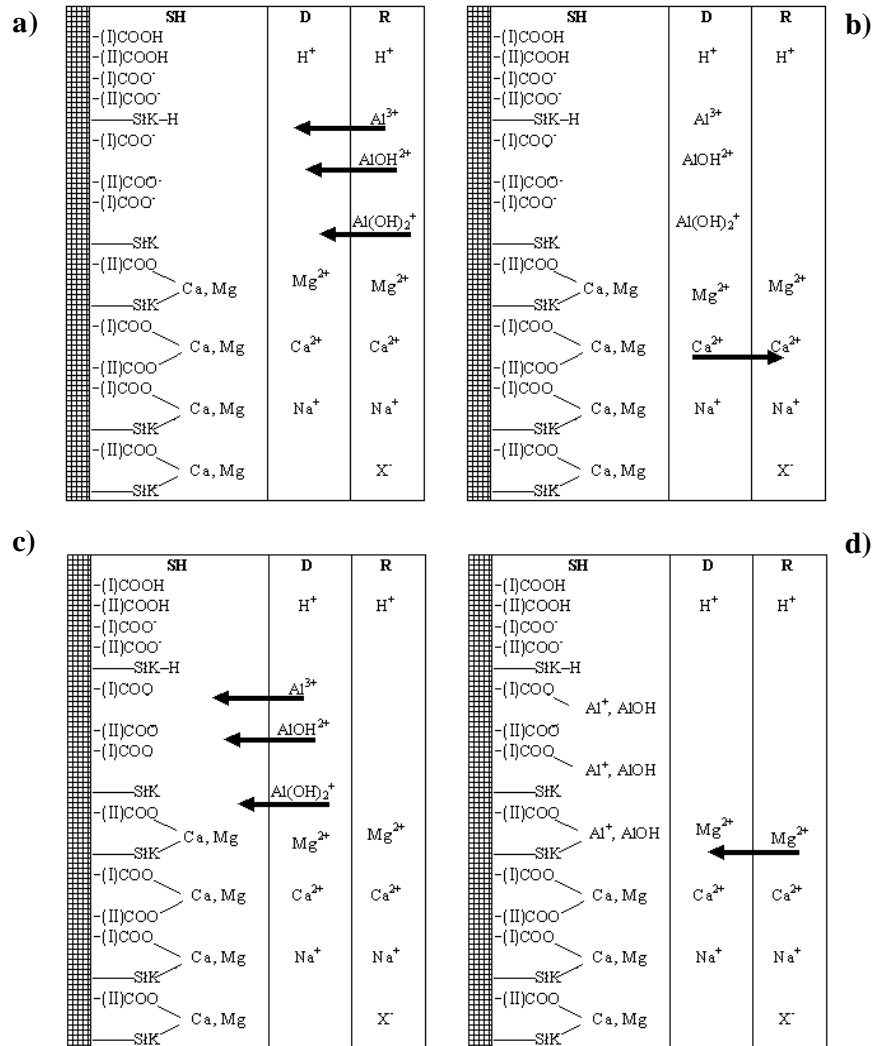
Eikebrokk [29] pisze, iż sprawą dyskusyjną, ze względów ekonomicznych i praktycznych, jest używanie nieorganicznych kwasów, nadmiernych dawek koagulantów, obniżanie pH w dążeniu do maksymalnego usunięcia zanieczyszczeń organicznych z wody twardej, o wysokiej zasadowości i wysokiej wartości pH. Norweskie rzeki charakteryzują się niską twardością, mętnością, zasadowością i pH. W takich przypadkach niezwykle ważna jest kontrola korozyjności.

5.2.2. Znaczenie stosunku molowego Ca/Mg w przebiegu koagulacji

Pojęcie równowagi wapniowej, oraz związane z tym zagadnienia, tj. energii wejścia do kompleksu humusowego, gęstości ładunku powierzchniowego oraz parametru służącego do określenia wpływu kationów wapnia i magnezu na procesy biochemiczne w wodach naturalnych i podczas oczyszczania wody, którym jest stosunek molowy Ca/Mg, wprowadzono w rozdziale 2. *Biokoagulacja*.

Posługując się modelem substancji humusowych zaproponowanym przez Tippinga [120], który opisano w rozdz. 2.3.2. (*Biokoagulacja – Kationy wapnia i magnezu w procesie*

biokoagulacji – Wiązanie kationów wapnia i magnezu ...), można opisać procesy wymiany jonowej zachodzące podczas koagulacji.



Rys. 41. Proces wymiany jonowej podczas koagulacji, na podstawie modelu Tippinga [120], [70]

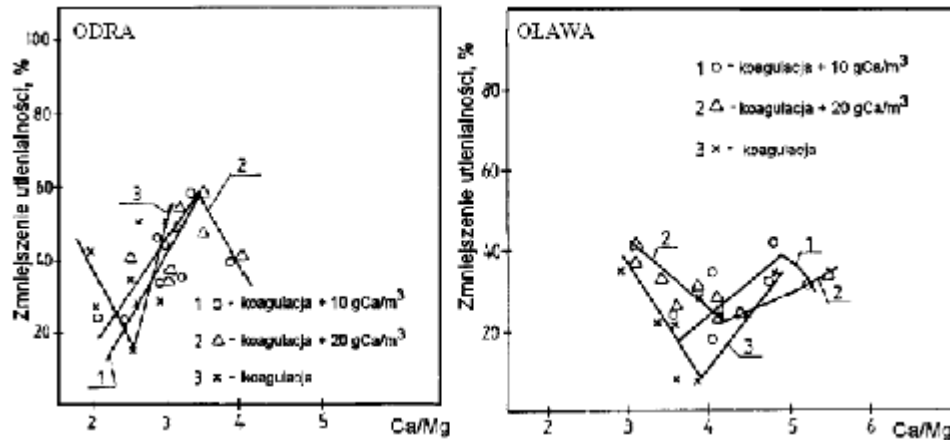
Jeśli wartość ilorazu molowego Ca/Mg jest mniejsza od równowagowej, wówczas zgodnie z energią wejścia do kompleksu oraz odpowiednim wyrównywaniem stężeń w poszczególnych warstwach (równowagą membranową Donnana – rozdz. 2.3.2) zachodzą kolejno następujące etapy wymiany jonowej:

a) Kationy Me^{3+} oraz produkty hydrolizy $Me(OH)^{2+}$, $Me(OH)_2^+$ (Me oznacza jony Al lub Fe) reagując z substancjami humusowymi przenikają do warstwy dyfuzyjnej kompleksu (D), na zasadzie wyrównywania stężeń kationów i wyższej energii wejścia – Rys. 41. a.

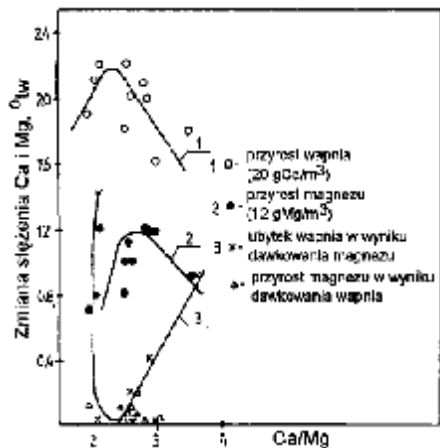
b) Ponieważ w roztworze jest więcej jonów wapnia niż w stanie równowagi, następuje wyparcie z warstwy dyfuzyjnej kationów wapnia, które mają niższą energię wyjścia od jonów koagulantu – Rys. 41. b.

c) Następnie kationy Me^{3+} , $\text{Me}(\text{OH})^{2+}$ oraz $\text{Me}(\text{OH})_2^+$ wnikają do warstwy adsorpcyjnej (SH), wiążąc się ze zdysocjowanymi grupami, najczęściej karboksylowymi, czemu sprzyja pH wody po koagulacji poniżej 7 – Rys. 41. c.

d) Powoduje to kolejne wyrównanie stężeń w warstwie dyfuzyjnej (D). Zgodnie z wielkością energii wejścia, do kompleksu wchodzi magnez – Rys. 41. d.



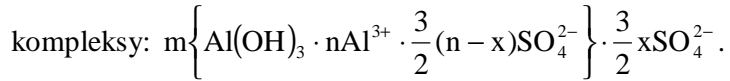
Rys. 42. Zmniejszenie utlenialności w koagulacji zanieczyszczeń z Odry oraz z Oławy, w funkcji Ca/Mg [77]



Rys. 43. Powinowactwo kationów wapnia i magnezu do kompleksu humusowo – organicznego [77]

Przykładowo podczas koagulacji siarczanem glinu stwierdzono, iż jeśli wartość stosunku molowego Ca/Mg była bliska równowagowej (ok. 2,5 dla Odry, 4,5 dla Oławy), wówczas stopień zmniejszenia utlenialności był najmniejszy [77] – Rys. 42. Natomiast wyniki badań nad powinowactwem kationów wapnia i magnezu w stosunku do kompleksu humusowo – organicznego przedstawiono na wykresie obrazującym zmianę stężenia wapnia i magnezu w wyniku dawkowania chlorku wapnia lub siarczanu magnezu do wód Odry w funkcji Ca/Mg [77] – Rys. 43. W tym przypadku można zauważyć większe powinowactwo badanych wód Odry do przyłączenia kationów magnezu.

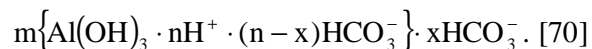
Kowalski [70] określa mechanizm koagulacji KHO koagulantem glinowym, uwzględniający wartość stosunku molowego Ca/Mg w odniesieniu do wartości równowagowej. Jeśli stosunek Ca/Mg jest dużo niższy lub wyższy od równowagowego, wówczas produkty hydrolyzy: Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ reagują częściowo z substancjami humusowymi. W wyniku tego powstają



Tab. 7. Wpływ wartości stosunku molowego Ca/Mg, w odniesieniu do wartości równowagowej $\text{Ca/Mg}_{\text{równow.}}$, na przebieg koagulacji [70], [77], [79]

koagulant	wartość stosunku molowego Ca/Mg w odniesieniu do wartości równowagowej	$\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}} < \frac{\text{Ca}}{\text{Mg}_{\text{równow.}}}$	$\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}_{\text{równow.}}}$	$\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}} > \frac{\text{Ca}}{\text{Mg}_{\text{równow.}}}$
	uzyskane wyniki			
koagulant żelazowy	spadek zasadowości i odpowiadający mu przyrost twardości stałej	maksymalny	minimalny	maksymalny
	zmniejszenie barwy	maksymalne	minimalne	
	powstające kompleksy	Powstają częściowo rozpuszczalne barwne kompleksy żelazowo-humusowe – wskazuje na to przebieg skuteczności usuwania substancji humusowych; w obszarze równowagi wapniowo-magnezowej układu żelazowo-humusowego powstają trudno rozpuszczalne sole, prawdopodobnie w wyniku bezpośrednich reakcji produktów dysocjacji koagulantu z tym kompleksem.		
	zakres stosowania koagulantu	dla wyższych wartości Ca/Mg		
koagulant glinowy	spadek zasadowości i odpowiadający mu przyrost twardości stałej	minimalny	maksymalny	minimalny
	zmniejszenie barwy	maksymalne	minimalne	
	powstające kompleksy	Powstają trudno rozpuszczalne kompleksy – wskazuje na to przebieg skuteczności usuwania substancji humusowych; w obszarze równowagi wapniowo-magnezowej układu żelazowo-humusowego powstają kompleksy glinowo-humusowe.		
	zakres stosowania koagulantu	dla niższych wartości Ca/Mg		

Im stosunek Ca/Mg jest bliższy równowagowemu rośnie udział reakcji koagulantu z wodorowęglanami i powstają koloidy powodujące destabilizację na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. W punkcie równowagi wapniowo-magnezowej powstają układy:



Analogicznie opisano mechanizm koagulacji zanieczyszczeń koagulantem żelaza (III), uwzględniający wartość stosunku molowego Ca/Mg w odniesieniu do wartości równowagowej [70]. Kationy Fe^{3+} oraz produkty hydrolizy: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, reagują z substancjami humusowymi. W przypadku, gdy stosunek Ca/Mg jest wyższy lub niższy od równowagowego, wydajność tych reakcji jest wysoka. Równocześnie przebiegają reakcje – wodorowęglanów, w wyniku których powstają koloidy o znaku dodatnim, opisywane schematycznie jako:

$$m\{\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}^+ \cdot (n-x)\text{HCO}_3^-\} \cdot x\text{HCO}_3^-$$

Im stosunek Ca/Mg jest bliższy równowagowemu rośnie udział reakcji koagulantu z wodorowęglanami i powstają koloidy: $m\{\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^-\} \cdot x\text{Cl}^-$. Układy te powodują destabilizację na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. [70]

W tabeli Tab. 7. podsumowano wyniki koagulacji, prowadzonych solami glinu lub żelaza. W przeprowadzanych testach brano pod uwagę wartości stosunku molowego Ca/Mg w odniesieniu do wartości równowagowej i określano odpowiednio spadek zasadowości i odpowiadający mu przyrost twardości stałej, zmniejszenie barwy oraz charakteryzowano powstające kompleksy, w zależności od tego czy Ca/Mg był mniejszy, większy czy bliski równowagowemu. [70], [77], [79]

Dane umieszczone w Tab. 7. wskazują, z jednej strony, iż stosunek Ca/Mg może być pomocny przy sterowaniu procesem koagulacji, wyborze koagulantu i w efekcie zwiększeniu efektywności procesu, a z drugiej wskazują, iż KHO charakteryzują się wysoką reaktywnością.

5.2.3. Dawkowanie związków wapnia i magnezu w procesie koagulacji

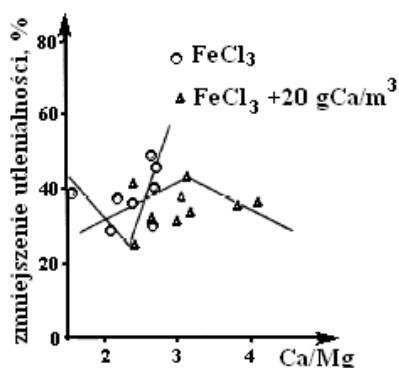
Właściwości jonów wapnia i magnezu można wykorzystać w koagulacji zanieczyszczeń dawkując odpowiednie związki wapnia i magnezu. W badaniach [119] sprawdzano efektywność koagulacji w środowisku alkalicznym. Stwierdzono, iż w takim środowisku (pH do 14) zasadniczą rolę odgrywają kationy Ca^{+2} i Mg^{2+} , które wytrącają się z wody w postaci CaCO_3 oraz $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Powoduje to efekt sorpcji i współstrącania zanieczyszczeń organicznych. Najskuteczniejszym, pod względem uzyskanych efektów oczyszczania, okazał się wodorotlenek wapnia (obok NaOH i KOH). Uzasadnione jest prowadzenia takiego procesu dla wód twardych, przy dodatkowej dekarbonizacji dla korekty odczynu pH. Wadą tej metody jest nadmierne usuwanie magnezu. [119]

Tab. 8. Koagulacja z selektywnym dawkowaniem obojętnych soli wapnia lub magnezu [77], [78]

woda:			
koagulant + sól wapnia lub magnezu		Odra	Oława
koagulant żelazowy	dawkowanie CaCl ₂	– dawka 20 mgCa/dm ³ – odwrócenie zależności zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg ;	– taka sama zależność zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg jak w przypadku koagulacji bez dawkowania MgSO ₄ ;
	dawkowanie MgSO ₄	– odwrócenie zależności zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg;	– taka sama zależność zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg jak w przypadku koagulacji bez dawkowania CaCl ₂ ;
koagulant glinowy	dawkowanie CaCl ₂	– dawka 10 i 20 mgCa/dm ³ – odwrócenie zależności zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg; – usuwanie barwy – podobnie jak bez dawkowania CaCl ₂ ;	– dawka 20 mgCa/dm ³ – odwrócenie zależności zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg; – dawka 10 mgCa/dm ³ – taka sama zależność zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg jak w przypadku koagulacji bez dawkowania CaCl ₂ , ale stopień zmniejszania utlenialności wyższy; – usuwanie BZT ₅ i barwy – podobnie jak bez dawkowania CaCl ₂ ;
	dawkowanie MgSO ₄	– dawka 6 i 12 mgMg/dm ³ – zależności zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg: o charakterze liniowym, przesunięte w zakres dolnych wartości Ca/Mg; – usuwanie BZT ₅ i barwy – podobnie jak bez dawkowania MgSO ₄ .	– dawka 12 mgMg/dm ³ – taka sama zależność zmniejszania utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg i podobny stopień zmniejszania utlenialności jak w przypadku koagulacji bez dawkowania MgSO ₄ ; – dawka 6 mgMg/dm ³ – pogorszenie usuwania zanieczyszczeń organicznych.

Dawkowanie Ca(OH)₂ powoduje jednocześnie alkalizację oczyszczanej wody i wytrącanie się ujemnie naładowanych kryształków CaCO₃, oraz wprowadzanie dodatnio naładowanych kationów Ca²⁺, co powoduje neutralizację powstających podczas koagulacji konglomeratów. [119]

Innym sposobem wykorzystania jonów Ca i Mg jest dawkowanie do oczyszczanej wody obojętnych soli wapnia i magnezu. Badania [77], [78] dowodzą, iż prowadzenie koagulacji z selektywnym dawkowaniem obojętnych soli wapnia lub magnezu pozwala na uniknięcie nierównomierności w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych. Wykorzystuje się przy tym właściwości fizykochemiczne KHO. Stosowanie w odpowiedniej dawce soli wapnia lub magnezu (CaCl_2 lub MgSO_4) z koagulantem żelazowym lub glinowym pozwala uzyskać polepszenie efektów koagulacji. Reakcje wymiany wapnia na magnez, czy odwrotnie, opóźniają zasadnicze reakcje koagulantu z KHO. Dzięki temu koagulant wiąże się również z innymi zanieczyszczeniami organicznymi.



Rys. 44. Wpływ dawkowania soli wapnia na przebieg koagulacji [79]

Przykładowo dawkowanie soli wapnia spowodowało przesunięcie się punktu równowagi wapniowo – magnezowej, a tym samym odwrócenie zależności stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych od ilorazu Ca/Mg (Rys. 44.) i polepszenie efektów koagulacji.

Związki wapnia (wapno palone CaO , wapno hydratyzowane $\text{Ca}(\text{OH})_2$, grysik marmurowy CaCO_3 , prażony dolomit $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) wykorzystuje się podczas koagulacji do związania dwutlenku węgla, który powstaje w wyniku przebiegających reakcji hydrolizy soli glinu i żelaza [64], przed koagulacją, aby zapewnić minimalną zasadowość potrzebną do prawidłowego przebiegu hydrolizy koagulantów i utrzymania równowagi węglanowo – wapniowej. Związki wapnia i magnezu stosuje się również jako koagulanty samodzielne lub w połączeniu z innymi substancjami chemicznymi, np. w odnowie wody [62], koagulant dolomitowy [25], węglan magnezu strącany wapnem do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [64]. Eikebrokk prowadził doświadczenia, w których stosował sporządzony według własnej receptury koagulant wapniowy z dodatkiem spolimeryzowanego chlorku glinu – Ca-PAX (Ca : Al = 7 do 10) [28].

W Tab. 8. przedstawiono uzyskane wyniki dla wód Odry i Oławy. [77], [78] – odpowiednie dawkowanie soli wapnia i magnezu, a przez to zmiana zarówno stężenia jonów dwuwartościowych oraz równowagi wapniowo – magnezowej w oczyszczanej wodzie, może stanowić podstawę zwiększenia efektywności procesu koagulacji.

6. PODSUMOWANIE

1. Wody powierzchniowe, stanowiące najistotniejsze zasoby wodne, wykorzystywane do picia i na potrzeby socjalne, są zanieczyszczone chemicznie i biologicznie. Zatem ważnym zagadnieniem jest uzyskanie wody bezpiecznej pod względem mikrobiologicznym oraz chemicznym. Ponieważ koagulacja to jeden z podstawowych procesów przygotowania wody, należy dążyć do jego optymalizacji. Takim działaniem może być poznanie procesów przebiegających w wodach zanieczyszczonych.
2. W wodach zanieczyszczonych przebiegają procesy biochemiczne, zwłaszcza związane z pojęciem biokoagulacji, które prowadzą do powstania, odznaczających się wysoką reaktywnością, kompleksów humusowo – organicznych (KHO), a co za tym idzie, wpływają na skład wód. Zjawiska zachodzące w wodzie oraz w tworzących się osadach dennych i jednoczesna zmiana stężenia wapnia i magnezu, a przez to równowagi wapniowo – magnezowej KHO, wpływają na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń. Zatem istotne jest określenie wpływu procesów biochemicznych oraz równowagi wapniowo – magnezowej KHO na skład wód, a przez to na późniejsze procesy ich oczyszczania.
3. Na przebieg oraz efektywność koagulacji zanieczyszczeń wpływa wiele zjawisk i parametrów procesu. W wodach zanieczyszczonych jest to np. równowaga wapniowo – magnezowa KHO. Zatem stosunek molowy Ca/Mg ma wpływ na przebieg i wynik koagulacji. Zmiana równowagi wapniowo – magnezowej KHO, poprzez odpowiednie dawkowanie do oczyszczanej wody soli wapnia lub magnezu, może być sposobem na zwiększenie efektywności koagulacji w wodach zanieczyszczonych.
4. Sposobami mało czasochłonnymi i tańszymi niż standardowe metody do badania jakości wody i stopnia usuwania zanieczyszczeń są pomiary optyczne – spektroskopowe UV – Vis. Dlatego warto szukać zastosowań parametrów absorpcyjnych do sterowania procesami oczyszczania wody.

1. CEL PRACY

Celem pracy jest określenie wpływu procesów biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń, w tym pochodzenia ściekowego, przy udziale wybranych grup zanieczyszczeń organicznych jak substancje humusowe (syntetyczne i naturalne), w próbach preparowanych na bazie wody wodociągowej oraz w wodach naturalnych (Odra i Oława), na właściwości fizykochemiczne wód zanieczyszczonych oraz na wynik i chemizm koagulacji.

2. ZAKRES PRACY

Do realizacji założonego celu wykonano następujący zakres badań:

- a) Badania wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych.
- b) Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu zanieczyszczeń* ściekowych oraz wybranych substancji humusowych, w wodnych roztworach modelowych, na skład wody, właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji.
- c) Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu zanieczyszczeń* ściekowych, w próbach pobieranych z Odry i Oławy, na skład wody, właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji.
- d) Badania wpływu równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego (KHO), w próbach pobieranych z Odry i Oławy oraz dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz wynik i chemizm koagulacji.
- e) Badania nad możliwością wykorzystania spektrofotometrycznego wskaźnika E4/E6 do oceny stopnia zanieczyszczenia wód oraz podatności zanieczyszczeń na koagulację.

* „kontrolowany proces tlenowego rozkładu zanieczyszczeń” oznacza, iż badania przeprowadzane są w określonych warunkach laboratoryjnych – przy stałej temperaturze otoczenia i wody, niezminionej intensywności natleniania prób.

3. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono zarówno na wodach preparowanych na bazie wody destylowanej, wodociągowej oraz Odry i Oławy. Doświadczenia z próbami wód rzecznych ze ściekami pozwoliły na modelowanie składu wód zanieczyszczonych, ustalającego się w wyniku przebiegu procesów biochemicznego utleniania [66].

W związku z założonym zakresem badań wykonano cztery główne serie badawcze:

- **Seria I:** badania przebiegu koagulacji wybranych substancji humusowych w wodnych roztworach modelowych;
- **Seria II:** badania przebiegu koagulacji oraz składu roztworów modelowych przygotowanych w procesie tlenowego biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń pochodzenia ściekowego, z dodatkiem wybranych substancji humusowych;
- **Seria III:** badania przebiegu koagulacji oraz składu wód Odry i Oławy, preparowanych w procesie tlenowego biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń;
- **Seria IV:** badania przebiegu koagulacji zanieczyszczeń oraz składu wód Odry i Oławy, pobieranych w odstępach tygodniowych, z dawkowaniem obojętnych soli wapnia lub magnezu.

3.1. Sposób przygotowania roztworów badawczych

3.1.1. Roztwory badawcze stosowane w serii I

Roztwory badawcze przygotowywano na bazie wody destylowanej. Dla otrzymania zmiennych wartości zasadowości od 2 do 3,9 mval/dm³, przed procesem filtracji przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego, dawkowano zmienne ilości dwutlenku węgla. Filtracja pozwalała uzyskać roztwory o określonej zasadowości, wzbogacone kationami wapnia i magnezu. Następnie dawkowano chlorek wapnia i chlorek magnezu dla osiągnięcia odpowiednich wartości stosunku molowego Ca/Mg oraz roztwór substancji humusowych (syntetycznych Aldrich lub z wyciągu glebowego).

Przygotowanie roztworów badawczych

- nasycenie wody destylowanej dwutlenkiem węgla,
- filtracja przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego,
- dawkowanie chlorku magnezu i chlorku wapnia, w celu zmiany stosunku molowego Ca/Mg w poszczególnych próbach,
- dawkowanie roztworu substancji humusowych (syntetycznych Aldrich lub z wyciągu glebowego).

Stanowisko badawcze

- Filtracja przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego:
 - złożę: dolomit częściowo zdekarbonizowany, prażony w temp. 800°C,
 - wysokość złoża: 1m,
 - uziarnienie: 2 ÷ 4 mm,
 - prędkość filtracji: ok. 10 m/h;
- Dawkowanie roztworu soli wapnia i magnezu oraz substancji humusowych
 - naczynia testowe o objętości 2 dm³.

3.1.2. Roztwory badawcze stosowane w serii II

Roztwory badawcze, które przygotowywano w układzie reaktorów (R1, R2, R3), stanowiła mieszanina wody wodociągowej, ścieków komunalnych oraz odpowiednio do reaktora R2 dawkowano roztwór substancji humusowych Aldrich, do R3 roztwór substancji humusowych ekstrahowanych z torfu. Wodę wodociągową pobierano dzień przed dawkowaniem ścieków i substancji humusowych, w celu wyeliminowania wpływu chloru. Zawartość reaktorów była napowietrzana przez cały czas trwania eksperymentu (bez efektu wymieszania lecz tylko na potrzeby utrzymania tlenowych warunków).

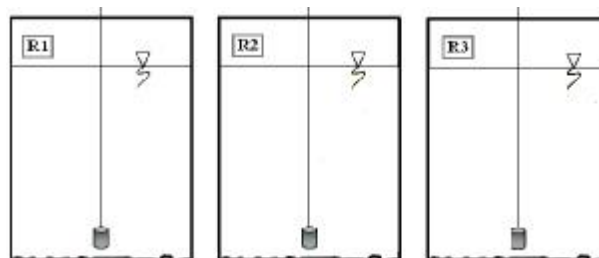
Przygotowanie roztworów badawczych

Przygotowanie reaktorów:

- napełnienie zbiorników wodą wodociągową,
- dawkowanie roztworów substancji humusowych (Aldrich lub ekstrahowanych z torfu),
- dawkowanie ścieków:
 - ścieki z wrocławskiej oczyszczalni ścieków, pobierane za piaskownikiem, poddane sedymentacji,
 - ścieki dodawane w proporcji: 20 dm³ wody i 8 dm³ ścieków.

Stanowisko badawcze

Układ reaktorów:



- objętość reaktora: 30 dm³,

- objętość czynna reaktora: 28 dm³, zmniejszająca się w miarę poboru prób,
- doprowadzanie powietrza: pompki akwariowe (AQUAE1, APR-300), powodujące wymieszanie i utrzymanie warunków tlenowych,
- czas zatrzymania w reaktorach: 6 d ÷ 20 d,
- charakterystyka reaktorów:
 - R1** – woda wodociągowa, zanieczyszczenia ściekowe (20 dm³ wody, 8 dm³ ścieków),
 - R2** – woda wodociągowa, zanieczyszczenia ściekowe (20 dm³ wody, 8 dm³ ścieków), roztwór syntetycznych substancji humusowych Aldrich,
 - R3** – woda wodociągowa, zanieczyszczenia ściekowe (20 dm³ wody, 8 dm³ ścieków), roztwór substancji humusowych ekstrahowanych z torfu.

3.1.3. Badane wody stosowane w serii III

Badane wody, które przygotowywano w układzie reaktorów (R1, R2, R3, R4) bazowały na wodzie pobieranej z Odry lub z Oławy. Do wody w reaktorze R2 oraz R4 dodawano ścieki komunalne. Zawartość reaktorów była napowietrzana przez cały czas trwania eksperymentu (bez efektu wymieszania lecz tylko na potrzeby utrzymania tlenowych warunków).

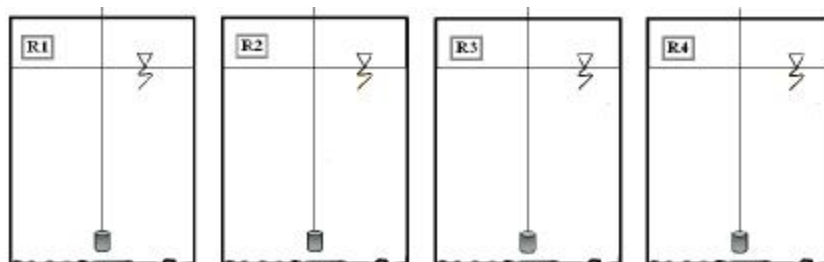
Przygotowanie badanych wód

Przygotowanie reaktorów:

- pobór wody powierzchniowej,
 - próby z Odry: w przekroju Wrocławia 263 km,
 - próby z Oławy: 1 km przed ujściem do Odry,
 - pobór prób: lipiec – sierpień 2006,
- dawkowanie ścieków:
 - ścieki z wrocławskiej oczyszczalni ścieków, pobierane za piaskownikiem, poddane sedymentacji,
 - ścieki dodawane w proporcji: 20 dm³ wody i 8 dm³ ścieków.

Stanowisko badawcze

Układ reaktorów:



- objętość reaktora: 30 dm³,

- objętość czynna reaktora: 28 dm³, zmniejszająca się w miarę poboru prób,
- doprowadzanie powietrza: pompki akwariowe (AQUAE1, APR-300), powodujące wymieszanie i utrzymanie warunków tlenowych,
- czas zatrzymania w reaktorach: 6 d, 9 d, 13 d, 15 d,
- charakterystyka reaktorów:
 - R1** – woda z Oławy,
 - R2** – woda z Oławy, zanieczyszczenia ściekowe (20 dm³ wody, 8 dm³ ścieków),
 - R3** – woda z Odry,
 - R4** – woda z Odry, zanieczyszczenia ściekowe (20 dm³ wody, 8 dm³ ścieków).

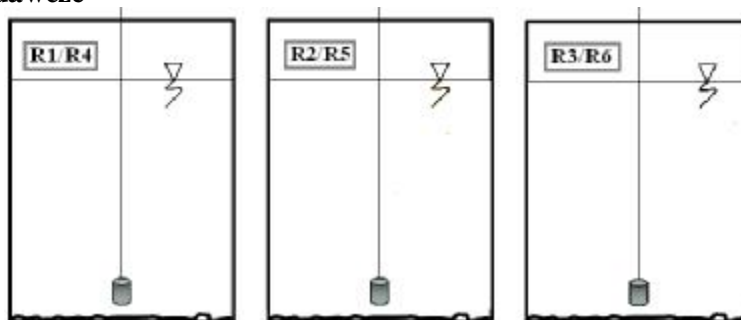
3.1.4. Badane wody stosowane w serii IV

Badano próby wody pobierane z Odry/Oławy. Wody przygotowywano w układzie reaktorów (R1, R2, R3 / R4, R5, R6). Do wody w reaktorze R2 / R5 oraz R3 / R6 dodawano odpowiednio chlorek wapnia i chlorek magnezu, w celu zmiany stosunku molowego Ca/Mg. Wielkość dawek wapnia i magnezu ustalono w oparciu o uzyskane wyniki [70], [77], [78], [79] – takie dawki wpływały na uzyskane wyniki. Napowietrzanie zawartości reaktorów (bez efektu wymieszania lecz tylko na potrzeby utrzymania tlenowych warunków) trwało ok. 18 godzin.

Przygotowanie badanych wód

- pobór wody powierzchniowej:
 - próby z Odry: w przekroju Wrocławia 263 km,
 - próby z Oławy: 1 km przed ujściem do Odry,
 - pobór prób w odstępach tygodniowych: lipiec – sierpień 2007,
- dawkowanie soli wapnia lub magnezu:
 - CaCl₂ – ok. 2,5 °tw,
 - MgCl₂ – ok. 3,0 °tw.

Stanowisko badawcze

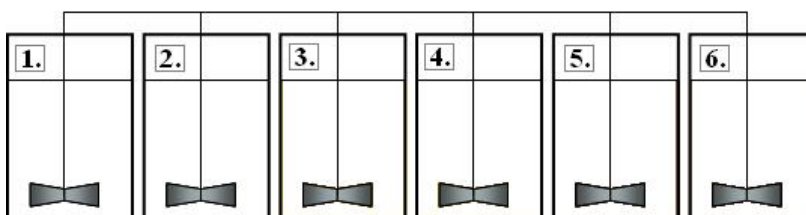


- objętość zbiornika: 30 dm³,
- objętość czynna zbiornika: 15 dm³,

- doprowadzanie powietrza: pompki akwariowe (AQUAEI, APR-300), powodujące wymieszanie i utrzymanie warunków tlenowych,
- czas zatrzymania w zbiornikach: 18 h,
- charakterystyka zbiorników:
 - R1** – woda z Odry,
 - R2** – woda z Odry, roztwór CaCl_2 ,
 - R3** – woda z Odry, roztwór $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 - R4** – woda z Oławy,
 - R5** – woda z Oławy, roztwór CaCl_2 ,
 - R6** – woda z Oławy, roztwór $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.2. Testy koagulacji

W każdej z prowadzonych serii prowadzono proces koagulacji metodą testu naczyniowego:



Parametry szybkiego i wolnego mieszania przyjęto na podstawie badań wstępnych – stałe we wszystkich testach. Szybkie mieszanie powodowało wymieszanie z roztworem koagulantu, bez rozbijania powstających kłaczków, wolne mieszanie pozwalało na utrzymanie w zawieszeniu tworzących się aglomeratów. Również na podstawie badań wstępnych przyjęto stałą dawkę koagulantu powodującą obniżenie zasadowości o 1 mval/dm^3 . Dla porównania skuteczności koagulantu glinowego i żelazowego do badań wybrano chlorek glinu i chlorek żelaza (III).

Proces koagulacji rozumiano jako trzy występujące po sobie fazy: destabilizacja koloidów, flokulacja i sedymentacja.

Koagulacja metodą testu naczyniowego

- koagulator FC6S firmy VELP SCIENTIFICA – 6 stanowiskowy,
- czynna objętość naczynia testowego: 2 dm^3 ,
- szybkie mieszanie: 200 obr/min, 2 min,
- wolne mieszanie: 10 obr/min, 20 min,
- sedymentacja: 30 min (seria I), 120 min (seria II, seria III, seria IV),

- koagulanty: AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- dawki koagulantów: $9 \text{ mgAl}^{3+}/\text{dm}^3$ – AlCl_3 (seria I, seria II, seria III, seria IV), $4,5 \text{ mgAl}^{3+}/\text{dm}^3$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (seria I), $18,6 \text{ mgFe}^{3+}/\text{dm}^3$ – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (seria II, seria III, seria IV),
- pobór prób:
 - seria I:**
 - próby modelowe, ze zmienną wartością stosunku molowego Ca/Mg (zmiana poprzez dawkowanie CaCl_2 i MgCl_2),
 - seria II, seria III:**
 - wyłączenie mieszania powietrznego,
 - warunki uspokojenia: 1 h (od momentu wyłączenia mieszania powietrznego),
 - pobór prób – 1 dm^3 do badania wody surowej, po 2 dm^3 do naczyń testowych,
 - pobór prób – seria II: po ok. 6 d, $9 \div 10$ d i po 15 d, seria III: po 6 d, 9 d, 13 d i po 15 d od momentu napełnienia reaktorów; czasy poboru prób określono na podstawie wcześniejszych badań [58], [59], [60]; wybrano czas przed nityfikacją – 6 d napowietrzania i po nityfikacji – od 9 d do 18 d napowietrzania.
 - seria IV:**
 - wyłączenie mieszania powietrznego,
 - warunki uspokojenia: 1 h (od momentu wyłączenia mieszania powietrznego),
 - pobór prób – 1 dm^3 do badania wody surowej, po 2 dm^3 do naczyń testowych,
 - pobór prób po ok. 18 h od momentu napełnienia reaktorów.

3.3. Stosowane odczynniki i roztwory chemiczne

- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – przygotowano wodny roztwór uwodnionego chlorku magnezu cz.d.,
- CaCl_2 – przygotowano wodny roztwór chlorku wapnia cz.d.,
- AlCl_3 – przygotowano wodny roztwór chlorku glinu cz.d.,
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – przygotowano wodny roztwór siarczanu (III) glinu cz.d.,
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – przygotowano wodny roztwór uwodnionego chlorku żelaza (III) cz.d.,
- roztwór substancji humusowych Aldrich – przygotowano wodny roztwór, zastosowano sól sodową kwasu huminowego (Aldrich H1, 675-2),
- roztwór substancji humusowych pochodzenia glebowego – roztwór wodny, na bazie wody wodociągowej; dawkowanie odbywało się eksperymentalnie, do uzyskania określonej wartości barwy,
- roztwór syntetycznych substancji humusowych Aldrich – przygotowano wodny roztwór, zastosowano sól sodową kwasu huminowego (Aldrich H1, 675-2), którą rozpuszczono w

- roztworze alkalicznym (NaOH 0,1M), a następnie rozcieńczono wodą destylowaną; dawkowanie odbywało się eksperymentalnie do uzyskania określonej wartości barwy,
- roztwór substancji humusowych ekstrahowanych z torfu – zastosowano torf granulowany, firmy Hagen; próbkę torfu wytrząsano w roztworze alkalicznym (NaOH 0,1M), a następnie rozcieńczono wodą destylowaną; dawkowanie odbywało się eksperymentalnie, do uzyskania określonej wartości barwy.

3.4. Analizy fizykochemiczne

- **Seria I:** Woda surowa i po koagulacji: intensywność barwy (B), stężenie magnezu (Mg), mętność (M), odczyn pH, twardość ogólna (Tw.og.), stężenie wapnia (Ca), zasadowość ogólna (Zas).
- **Seria II, seria III, seria IV:** Woda surowa i po koagulacji: absorbancja UV254, intensywność barwy (B), wskaźnik E4/E6, stężenie magnezu (Mg), mętność (M), odczyn pH, przewodność (przewod.), temperatura (temp.), twardość ogólna (Tw.og.), utlenialność (ChZT-KMnO₄), stężenie wapnia (Ca), widma absorpcji, zasadowość ogólna (Zas).
- Wykonywano dodatkowe oznaczenia: stężenie azotu amonowego (N-NH₄⁺), azotu azotanowego (N-NO₃⁻), chlorków (Cl⁻), żelaza ogólnego (Felg.), fosforanów (P-PO₄³⁻), oraz pomiar potencjał ξ , stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO) i substancji humusowych (SH).
- **Seria II, seria III:** Po zakończonej serii badawczej wykonano analizę osadów zgromadzonych w reaktorach. W efekcie określono procentowy udział poszczególnych frakcji: suchej pozostałości (przyjętą jako 100%), substancji organicznych i substancji mineralnych.

3.5. Metodyka oznaczeń i aparatura analityczna

W badaniach korzystano – z metod analitycznych oraz aparatury analitycznej zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli (Tab. 1.)

Tab. 1. Metodyka oznaczeń i aparatura analityczna

l.p.	wskaźnik / substancja (symbol)	źródło metody analitycznej / aparatura analityczna
1.	Absorbancja w 254 nm (UV254)*	[15] / Spektrofotometr UV-Vis firmy Shimadzu, kuweta kwarcowa 5cm
2.	Azot amonowy (N-NH ₄ ⁺)	PN-ISO 5664:2002 <i>Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego. Metoda destylacyjna z miareczkowaniem</i>
3.	Azot azotanowy (N-NO ₃ ⁻)	PN-82/C-04576.08 <i>Woda i ścieki. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym</i> / Spektrofotometr UV-Vis firmy Shimadzu
4.	Intensywność barwy (B)	PN-EN ISO 7887:2002 <i>Jakość wody. Badanie i oznaczanie barwy</i> / Spektrofotometr UV-Vis firmy Shimadzu
5.	Chlorki (Cl ⁻)	PN-ISO 9297:1994 <i>Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)</i>
6.	Fosforany (P-PO ₄ ³⁻)	PN-82/C-04503 <i>Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości fosforanów w bezbarwnych roztworach metodą kolorymetryczną</i> / Spektrofotometr UV-Vis firmy Shimadzu
7.	Wskaźnik E4/E6 –stosunek absorbancji w 465 nm – E4 oraz w 665 nm – E6 (E4/E6)	[10], próby sączone przez miękki sączek / Spektrofotometr UV-Vis firmy Shimadzu
8.	Magnez (Mg)**	PN-ISO 6059:1999 <i>Jakość wody. Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu. Metoda miareczkowa z EDTA</i> ; PN-ISO 6058:1999 <i>Jakość wody. Oznaczanie zawartości wapnia. Metoda miareczkowa z EDTA</i>
9.	Mętność (M)	PN-EN ISO 7027:200 <i>Jakość wody. Oznaczanie mętności</i> / Turbidymetr 2100N firmy Hatch
10.	Ogólny Węgiel Organiczny (OWO)	Analizator TOC-5000 firmy Shimadzu

11.	Odczyn pH	Pehametr firmy Elmetron
12.	Potencjał ξ	Zetametr 2000 firmy Malvern Instruments
13.	Przewodność (przewod.)	<i>PN-EN 27888:1999 PN-EN 27888:1999 Jakość wody. Oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej /</i> Konduktometr CC-101 (pomiar przewodności i temperatury) firmy Elmetron
14.	Sucha pozostałość, substancje mineralne, substancje organiczne	<i>PN-78/C-04541 Woda i ścieki. Oznaczenie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych</i>
15.	Substancje humusowe (SH)	[43], Oznaczenie substancji humusowych metodą z alkoholem amyłowym, $\lambda = 420 \text{ nm}$ / Spektrofotometr UV-Vis firmy Shimadzu
16.	Temperatura (temp.)	Konduktometr CC-101 (pomiar przewodności i temperatury) firmy Elmetron
17.	Twardość ogólna (Tw. og.)**	<i>PN-ISO 6059:1999 Jakość wody. Oznaczenie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu. Metoda miareczkowa z EDTA</i>
18.	Utlenialność = chemiczne zapotrzebowanie tlenu wobec KMnO_4 (ChZT- KMnO_4)	Oznaczenie utlenialności w środowisku kwaśnym [43]
19.	Wapń (Ca)**	<i>PN-ISO 6058:1999 Jakość wody. Oznaczenie zawartości wapnia. Metoda miareczkowa z EDTA</i>
20.	Widma absorpcji	Spektrofotometr UV-Vis firmy Shimadzu, kuweta kwarcowa 5cm
21.	Zasadowość ogólna (Zas.)***	<i>PN-EN ISO 9963-1:2001 Jakość wody. Oznaczenie zasadowości. Część 1: Oznaczenie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny</i>

* podano bez jednostki, otrzymane wartości odnoszą się do pomiaru w kuwecie o długości 5 cm

** wyrażono w niemieckich stopniach twardości, $1^\circ \text{tw} = 10 \text{ mg CaO w 1 litrze wody (17,9 mg CaCO}_3 / \text{dm}^3)$, zatem $1^\circ \text{tw} = 7,1 \text{ mgCa/dm}^3$, $1^\circ \text{tw} = 4,3 \text{ mgMg/dm}^3$

*** wyrażono w jednostkach stężenia normalnego – mval/dm³, ilość równoważników (vali) jest równa ilości moli danej substancji pomnożonej przez liczbę reagujących jednostek, w przeliczeniu na cząsteczkę lub atom

4. CHARAKTERYSTYKA ROZTWORÓW BADAWCZYCH

W charakterystyce roztworów badawczych posługiwano się skrótami umieszczonymi w tabeli – Tab. 1., oraz oznaczeniem prób w kolejnych seriach – rozdział II.3.1. (*Sposób przygotowania roztworów badawczych*).

W serii II i III jako roztwory wyjściowe traktowano próby pobierane po biokoagulacji [58], [59], [60], wyniki badań po 1 d zestawiono w tabelach – aneks Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.4. (seria II), Tab. 3.7.1. do Tab. 3.7.5. (seria III).

4.1. Roztwory badawcze stosowane w serii I

W badaniach stosowano roztwory preparowane uzyskane w wyniku filtracji wody destylowanej przez złożę dolomitu częściowo zdekarbonizowanego, do której dawkowano zmienne ilości dwutlenku węgla (dla otrzymania zmiennych wartości zasadowości od 1,7 do 3,0 mval/dm³) oraz chlorek wapnia lub chlorek magnezu dla osiągnięcia odpowiednich stosunków molowych Ca/Mg od 0,4 do 7,7. Do wód dawkowano również kwasy humusowe Aldrich lub substancje humusowe pochodzenia glebowego – uzyskując intensywność barwy w zakresie od 30 do ok. 160 mgPt/dm³ (badania z SH pochodzenia glebowego). Mętność w roztworach badawczych wynosiła od 0,3 do ok. 4 NTU.

Przy określonej zasadowości wody sporządzono próby zawierające zmienne stężenia wapnia (2,7 ÷ 27,0 °tw) i magnezu (1,3 ÷ 16,8 °tw), a co za tym idzie twardości ogólnej (4,2 ÷ 34,8 °tw) oraz stosunku molowego Ca/Mg (0,4 ÷ 7,7) – poprzez dawkowanie soli wapnia i magnezu oraz różną intensywność barwy (30,1 ÷ 157 mgPt/dm³) – dawkowanie roztworów SH – aneks, Tab.1.

Odczyn pH uzyskanych roztworów badawczych, zawierających substancje humusowe Aldrich, zmieniał się w zakresie od ok. 7 do 8,5, zasadowość od ok. 1,5 do 3 mval/dm³, natomiast mętność i wynosiła poniżej 1 NTU – aneks, Tab. 1. Dla prób z humusem glebowym wskaźniki przyjmowały następujące wartości: pH = 7,0 ÷ 8,1, zasadowość od 1,8 mval/dm³ do 2,8 mval/dm³ – aneks, Tab. 1.

4.2. Roztwory badawcze stosowane w serii II

Skład fizykochemiczny prób pobieranych z reaktorów: **R1** (woda wodociągowa + ścieki), **R2** (woda wodociągowa + ścieki + substancje humusowych Aldrich), **R3** (woda wodociągowa + ścieki + substancje humusowe pochodzenia torfowego) – umieszczono w tabeli – Tab. 2.

Dodanie SH powodowało głównie zwiększenie barwy – dwukrotne w przypadku R2, dwu i półkrotne w R3, w stosunku do barwy w R1 wynoszącej ok. $15 \div 20 \text{ mgPt/dm}^3$ – Tab. 2.. Zwiększała się również absorbancja UV254 – ok. 2 krotnie w R2 i R3, w stosunku do UV254 w R1 wynoszącej ok. $0,6 \div 0,8$. Utlenialność (w R1 – od 7 do $17 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$), mętność (w R1 – od 1 do 3 NTU) oraz wartość E4/E6 (w R1 – od 2 do 3) zwiększyła się w obu reaktorach R2 i R3 ok. półtorej razy w stosunku do R1 – Tab. 2. Stężenie wapnia i magnezu oraz stosunek molowy wapnia do magnezu ustaliło się podobnie dla każdego reaktora R1, R2 i R3. Iloraz Ca/Mg przyjmował wartości z przedziału 1,6 do 6,5, przy stężeniu wapnia od 10,6 do $13,0 \text{ }^\circ\text{tw}$, magnezu od 1,9 do $7,9 \text{ }^\circ\text{tw}$ – Tab. 2.

Parametry, na które dodanie SH nie miały wpływu to pH (od ok. 8 do 9), przewodność ($0,7 \div 1 \text{ } \mu\text{S/cm}$), zasadowość (od ok. 2,6 do $4,4 \text{ mval/dm}^3$) – Tab. 2.

Tab. 2. Próby preparowane z prowadzeniem kontrolowanego, biochemicznego procesu rozkładu – charakterystyka fizykochemiczna, reaktor R1 ÷ R3 – seria II

Wskaźnik	jednostka	Zakres dla R1	Zakres dla R2	Zakres dla R3
pH	-	8,0 ÷ 8,6	8,1 ÷ 8,8	8,0 ÷ 8,8
przewodność	mS/cm	0,720 ÷ 1,11	0,742 ÷ 1,11	0,745 ÷ 1,09
M	NTU	1,3 ÷ 2,8	1,6 ÷ 3,4	1,9 ÷ 2,8
B	mgPt/dm ³	15,33 ÷ 22,76	32,88 ÷ 52,24	36,40 ÷ 86,06
E4/E6	-	2,3 ÷ 3,4	3,0 ÷ 4,4	3,2 ÷ 4,3
UV254	-	0,570 ÷ 0,820	0,987 ÷ 1,46	1,10 ÷ 2,17
ChZT-KMnO₄	mgO ₂ /dm ³	7,3 ÷ 17,5	7,7 ÷ 15,5	9,2 ÷ 21,5
Zas	mval/dm ³	2,6 ÷ 4,4	2,6 ÷ 4,4	2,7 ÷ 4,3
Tw. og.	° tw	13,3 ÷ 20,9	13,0 ÷ 21,0	12,9 ÷ 21,2
Ca	° tw	10,6 ÷ 13,0	10,4 ÷ 12,2	10,4 ÷ 12,5
Mg	° tw	1,9 ÷ 7,9	2,4 ÷ 8,8	1,7 ÷ 8,9
Ca/Mg	-	1,6 ÷ 6,5	1,4 ÷ 4,9	1,4 ÷ 6,9
OWO	mgC/dm ³	5,29 ÷ 18,49	6,15 ÷ 12,06	7,36 ÷ 14,76
Cl	mgCl/dm ³	71 ÷ 159	73 ÷ 158	69 ÷ 152
N-NH₄⁺	mgN/dm ³	7,7 ÷ 12,6	8,4 ÷ 18,2	7,7 ÷ 16,8
N-NO₃²⁻	mgN/dm ³	0,12 ÷ 0,40	0,07 ÷ 0,30	0,09 ÷ 0,50
SH	mg/dm ³	0,51 ÷ 1,0	2,6 ÷ 8,1	2,4 ÷ 5,4
temperatura	°C	18,0 ÷ 22,4	18,0 ÷ 22,4	18,0 ÷ 22,4

4.3. Badane wody stosowane w serii III

W serii III przygotowywano roztwory badawcze na bazie wody pobieranej z Oławy (**R1** i **R2**) i Odry (**R3** i **R4**). Do reaktorów R2 i R4 dawkowano ścieki. Próby z Oławy charakteryzowały się nieco wyższym stężeniem wapnia i niższym stężeniem magnezu w stosunku do prób z Odry, co prowadziło do tego, że stosunek molowy Ca/Mg dla Oławy wynosił średnio 4,1, dla Odry był dużo niższy i wynosił średnio 2,2. Ponadto dla prób z Oławy w stosunku do prób z Odry stwierdzono 2-krotnie niższą wartość przewodności, zasadowość wyższą o ok. 1 mval/dm³ i porównywalną wartość pH ok. 8,5 – Tab. 3.

Wprowadzenie ścieków spowodowało podniesienie intensywności barwy z 19 mgPt/dm³ do ok. 30 mgPt/dm³, utlenialności z ok. 5 mgO₂/dm³ do 10 mgO₂/dm³ – dla wód Odry i Oławy, dwukrotne podniesienie mętności w przypadku prób z Oławy, a dla Odry tylko niewielkie zmiany, podobny dla wód obu rzek wzrost wartości absorpcji UV254 o ok. 0,3, prawie dwukrotny spadek wartości E4/E6 dla prób z Oławy i niewielki spadek dla prób z Odry. Odczyn pH w poszczególnych reaktorach był podobny, zasadowość wyższa o ponad 1 mval/dm³ w reaktorze R2 i R4 w stosunku do R1 i R3, a przewodność wzrosła z ok. 0,6 μS/cm do 0,8 μS/cm dla Oławy, dla Odry utrzymała się na poziomie ok. 1,3 μS/cm.

Tab. 3. Próby preparowane z wody Oławy i Odry, z prowadzeniem kontrolowanego, biochemicznego procesu rozkładu – charakterystyka fizykochemiczna, seria III

Wskaźnik	jednostka	Średnia dla R1	Średnia dla R2	Średnia dla R3	Średnia dla R4
pH	-	zakres 8,3 ÷ 8,8	zakres 7,8 ÷ 8,5	zakres 8,4 ÷ 8,7	zakres 7,7 ÷ 8,5
przewodność	mS/cm	0,585	0,780	1,30	1,30
M	NTU	0,54	1,4	2,6	2,9
B	mgPt/dm ³	18,93	30,26	19,37	31,38
E4/E6	-	6,6	4,2	3,3	3,0
UV254	-	0,702	0,979	0,735	1,004
ChZT-KMnO₄	mgO ₂ /dm ³	5,1	10,6	5,8	10,8
Zas	mval/dm ³	3,1	3,8	2,4	3,4
Tw. og.	° tw	13,4	13,3	13,4	13,2
Ca	° tw	10,8	10,8	9,2	9,8
Mg	° tw	2,6	2,5	4,2	3,4
Ca/Mg	-	4,1	4,4	2,2	2,9
OWO	mgC/dm ³	6,19	9,27	7,68	10,57
Cl⁻	mgCl/dm ³	49	84	214	215
N-NH₄⁺	mgN/dm ³	4,2	15,9	4,2	15,9
N-NO₃²⁻	mgN/dm ³	0,58	0,40	1,41	0,39
PO₄³⁻	mg/dm ³	0,111	1,166	0,107	1,185
temperatura	°C	22,7	22,7	22,7	22,7

4.4. Badane wody stosowane w serii IV

W serii IV próby badawcze pobierano z Odry (**R1, R2, R3**) i Oławy (**R4, R5, R6**). Charakterystykę fizykochemiczną prób – wartości średnie zestawiono w tabeli – Tab. 4. Próby z Odry i Oławy charakteryzowały się zbliżoną barwą ok. 25 mgPt/dm³, absorbancją UV254 (kuweta 5 cm) ok. 0,9, utlenialnością ok. 7 mgO₂/dm³. Obserwowano wyższą wartość wskaźnika E4/E6 dla prób z Oławy – ok. 4 w stosunku do prób z Odry – poniżej 3 – Tab. 4. Ponadto woda pobierana z Odry miała niższą zasadowość (średnia 2,2 mval/dm³) niż z Oławy (średnia 3,0 mval/dm³), 2-krotnie wyższą przewodność – średnio 1,2 μS/cm Odra, 0,6 μS/cm Oława, zbliżoną wartość pH ok. 8,4 – Tab. 4.

Przygotowanie wody w zbiornikach R2, R3, R5 i R6 odbywało się poprzez odpowiednie dawkowanie obojętnych soli wapnia (R2, R5) i magnezu (R3, R6).

Tab. 4. Próby z Odry i Oławy – charakterystyka fizykochemiczna, seria IV, reaktor R1 ÷ R3 (Odra), reaktor R4 ÷ R6 (Oława)

Wskaźnik	jednostka	Średnia dla R1	Średnia dla R2	Średnia dla R3	Średnia dla R4	Średnia dla R5	Średnia dla R6
pH	-	zakres 8,3 ÷ 8,4	zakres 8,3 ÷ 8,5	zakres 8,2 ÷ 8,4	zakres 8,3 ÷ 8,5	zakres 8,3 ÷ 8,5	zakres 8,2 ÷ 8,4
przewodność	mS/cm	1,22	1,32	1,31	0,570	0,675	0,681
M	NTU	6,0	5,4	5,1	2,2	2,2	2,3
B	mgPt/dm ³	26,84	26,30	27,26	25,0	24,8	24,9
E4/E6	-	2,6	2,7	2,7	3,9	3,8	3,7
UV254	-	0,850	0,795	0,808	0,931	0,924	0,925
ChZT-KMnO₄	mgO ₂ /dm ³	6,8	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Zas	mval/dm ³	2,2	2,2	2,2	3,0	3,0	3,0
Tw. og.	° tw	12,3	14,7	15,1	13,5	16,2	16,0
Ca	° tw	8,4	10,9	8,4	10,6	13,4	10,6
Mg	° tw	3,9	3,9	6,7	2,9	2,8	5,5
Ca/Mg	-	2,2	2,9	1,2	3,7	4,8	1,9

III. WYNIKI I DYSKUSJA

1. BADANIE WPLYWU WYBRANYCH SUBSTANCJI HUMUSOWYCH NA WYNIK I CHEMIZM KOAGULACJI ZANIECZYSZCZEŃ W PREPAROWANYCH ROZTWORACH WODNYCH

Przedstawiono wyniki badań nad wpływem wybranych substancji humusowych na przebieg i skuteczność koagulacji siarczanem lub chlorkiem glinu. Preparowane roztwory modelowe, przygotowywane na bazie wody destylowanej, zawierały zanieczyszczenia organiczne w postaci roztworów różnych substancji humusowych.

W aneksie sporządzono zestawienie tabelaryczne wyników badań – aneks, Tab. 1. Tą część badawczą nazwano serią I. Wykonano 12 testów badawczych: I.1. ÷ I.12.

Wykorzystane roztwory badawcze oznaczono następująco:

Reaktor SH Aldrich – woda preparowana zawierająca roztwór syntetycznych substancji humusowych Aldrich,

Reaktor SH glebowe – woda preparowana zawierająca roztwór substancji humusowych ekstrahowanych z wyciągu glebowego.

1.1. Wyniki badań wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych

Skład uzyskanych roztworów badawczych opisano w rozdziale II.4. *Charakterystyka roztworów badawczych.*

Podczas procesu koagulacji następował spadek zasadowości ogólnej o $0,8 \div 1,0$ mval/dm³. W tabeli – Tab. 1. pokazano tylko zasadowość w wodzie surowej. Odczyn pH w próbach z wodą surową wahał się od 7,0 do 8,3, natomiast po koagulacji spadał o $0,3 \div 2,1$ jednostki i zawierał się w przedziale $6,1 \div 7,1$. Wskutek koagulacji nastąpiło obniżenie intensywności barwy do poziomu $0,61 \div 5,1$ mgPt/dm³, a stopień zmniejszenia wahał się w granicach od 83,7% do 98,1% – Tab. 1.

1.2. Omówienie wyników badań wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych

Przeprowadzone badania wykazały wysoki stopień usuwania substancji humusowych (syntetycznych Aldrich lub ekstrahowanych z gleby), na co wskazuje wysoki stopień zmniejszenia intensywności barwy, która może być traktowana jako wskaźnik zawartości substancji humusowych – Tab. 1. Skuteczność usuwania SH nie zależała od ich zawartości, stosunku molowego Ca/Mg ani zasadowości. Rodzaj zastosowanych roztworów substancji humusowych nie wpłynął na uzyskane wyniki. W wyniku koagulacji nie stwierdzono zmiany stężenia wapnia i magnezu – aneks, Tab. 1. Wskazuje to na destabilizację koloidów uzyskaną głównie na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku.

Tab. 1. Skuteczność koagulacji zanieczyszczeń w wodach preparowanych – seria I

Zas '0'	Tw. og. '0'	Ca '0'	Mg '0'	Ca/Mg	B '0'	B '1'	zmB
mval/dm ³	° tw	° tw	° tw	-	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%
Reaktor SH Aldrich							
1,7	4,2 ÷ 8,0	2,7 ÷ 4,7	1,3 ÷ 5,4	0,5 ÷ 3,5	35,5 ÷ 37,4	2,96 ÷ 3,36	91,0 ÷ 91,7
2,0	24,0 ÷ 28,6	19,4 ÷ 22,0	4,4 ÷ 9,2	2,1 ÷ 5,0	31,0 ÷ 31,5	0,61 ÷ 1,96	93,7 ÷ 98,1
2,1	23,8 ÷ 28,0	18,3 ÷ 20,7	5,5 ÷ 9,7	1,9 ÷ 3,8	32,4 ÷ 32,8	1,41 ÷ 2,49	92,4 ÷ 95,7
2,4	24,0 ÷ 28,8	19,8 ÷ 21,0	4,2 ÷ 8,9	2,2 ÷ 4,7	30,1 ÷ 31,8	0,73 ÷ 5,05	83,7 ÷ 97,7
2,8	8,1 ÷ 29,2	5,4 ÷ 22,2	2,4 ÷ 10,7	0,5 ÷ 4,6	30,8 ÷ 40,2	0,85 ÷ 2,65	91,5 ÷ 97,6
3,0	8,0 ÷ 25,6	5,0 ÷ 20,4	2,3 ÷ 11,6	0,4 ÷ 3,9	31,1 ÷ 37,2	0,66 ÷ 3,25	90,4 ÷ 98,1
Reaktor SH glebowe							
1,8	23,2 ÷ 23,6	14,3 ÷ 20,8	2,7 ÷ 9,3	1,5 ÷ 7,7	153 ÷ 157	3,71 ÷ 4,01	97,4 ÷ 97,6
1,9	23,8 ÷ 23,6	9,6 ÷ 11,4	14,2 ÷ 12,2	0,7 ÷ 0,9	151 ÷ 151	4,07 ÷ 4,09	97,3 ÷ 97,3
2,7	21,2 ÷ 26,8	10,0 ÷ 20,4	4,2 ÷ 16,8	0,6 ÷ 4,9	48,7 ÷ 50,3	4,4 ÷ 4,6	90,8 ÷ 91,1
2,8	22,1 ÷ 34,8	12,7 ÷ 26,0	8,3 ÷ 9,5	1,4 ÷ 3,0	117 ÷ 150	4,63 ÷ 4,97	95,8 ÷ 96,9

'0' – wartość w wodzie surowej; '1' – wartość w wodzie po koagulacji

Otrzymane wyniki określiły kierunek dalszych badań – zastosowanie preparowanych roztworów zawierających nie tylko SH, ale również inne zanieczyszczenia organiczne, np. pochodzące ze ścieków oraz prób pobieranych z naturalnych wód powierzchniowych.

2. BADANIA WPLYWU PRZEMIAN BIOCHEMICZNYCH, W KONTROLOWANYM PROCESIE TLENOWEGO ROZKLADU ZANIECZYSZCZEŃ, NA ICH WLAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ORAZ NA WYNIK I CHEMIZM KOAGULACJI

Przedstawiono zestawienie wyników badań wpływu procesów biochemicznych na skład wód w czasie napowietrzania oraz na usuwanie zanieczyszczeń podczas koagulacji chlorkiem glinu lub chlorkiem żelaza (III). Ponadto omówiono wpływ stopnia biochemicznego rozkładu (po 6 d i 10 d napowietrzania) na usuwanie zanieczyszczeń w procesie koagulacji.

W aneksie sporządzono zestawienie tabelaryczne oraz graficzne wyników badań – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.4., Rys. 2.1. – Rys. 2.5. Tą część badawczą nazwano serią II. Wykonano 8 testów badawczych: II.1. ÷ II.8

Wykorzystane roztwory badawcze oznaczono następująco:

- R1** – woda wodociągowa, zanieczyszczenia ściekowe,
- R2** – woda wodociągowa, zanieczyszczenia ściekowe, roztwór syntetycznych substancji humusowych Aldrich,
- R3** – woda wodociągowa, zanieczyszczenia ściekowe, roztwór substancji humusowych ekstrahowanych z torfu.

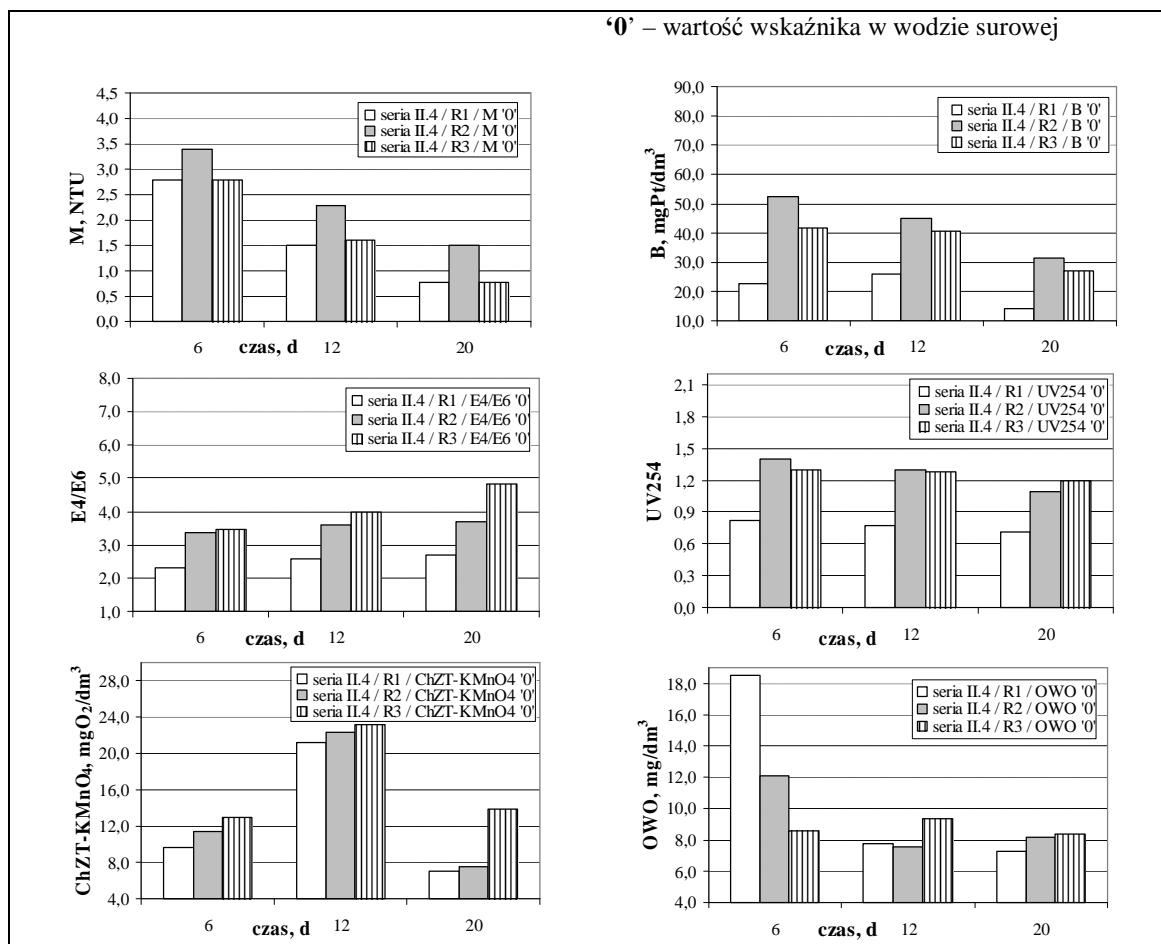
2.1. Wyniki badań

2.1.1. Zmiany składu wody wskutek przebiegu procesów biochemicznego rozkładu

Skład prób zmieniał się podczas przebiegających procesów biochemicznego rozkładu – Rys. 1. Gwałtowne zmiany obserwowano głównie podczas pierwszych 6 d napowietrzania, kiedy to następowała biokoagulacja – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.4. Na uzyskane wyniki miały wpływ przemiany azotu, szczególnie proces nityfikacji, w wyniku czego powstawały azotyny i azotany. Skład wyjściowy roztworów badawczych został opisany w rozdziale II.4. *Charakterystyka roztworów badawczych.*

Mętność podczas biokoagulacji obniżała się, tak iż po 6 d napowietrzania wynosiła odpowiednio dla R1 (woda wodociągowa ze ściekami) ok. 1,5 NTU, dla R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) ok. 3,0 NTU, dla R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) ok. 2,0 NTU, a potem obserwowano dalszy jej spadek – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3., Rys. 2.2., Rys. 2.3.1., Rys. 2.4.1., Rys. 2.5.1.

Intensywność barwy znacząco zmniejszała się do 6 d napowietrzania. Następnie dla R1 (woda wodociągowa ze ściekami) rosła do ponad 20 mgPt/dm³, a potem malała, dla R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) rosła do ok. 30 ÷ 40 mgPt/dm³ i potem malała o kilka mgPt/dm³, natomiast dla i R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) rosła do ok. 40 ÷ 60 mgPt/dm³ i następnie malała o ok. 10 mgPt/dm³ – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3., Rys. 2.2., Rys. 2.3.1., Rys. 2.4.1., Rys. 2.5.1.

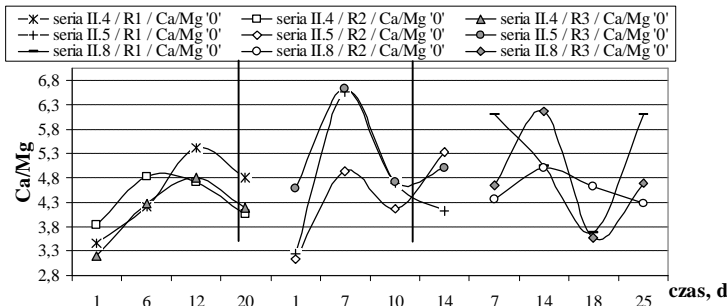


Rys. 1. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria II.4.

Utlenialność do 6 d napowietrzania przyjmowała wartości od 8 do 15 mgO₂/dm³, następnie w wyniku przebiegających procesów nityfikacji, utlenialność gwałtownie wzrastała, a następnie obniżała się do ok. 10 mgO₂/dm³ – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3., Rys. 2.2., Rys. 2.3.1., Rys. 2.4.1., Rys. 2.5.1. OWO po 6 d napowietrzania wahał się w granicach odpowiednio dla R1 (woda wodociągowa ze ściekami) 6 ÷ 8 mgC/dm³, dla R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) i R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) 8 ÷ 15 mgC/dm³, po 6 d nie obserwowano znaczących zmian – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3., Rys. 2.2., Rys. 2.3.1., Rys. 2.4.1., Rys. 2.5.1. Do 6 d napowietrzania nastąpił spadek wartości absorbancji UV254, a po 6 d utrzymywały się na

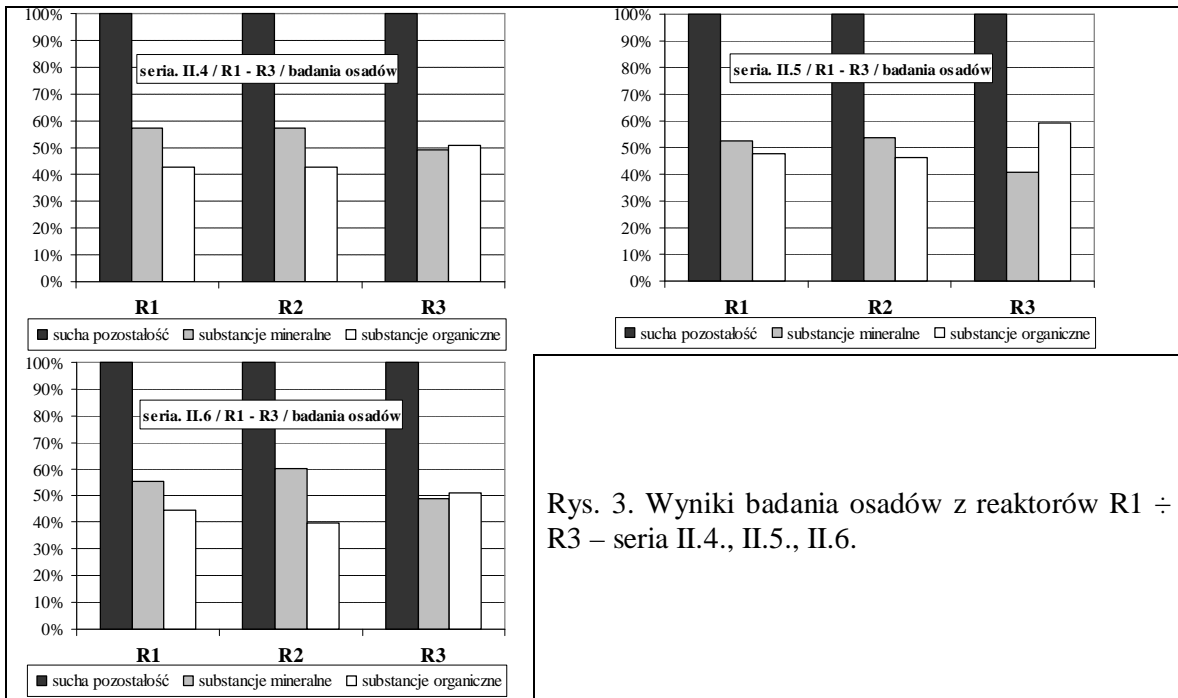
stałym poziomie, dla R1 wynosiły ok. $0,6 \div 0,7$, dla R2 ok. 1,0, dla R3 od 1,0 do 2,0 – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3., Rys. 2.2., Rys. 2.3.1., Rys. 2.4.1., Rys. 2.5.1.

Wartości wskaźnika E4/E6 wzrastały, najwyższe obserwowano w próbach z reaktora R3, a najniższe w próbach z R1 – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3., Rys. 2.2., Rys. 2.3.1., Rys. 2.4.1., Rys. 2.5.1. Obserwowano niewielkie zmiany zasadowości oraz odczynu pH – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.



Rys. 2. Zmiany stosunku molowego Ca/Mg – seria II.4., II.5. II.8.

W wyniku przebiegających procesów biochemicznego rozkładu w wodzie oraz zjawisk zachodzących w osadach dennych, jak również wskutek dodania ścieków, obserwowano fluktuacje stosunku molowego Ca/Mg – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3. Przykładowe zmiany wartości Ca/Mg w czasie przedstawiono na rysunku – Rys. 2.



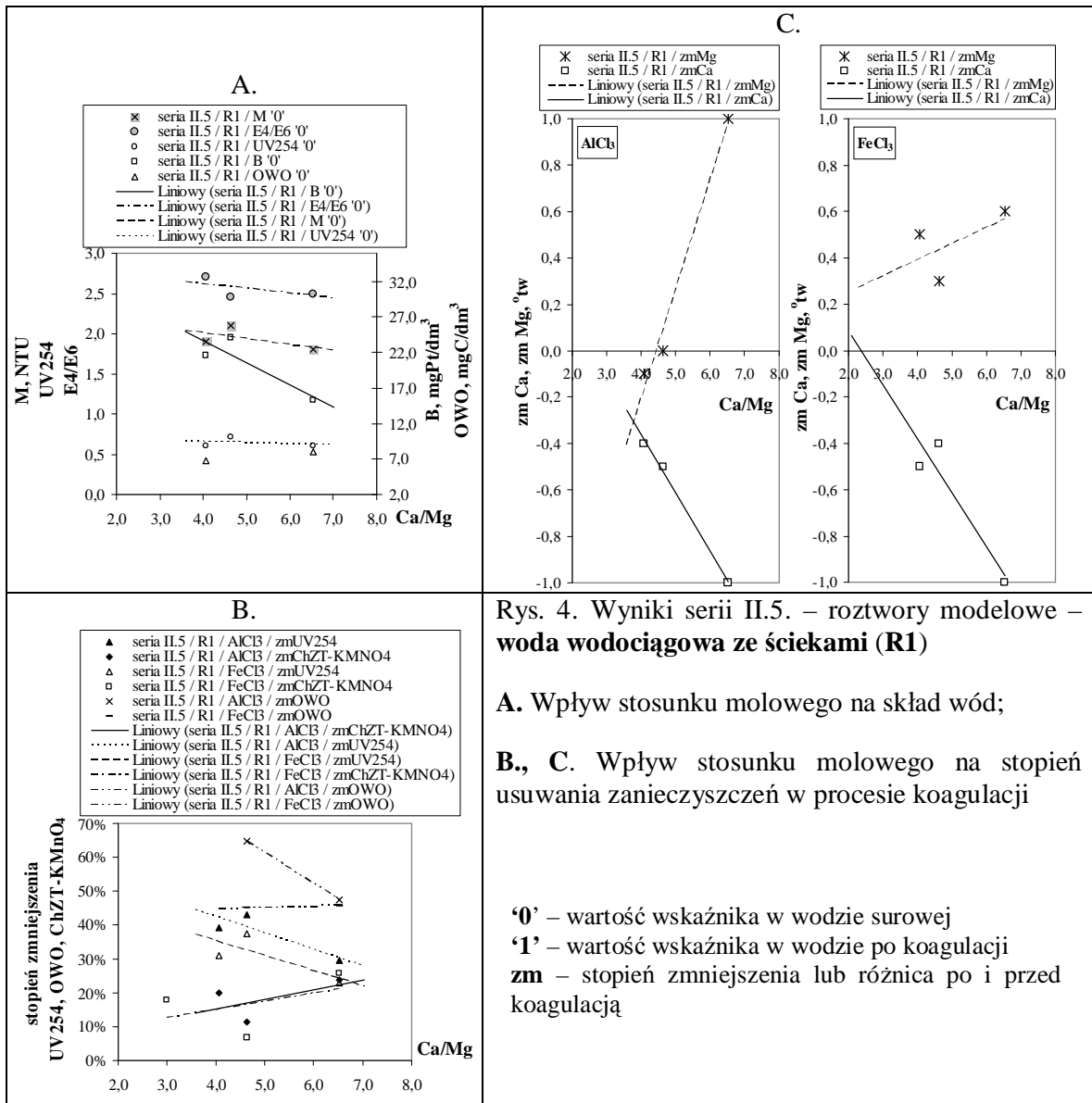
Rys. 3. Wyniki badania osadów z reaktorów R1 ÷ R3 – seria II.4., II.5., II.6.

Badania osadów, wytrąconych w wyniku biokoagulacji, która zachodziła głównie w pierwszej fazie procesów biochemicznych w napowietrzanych reaktorach wykazały, iż zawierały one odpowiednio: z reaktora R1 (woda wodociągowa ze ściekami) – $43\% \div 48\%$, z reaktora R2

(woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) 43% ÷ 46%, z reaktora R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) 51% ÷ 59% substancji organicznych – Rys. 3. Obserwowany wzrost niektórych parametrów, w próbach pobieranych w końcowym etapie poszczególnych testów, był spowodowany niewielką objętością pozostałej wody w stosunku do ilości wytworzonych na dzień reaktora osadach.

2.1.2. Usuwanie zanieczyszczeń w wyniku koagulacji

Stopień usuwania zanieczyszczeń zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg i był podobny dla obu koagulantów (żelazowego i glinowego) – Rys. 3.1. B. ÷ Rys. 3.3. B., aneks, Rys. 2.1.1. B. ÷ Rys. 2.1.3. B., Rys. 2.3.2. C., D., Rys. 2.4.2. C., D., Rys. 2.5.2. B. ÷ Rys. 2.5.4. B.



Rys. 4. Wyniki serii II.5. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami (R1)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

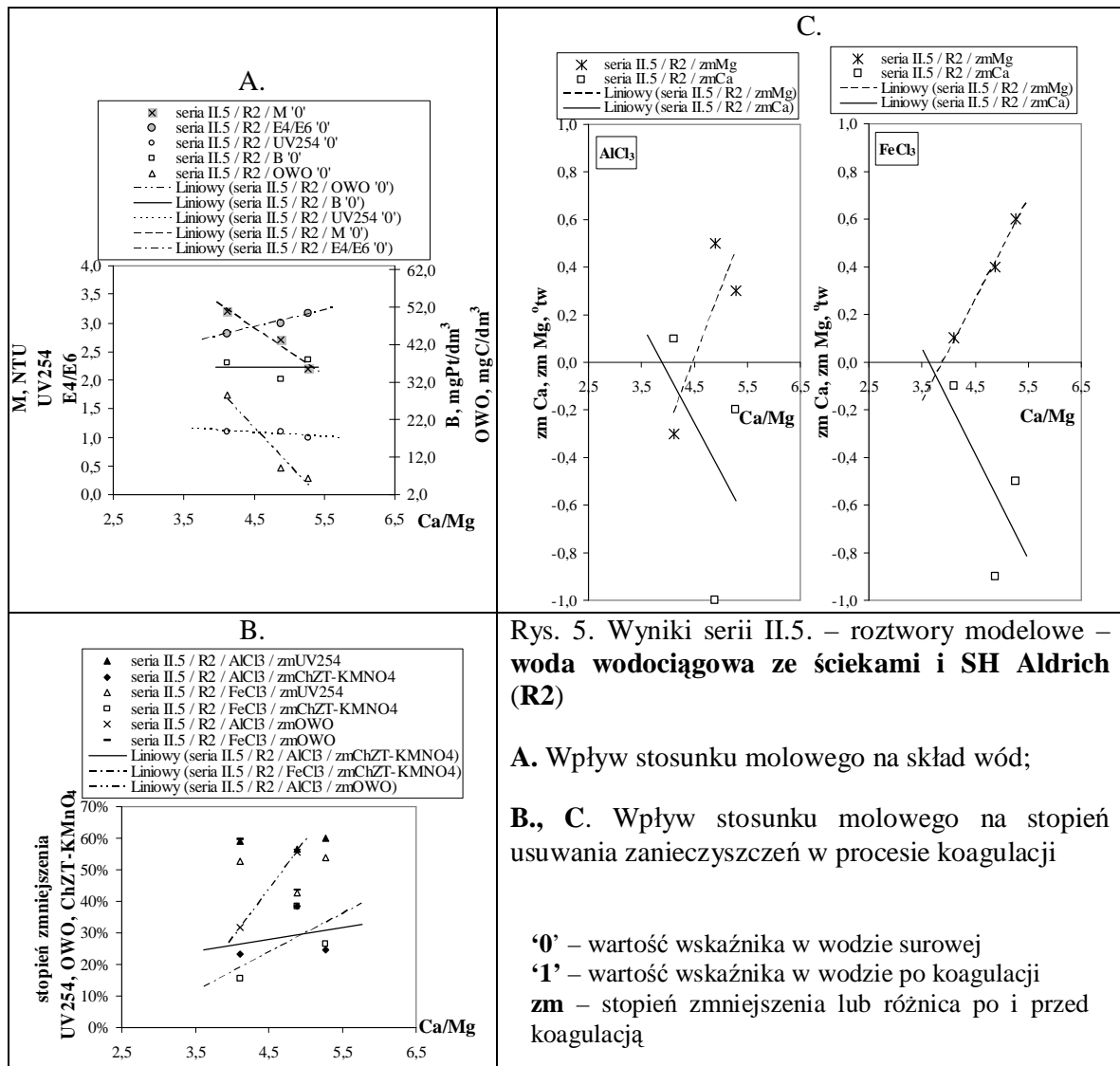
'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej

'1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji

zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Stopień zmniejszenia utlenialności lub OWO malał lub wzrastał wraz ze spadkiem wartości Ca/Mg. Stopień zmniejszenia OWO wynosił maksymalnie 60%, natomiast utlenialności – 50% – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.

Dla prób z reaktora R1 (woda wodociągowa ze ściekami), stopień zmniejszania intensywności barwy podczas koagulacji solami glinu wynosił od 20% do 50% i był dużo wyższy w stosunku do koagulacji solami żelaza – aneks, Tab. 2.1.1. Dla prób zawierających SH Aldrich – R2 stopień zmniejszenia intensywności barwy wynosił od 20% do 70% dla koagulantu glinowego i do 60% dla koagulantu żelazowego – aneks, Tab. 2.1.2. W przypadku substancji humusowych pochodzenia torfowego stopień zmniejszenia intensywności barwy zmniejszał się wraz ze wzrostem wartości Ca/Mg i wynosił dla koagulantu glinowego od 30% do ponad 70%, dla koagulantu żelazowego był zwykle niższy o kilka procent – aneks, Tab. 2.1.3.



Rys. 5. Wyniki serii II.5. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich (R2)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

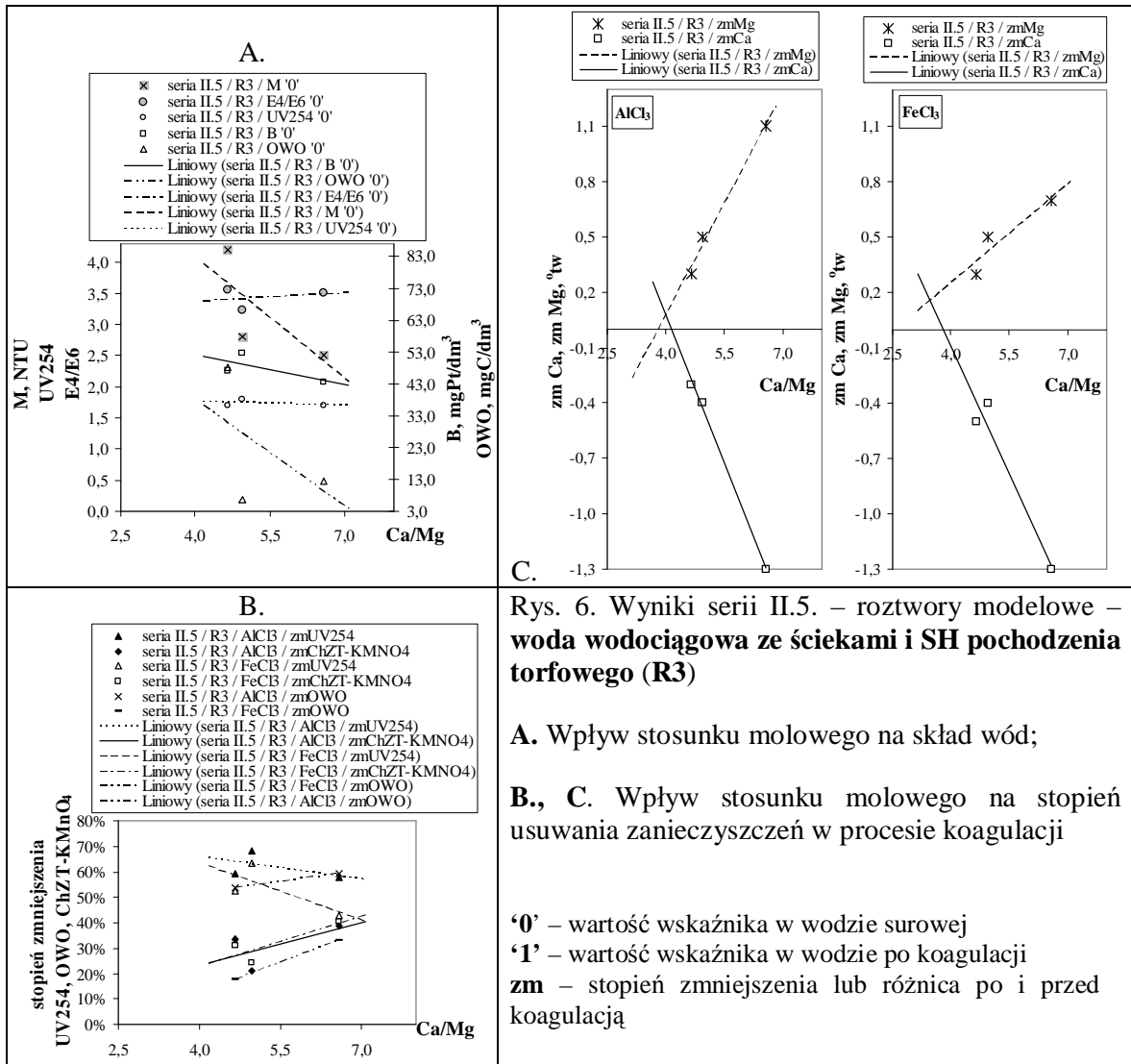
B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej

'1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji

zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Stopień zmniejszenia absorbancji UV254 zależał od stosunku molowego Ca/Mg, zarówno dla koagulantu glinowego jak i żelazowego – zależności rosnące lub malejące – Rys. 5. B. ÷ Rys. 3.3. B., aneks, Rys. 2.1.1. B. ÷ Rys. 2.1.3. B., Rys. 2.3.2. C., D., Rys. 2.4.2. C., D., Rys. 2.5.2. B. ÷ Rys. 2.5.4. B. Ponadto stopień zmniejszenia UV254 (zmUV254) był większy dla prób z reaktorów R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) i R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) i wynosił od ponad 40% do ok. 70%, natomiast z R1 (woda wodociągowa ze ściekami) – od ok. 30% do 50% – koagulant glinowy, oraz o kilka procent niższe – koagulant żelazowy – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.



Rys. 6. Wyniki serii II.5. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego (R3)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej

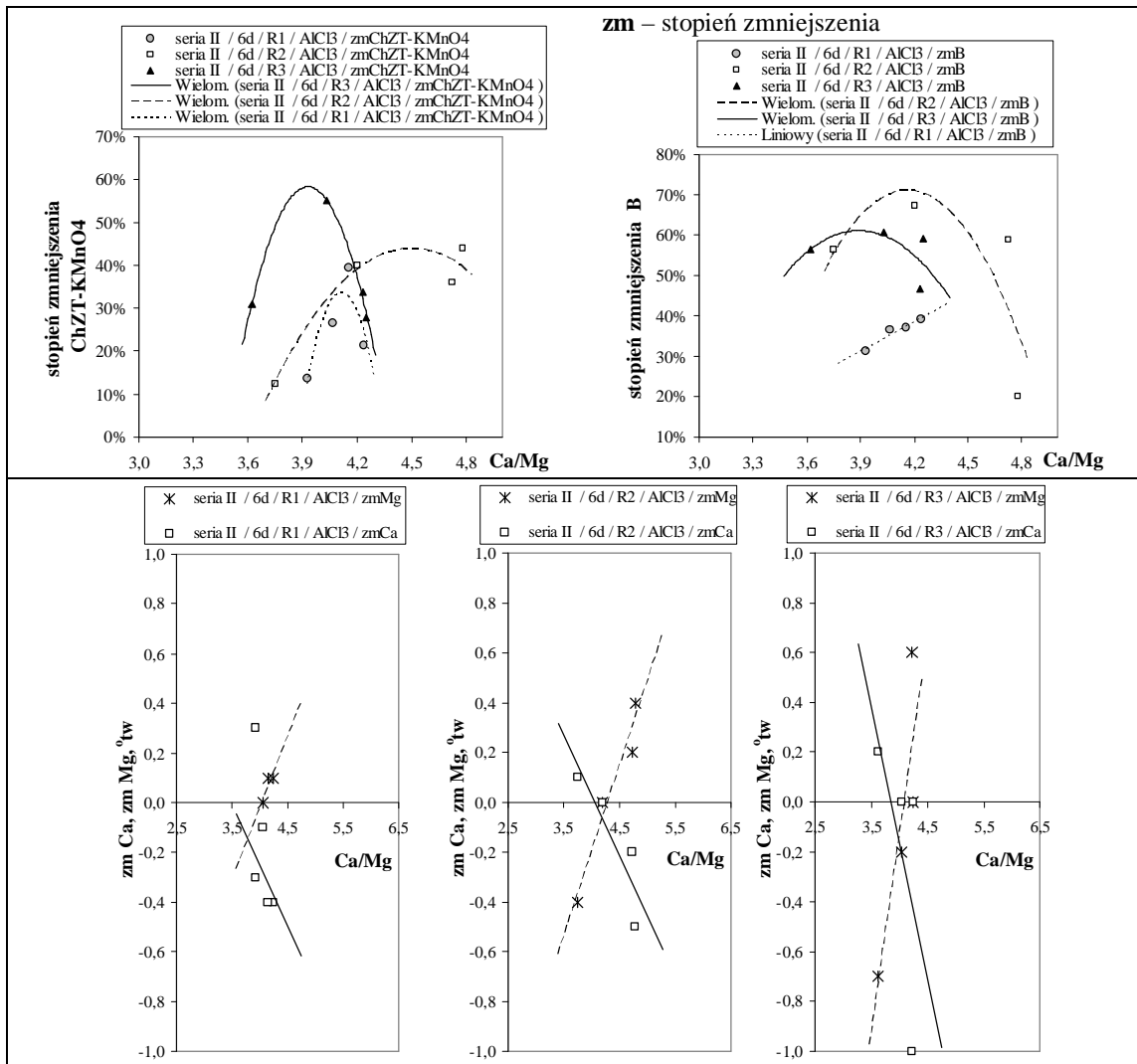
'1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji

zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Stopień zmniejszenia mętności był wyższy dla koagulantu glinowego dla wszystkich reaktorów o średnio 10% w stosunku do koagulantu żelazowego. Dla R1 (woda wodociągowa ze ściekami) stopień zmniejszenia mętności wynosił od ok. 50% do 70%, dla R2 (woda

wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) i R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) od 50% do ok. 90% – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.

Procesom koagulacji towarzyszyły zmiany stężenia wapnia i magnezu (o charakterze malejącym) – Rys. 5. C. ÷ Rys. 6. C., aneks, Rys. 2.1.1. C. ÷ Rys. 2.1.3. C., Rys. 2.3.2. E., F., Rys. 2.4.2. E., F., Rys. 2.5.2. C. ÷ Rys. 2.5.4. C., Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3. Ponieważ wartość Ca/Mg malała w kierunku równowagi wapniowo – magnezowej KHO, w wyniku koagulacji nastąpił ubytek kationów wapnia i przyrost kationów magnezu – Rys. 5. C. ÷ Rys. 6. C. Zmiany stężenia wapnia i magnezu dochodziły do 1,3 0tw.



Rys. 7.1. Stopień zmniejszenia utlenialności i intensywności barwy oraz zmiana stężenia wapnia i magnezu w wyniku koagulacji, w próbach pobieranych po 6 d napowietrzania – seria II, koagulacja AlCl₃

Punkt równowagi wapniowo – magnezowej KHO wyznaczono na podstawie przecięcia się krzywych zmian wapnia i magnezu, przykładowo dla serii II.5. – Rys. 5. C. ÷ Rys. 6. C. –

równowagowy stosunek molowy Ca/Mg wynosił odpowiednio dla R1 (woda wodociągowa ze ściekami): $\text{Ca/Mg}_{\text{równow.}} = 3,8$ (chlorek glinu), 1,4 (chlorek żelaza), dla R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) $\text{Ca/Mg}_{\text{równow.}} = 4,2$ (chlorek glinu), 3,7 (chlorek żelaza), dla R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) $\text{Ca/Mg}_{\text{równow.}} = 4,0$ (chlorek glinu), 3,5 (chlorek żelaza).

2.1.3. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji

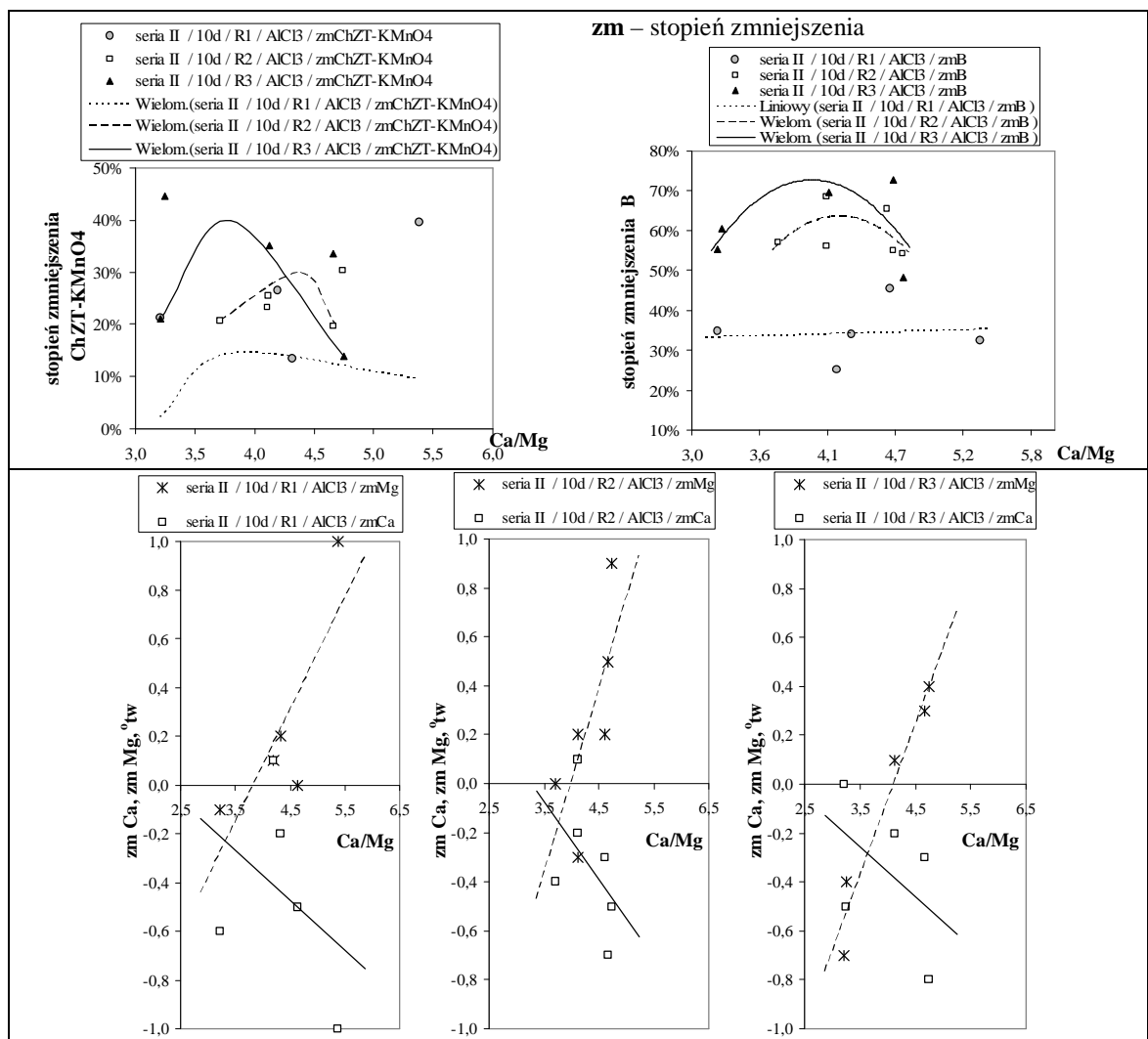
Oceny dokonano dla dwóch czasów napowietrzania – po 6 d i po 10 d. Stopień zmniejszenia utlenialności oraz intensywności barwy zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg, zarówno dla prób po 6 d jak i po 10 d, dla obu koagulantów – Rys. 7., Rys. 8.

W przypadku prób pobieranych z reaktora R1, a więc zawierających tylko zanieczyszczenia ściekowe, po 6 d napowietrzania, stopień zmniejszenia utlenialności zawierał się w przedziale 14% ÷ 40 % – koagulacja AlCl_3 lub 11% ÷ 26% – koagulacja FeCl_3 – Rys. 7., Rys. 8., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3. W wyniku koagulacji chlorkiem glinu uzyskano stopień zmniejszenia intensywności barwy 31% ÷ 39%, natomiast koagulacja chlorkiem żelaza (III) spowodowała podniesienie intensywności barwy w stosunku do wartości w próbach przed koagulacją – Rys. 7., Rys. 8., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.

W przypadku prób z reaktora R2, a więc zawierających zanieczyszczenia ściekowe oraz SH Aldrich, po 6 d napowietrzania, w wyniku koagulacji chlorkiem glinu lub chlorkiem żelaza uzyskano stopień zmniejszenia utlenialności w granicach 12% ÷ 44% oraz stopień zmniejszenia intensywności barwy 20% ÷ 67% – chlorek glinu, 7% ÷ 32% – chlorek żelaza (III) – Rys. 7., Rys. 8., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.

W przypadku prób z reaktora R3, tzn. zawierających zanieczyszczenia ściekowe oraz SH pochodzenia torfowego, po 6 d napowietrzania, stopień zmniejszenia utlenialności był podobny dla obu koagulantów i wynosił od 31% do 55%, natomiast stopień zmniejszenia intensywności barwy był dużo wyższy dla koagulantu glinowego (47% ÷ 61%) w stosunku do koagulantu żelazowego (26% ÷ 44%) – Rys. 7., Rys. 8., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.

Stopień zmniejszenia intensywności barwy w próbach pobieranych po 10 d napowietrzania był w wyższy w wyniku koagulacji chlorkiem glinu: dla R1 (woda wodociągowa ze ściekami) 25% ÷ 45%, dla R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) i R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) od ok. 50% do 70%, a w wyniku koagulacji chlorkiem żelaza (III) dla R1 0% ÷ 4%, dla R2 30% ÷ 39%, dla R3 37% ÷ 53% – Rys. 7., Rys. 8., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.



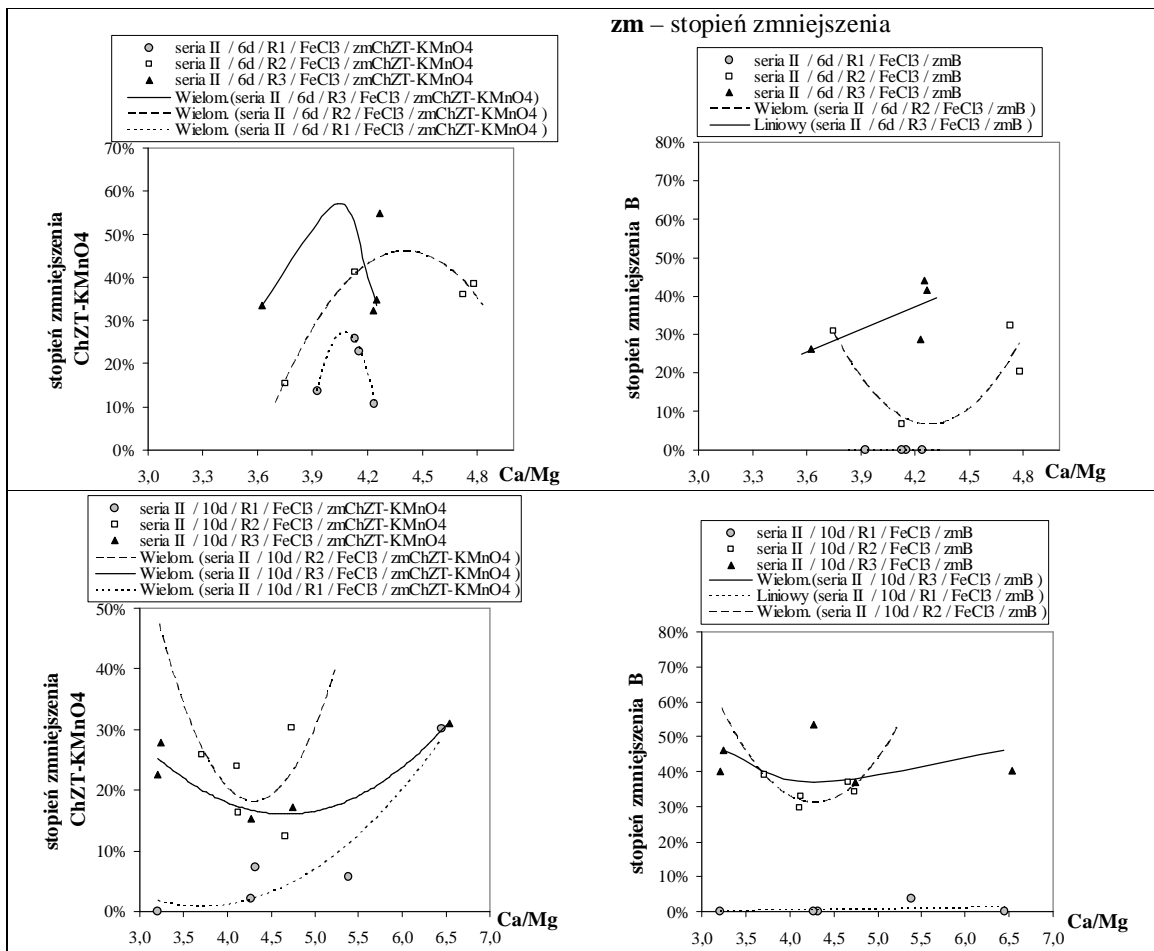
Rys. 7.2. Stopień zmniejszenia utlenialności i intensywności barwy oraz zmiana stężenia wapnia i magnezu w wyniku koagulacji, w próbach pobieranych po 10 d napowietrzania – seria II, koagulacja AlCl_3

2.2. Omówienie wyników badań

2.2.1. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu na skład wody

Stosunek molowy Ca/Mg miał wpływ na zawartość zanieczyszczeń organicznych (utlenialność, intensywność barwy, OWO) oraz na mętność w badanych próbach. Analiza zmian intensywności barwy i mętności wykazała, iż z reguły ich wartości korelowały ze sobą, najczęściej wzrastały wraz ze spadkiem wartości Ca/Mg – Rys. 5. A. ÷ Rys. 6. A. Zatem Ca/Mg wpływał również na stopień dyspersji zanieczyszczeń. Wartość wskaźnika E4/E6 korelowała z wartością Ca/Mg – Rys. 5. A. ÷ Rys. 6. A., co wskazuje na zmianę wielkości cząstek.

W napowietrzanych reaktorach przebieg procesów biochemicznego utleniania, w ciągu pierwszych 6 d, spowodował gwałtowny ubytek zanieczyszczeń – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3. W wyniku biokoagulacji nastąpiła zmiana głównie utlenialności, intensywności barwy, OWO oraz mętności – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3. Przykładowo zmiana dotycząca obniżenia intensywności barwy wynosiła 30% ÷ 70% – R1, od ok. 20 % do 50% – R2, R3, w stosunku do wartości początkowej. Następnie od 6 d skład wody ulegał zmianie wskutek przebiegających procesów w osadach dennych oraz w wodzie, np. nityfikacji – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.



Rys. 8. Stopień zmniejszenia utlenialności oraz intensywności barwy w wyniku koagulacji, w próbach pobieranych po 6 d lub 10 d napowietrzania – seria II, koagulacja FeCl₃

Procesy przebiegające w osadach dennych powodowały wtórne zanieczyszczenie wody, wskutek uwalniania zanieczyszczeń organicznych, w okresie od 10 do 14 d, czego wyrazem był wzrost intensywności barwy, utlenialności oraz OWO – Rys. 1., aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3., Rys. 2.2., Rys. 2.3.1., Rys. 2.4.1., Rys. 2.5.1. W wyniku przebiegających procesów biochemicznych, zarówno w wodzie jak i w osadach, następowały zmiany stężenia wapnia i magnezu. Z osadów uwalniane były kationy wapnia lub magnezu, co powodowało przyrost

stężenia wapnia – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3. – seria II.5., II.6. Równocześnie w roztworze, w wyniku wiązania kationów przez KHO, stwierdzono ubytek kationów magnezu – aneks, Tab. 2.1.3., seria II.5., II.6. Przemiany te spowodowały wahania stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 2. Natomiast w wyniku procesu nityfikacji następowało utlenianie azotu amonowego do azotynów i azotanów – do 14 d, co skutkowało zmianą utlenialności – aneks, Tab. 2.1.1. ÷ Tab. 2.1.3.

2.2.2. Wpływ procesów biochemicznych na chemizm i stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji chlorkiem glinu lub chlorkiem żelaza (III) był zbliżony, zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg, a tylko w niewielkim stopniu od składu prób.

Zależności stopnia zmniejszenia OWO lub utlenialności od wartości stosunku molowego Ca/Mg miały charakter rosnący lub malejący – Rys. 5. B. ÷ Rys. 6. B., aneks, Rys. 2.1.1. B. ÷ Rys. 2.1.3. B., Rys. 2.3.2. C., D., Rys. 2.4.2. C., D., Rys. 2.5.2. B. ÷ Rys. 2.5.4. B. Kierunek zmian stopnia zmniejszania utlenialności lub OWO nie pokrywał się z kierunkiem zmian Ca/Mg.

Stwierdzono, iż stopień zmniejszenia utlenialności lub OWO tylko w niewielkim stopniu zależał od rodzaju dodawanych substancji humusowych. Zmiany te nie korelowały również z kierunkiem zmian składu prób w funkcji Ca/Mg – Rys. 5. ÷ Rys. 6., aneks, Rys. 2.1.1. ÷ Rys. 2.1.3., Rys. 2.3.2., Rys. 2.4.2., Rys. 2.5.2. ÷ Rys. 2.5.4.

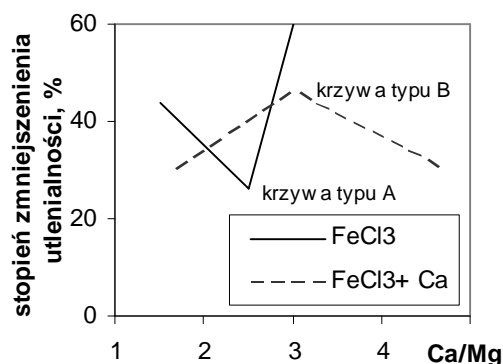
Procesy destabilizacji zanieczyszczeń następowały w wyniku reakcji produktów hydrolizy koagulantów za składnikami zanieczyszczeń, czego wyrazem była zmiana stężenia wapnia (ubytek) i magnezu (przyrost) – Rys. 5. ÷ Rys. 6., aneks, Rys. 2.1.1. ÷ Rys. 2.1.3., Rys. 2.3.2., Rys. 2.4.2., Rys. 2.5.2. ÷ Rys. 2.5.4. Był to jedyny, powtarzalny proces przebiegający w czasie koagulacji. Nie stwierdzono istnienia zależności zmian zasadowości od stosunku molowego Ca/Mg.

2.2.3. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji

Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych w próbach pobieranych po 6 i po 10 d napowietrzania zależał od stosunku molowego Ca/Mg oraz od składu prób. W przypadku stopnia zmniejszania intensywności barwy znaczenie miał również zastosowany koagulant.

Takie przedstawienie wyników – po określonym czasie napowietrzania odzwierciedla próby pobierane w danym przekroju rzeki, a prezentowane wcześniej – z biegiem rzeki.

Wprowadzając oznaczenia „krzywa typu A” oraz „krzywa typu B” – Rys. 9. (rysunek zamieszczony również w rozdziale II. 5.2.3. *Dawkowanie związków wapnia i magnezu w procesie koagulacji* – Rys. 44.) otrzymano krzywe B, a zatem z maksimum (koagulant glinowy i żelazowy), obrazujące zależność stopnia zmniejszenia utlenialności od stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 7., Rys. 8. Stopień zmniejszenia utlenialności dla prób pobieranych po 6 d napowietrzania był maksymalny dla punktu równowagi wapniowo – magnezowej KHO. Wartość równowagowego stosunku molowego Ca/Mg ustaliła się następująco: dla reaktora R3 zawierającego SH pochodzenia torfowego ok. 4,0 (stopień zmniejszenia utlenialności wynosił maksymalnie ok. 58%), dla reaktora R2 zawierającego kwasy huminowe Aldrich ok. 4,2 (maksymalny stopień zmniejszenia utlenialności wynosił 45%) a dla reaktora R1 (woda wodociągowa ze ściekami) ok. 4,0 (najniższy stopień usuwania zanieczyszczeń – ok. 30%) – Rys. 7., Rys. 8.



Rys. 9. Wpływ dawkowania soli wapnia na skuteczność koagulacji – oznaczenie krzywej typu A i typu B [70]

Stopień zmniejszenia intensywności barwy, w próbach pobieranych po 6 d napowietrzania opisano krzywymi z punktami maksymalnymi (krzywe typu B) lub minimalnymi (krzywe typu A) – ekstrema dla wartości Ca/Mg równowagowej KHO, lub jako zależności liniowe – Rys. 7., Rys. 8. Zależność stopnia zmniejszania intensywności barwy od Ca/Mg w przypadku prób z R1 (woda wodociągowa ze ściekami) miała charakter liniowy, rosnący, najwyższa wartość wynosiła ok. 40% – koagulant glinowy. W przypadku R2 (woda wodociągowa ze ściekami

i SH Aldrich) dla koagulantu glinowego otrzymano krzywą typu B (maksymalnie 61%), dla koagulantu żelazowego typu A (najwyższe wartości dla Ca/Mg różnych od Ca/Mg równowagowego – ok. 30%). Najwyższy stopień zmniejszenia intensywności barwy otrzymano dla prób z reaktora R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) – ok. 71% (AlCl_3 , wartość maksymalna w punkcie równowagi KHO) lub ok. 40% (FeCl_3 , zależność liniowa, rosnąca) – Rys. 7., Rys. 8.

W próbach pobieranych po 10 d napowietrzania uzyskano podobny przebieg zależności stopnia zmniejszania utlenialności (zmChZT-KMnO_4) od wartości stosunku molowego Ca/Mg (w odniesieniu do prób po 6 d napowietrzania) – krzywe typu B – Rys. 7., Rys. 8., przy czym maksymalny stopień usuwania zanieczyszczeń, podczas koagulacji chlorkiem glinu, był niższy i wynosił ok. 40% zmniejszenia utlenialności – próby z R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego), ok. 30% – próby z R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich), ok. 15% – próby z R1 (woda wodociągowa ze ściekami). W przypadku koagulacji chlorkiem żelaza (III) zależności $\text{zmChZT-KMnO}_4 = \text{zmChZT-KMnO}_4(\text{Ca/Mg})$ mają punkty minimalne – krzywe typu A (Rys. 9.), zatem najwyższy stopień zmniejszenia utlenialności otrzymano dla Ca/Mg różnych od równowagowych (odpowiednio wartości równowagowe Ca/Mg wynosiły dla R1 ok. 3,5, dla R2 4,3 i dla R3 ok. 4,0). Maksymalny stopień zmniejszenia utlenialności wynosił ok. 30% dla prób z R1, R2 i R3.

Po 10 d napowietrzania stopień zmniejszenia intensywności barwy był niższy w stosunku do wartości uzyskanych w próbach po 6 d lecz zależności miały zbliżony charakter – Rys. 7., Rys. 8. Maksymalny stopień zmniejszenia intensywności barwy wynosił dla R1 (woda wodociągowa ze ściekami) 30%, dla R2 (woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich) 64% (AlCl_3), 48% (FeCl_3), dla R3 (woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego) 72% (AlCl_3), 54% (FeCl_3).

3. BADANIA WPLYWU PRZEMIAN BIOCHEMICZNYCH, W KONTROLOWANYM PROCESIE TLENOWEGO ROZKLADU, NA WLAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ZANIECZYSZCZEŃ ORAZ NA WYNIK I CHEMIZM KOAGULACJI W WODACH ODRY I OŁAWY

Przedstawiono zestawienie wyników badań wpływu procesów biochemicznych na skład wód w czasie napowietrzania oraz na usuwanie zanieczyszczeń podczas koagulacji chlorkiem glinu lub chlorkiem żelaza (III). Ponadto omówiono wpływ stopnia biochemicznego rozkładu (po 6, 9, 13 i 15 d napowietrzania) na usuwanie zanieczyszczeń w procesie koagulacji.

W aneksie sporządzono zestawienie tabelaryczne oraz graficzne wyników badań – aneks, Tab. 3.1. ÷ Tab. 3.7., Rys. 3.1. – Rys. 3.6. Tą część badawczą nazwano serią III. Wykonano 4 testy badawcze: III.1. ÷ III.4.

Wykorzystane roztwory badawcze oznaczono następująco:

R1 – woda z Oławy,

R2 – woda z Oławy, zanieczyszczenia ściekowe,

R3 – woda z Odry,

R4 – woda z Odry, zanieczyszczenia ściekowe.

3.1. Badania prowadzone na próbach Odry lub Oławy

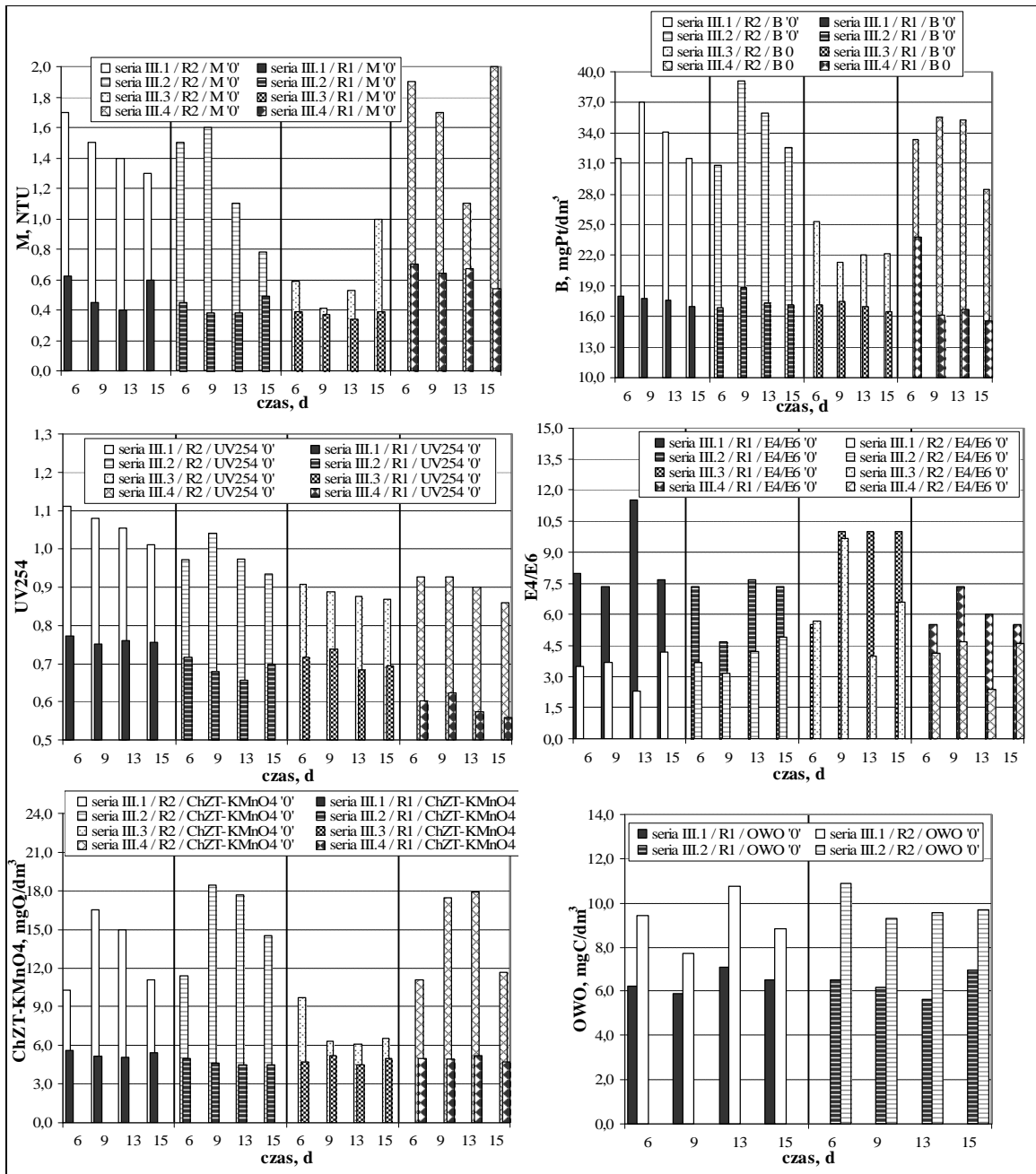
3.1.1. Wyniki badań

W opisie poniższych rezultatów badań brano pod uwagę wyniki uzyskane z badań prób wody z Oławy i Odry – odpowiednio z reaktorów R1 i R3.

3.1.1.1. Zmiany składu wody wskutek przebiegu procesów biochemicznego rozkładu

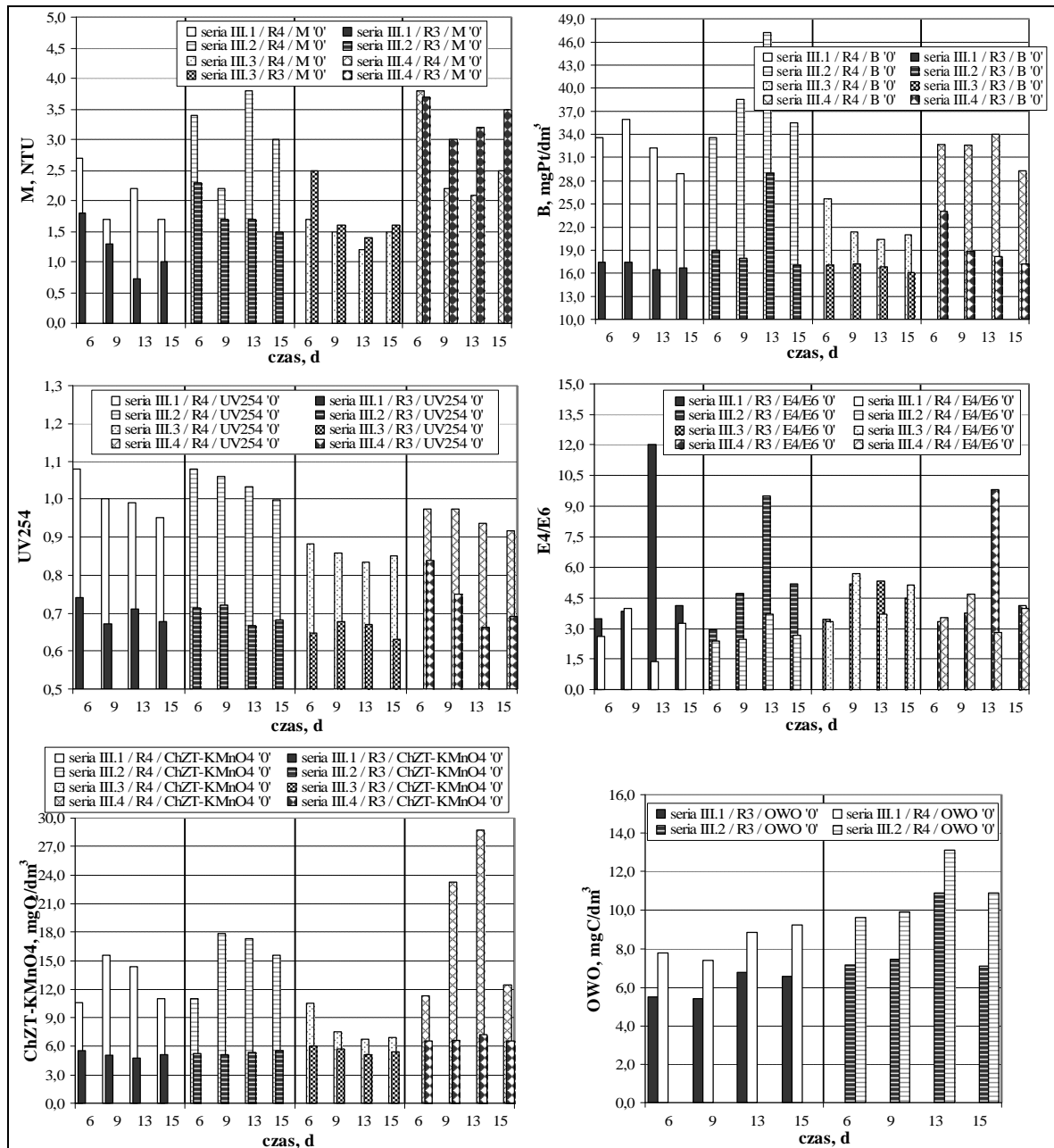
Skład fizykochemiczny prób z Odry i Oławy w wyniku przebiegu procesów biochemicznych oraz napowietrzania, podczas pierwszych 6 d napowietrzania, kiedy to następowała biokoagulacja, zmieniał się – Rys. 6., Rys. 11., aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3. Na uzyskane wyniki miały wpływ przemiany azotu, szczególnie proces nityfikacji, w wyniku czego powstawały azotyny i azotany. Z tego względu skład roztworów badawczych po 6 d napowietrzania traktowano jako wyjściowy – II.4. *Charakterystyka roztworów badawczych.*

W wyniku napowietrzania oraz przebiegających procesów biochemicznych nastąpiła destabilizacja zanieczyszczeń w pierwszych 6 d napowietrzania, czego wyrazem było obniżenie stopnia zanieczyszczenia wody, np. mętności od $1,7 \div 3,4$ NTU do $0,4 \div 0,7$ NTU dla Oławy, od $5,5 \div 7,3$ NTU do $1,8 \div 3,7$ NTU dla Odry – Rys. 6., Rys. 11., aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.1.3., ale także spadek intensywności barwy, absorbancji UV254 i utleniałości – Rys. 6., Rys. 11., aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3.



Rys. 10. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria III, Oława (reaktor R1) i Oława ze ściekami (reaktor R2)

Również od 6 d skład napowietrzanych prób wody Odry (R1) i Oławy (R3) w zasadzie się nie zmieniał – Rys. 10., Rys. 11. Stężenia końcowe nieznacznie różniły się od tych, jakie były w próbach wyjściowych, np. utlenialność wynosiła $4,5 \div 5,6 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ – Oława, $4,8 \div 7,2 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ – Odra – Rys. 10., Rys. 11., aneks Tab. 3.7.1, Tab. 3.7.3. Dotyczy to również pozostałych wskaźników: OWO, intensywności barwy, absorbancji UV254 i mętności – aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3, Tab. 3.7.5.

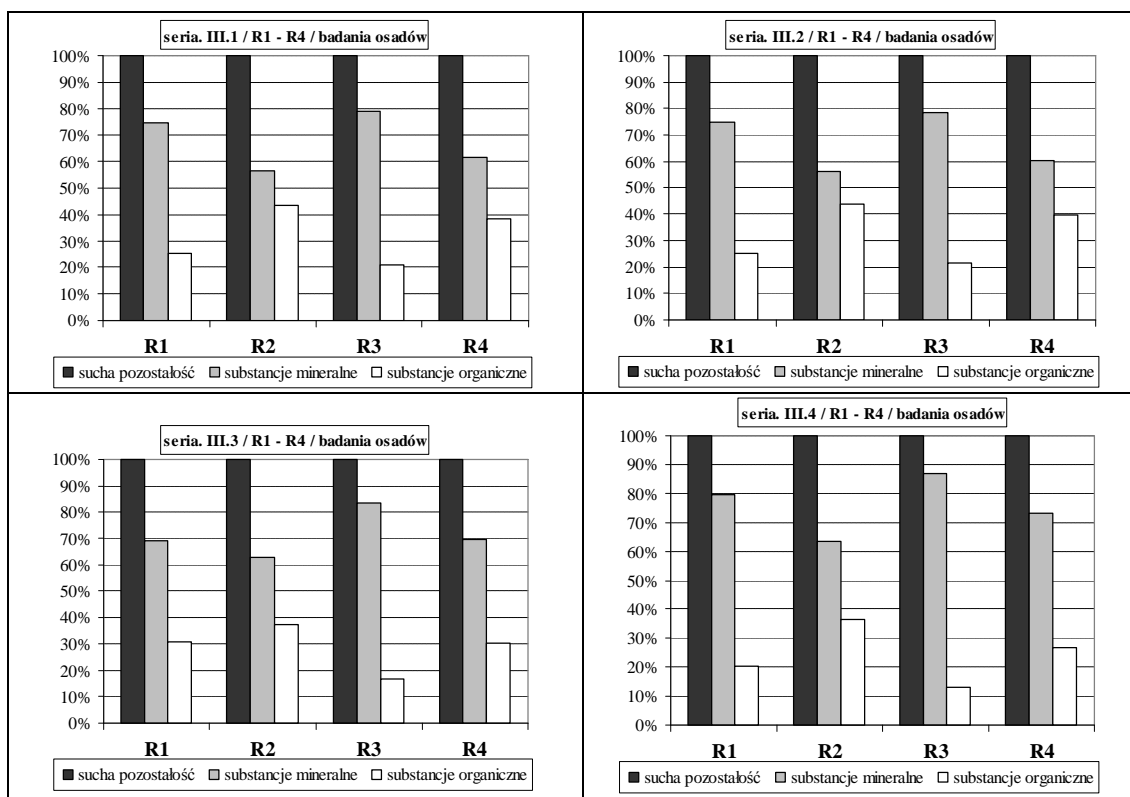


Rys. 11. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria III, Odra (reaktor R3) i Odry ze ściekami (reaktor R4)

Do 6 d napowietrzania wartość wskaźnika E4/E6 wzrastała od ok. 4 do 5 ÷ 8 (Oława), od 1 ÷ 2,7 do 2,9 ÷ 3,5 (Odra) – Rys. 10., Rys. 11., aneks Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3. Po 6 d wartość wskaźnika E4/E6 do 9 d wzrastała, a potem utrzymywała się na raczej stałym poziomie – Rys. 10., Rys. 11.

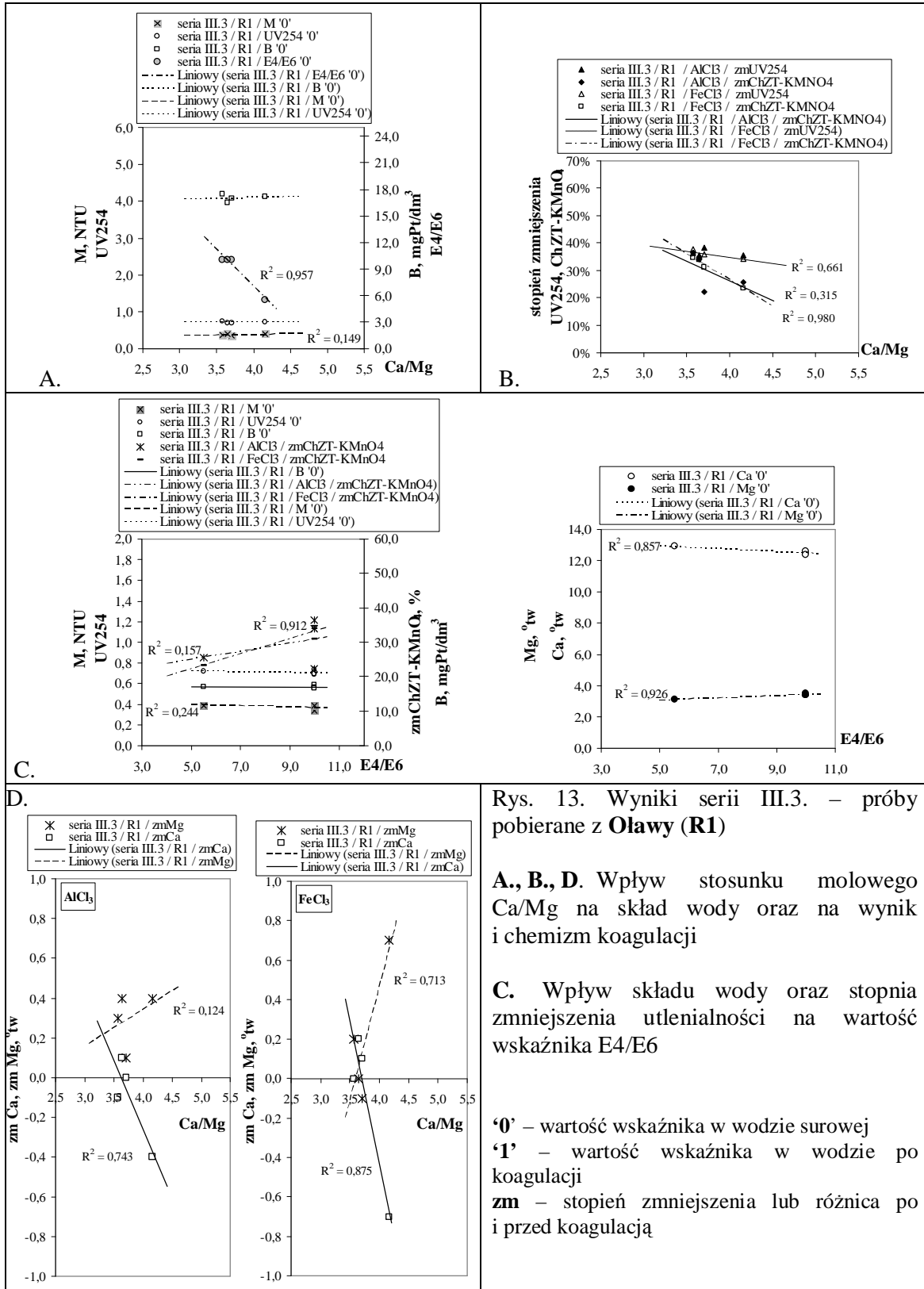
Zasadowość ($2,7 \div 3,2$ mval/dm³ – Oława, $2,2 \div 2,4$ mval/dm³ – Odra) oraz odczyn pH ($8,3 \div 8,6$ – Oława, $8,4 \div 8,7$ – Odra) wahały się do końca trwania testu badawczego w niewielkim stopniu – aneks Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3. Twardość ogólna zmieniała się o kilka dziesiątych stopni twardości – aneks Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3.

Obserwowany wzrost niektórych parametrów np. intensywności barwy, po 15 d był spowodowany przebiegającymi procesami, w wytworzonych na dnie reaktora, osadach. Wytrącone osady dennie z wód Oławy zawierały 20 ÷ 30 % zanieczyszczeń organicznych, z wód Odry 12 ÷ 22 % – Rys. 12. Z osadów do pobieranych prób uwalniały się głównie zdeponowane substancje humusowe.



Rys. 12. Wyniki badania osadów z reaktorów R1 ÷ R4, po zakończeniu poszczególnych testów badawczych w serii III

3.1.1.2. Usuwanie zanieczyszczeń w wyniku koagulacji



Rys. 13. Wyniki serii III.3. – próby pobierane z Olawy (R1)

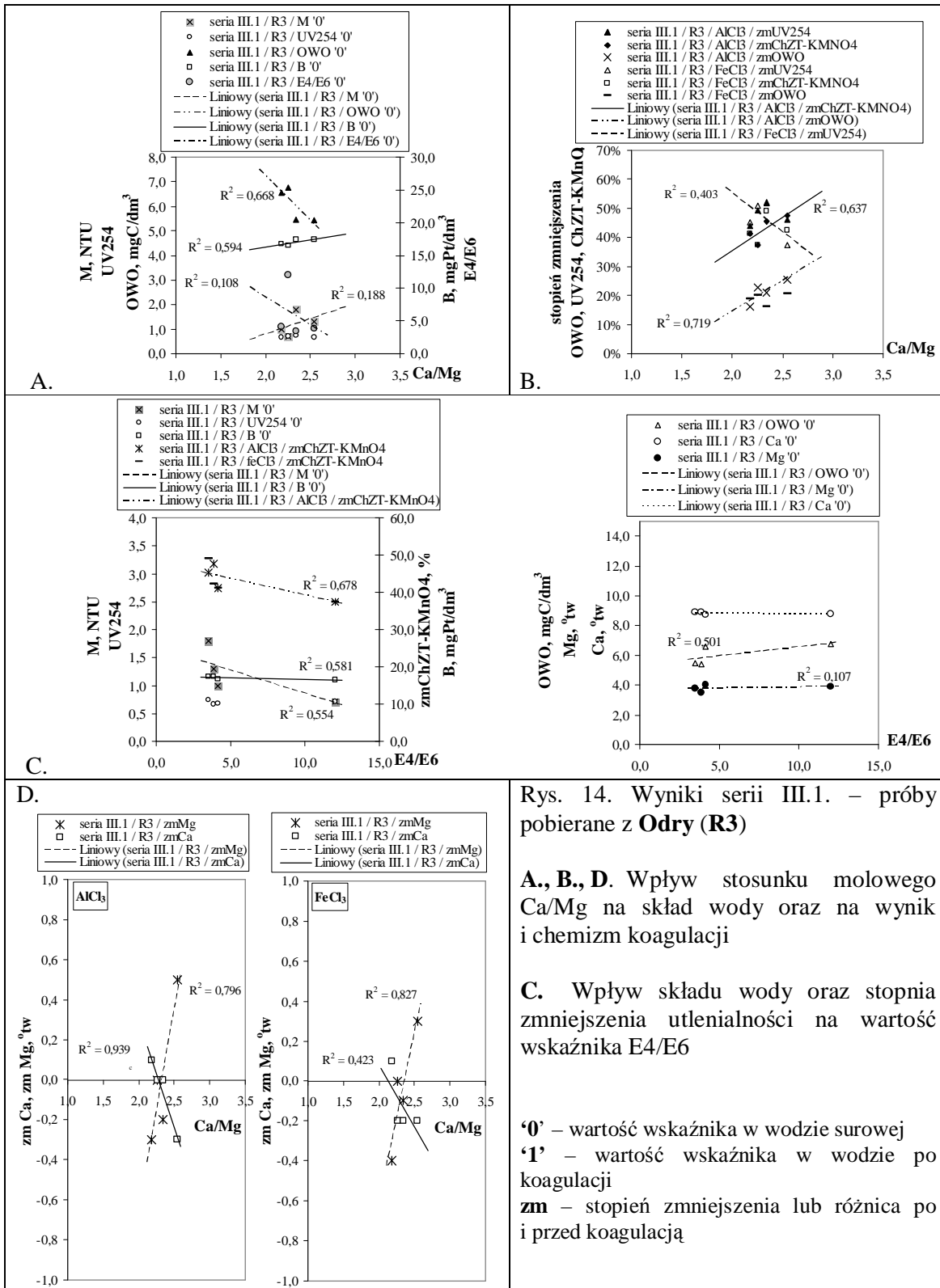
A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz na wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Stopień zmniejszenia utlenialności (zmChZT-KMnO₄) oraz OWO (zmOWO) był podobny dla obu koagulantów (chlorku glinu i chlorku żelaza (III)), zależał od wartości stosunku molowego

Ca/Mg i wynosił odpowiednio $zmChZT-KMnO_4 = 30\% \div 43\%$ dla Oławy (R1), $40\% \div 47\%$ dla Odry (R3), $zmOWO = 10\% \div 30\%$ dla Oławy, $15\% \div 60\%$ dla Odry – aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3., Tab. 3.7.5.



Rys. 14. Wyniki serii III.1. – próby pobierane z **Odry (R3)**

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz na wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
'1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji

zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

W przypadku wód Oławy (seria III.3) maksymalny stopień zmniejszenia utlenialności uzyskano dla punktu równowagi wapniowo – magnezowej KHO, który został osiągnięty dla Ca/Mg ok. 3,5 – Rys. 13. D. Wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg stopień usuwania zanieczyszczeń malał – Rys. 13. B. W przypadku Odry (seria III.1.), w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO, który został osiągnięty dla Ca/Mg ok. 2,4 uzyskano najmniejszy stopień usuwania zanieczyszczeń – Rys. 14. D. Zależność stopnia zmniejszenia utlenialności oraz OWO (koagulant glinowy) od stosunku molowego Ca/Mg miała charakter malejący – Rys. 14. B.

Stopień zmniejszania intensywności barwy wynosił ok. 50% – aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3. Stopień zmniejszania mętności zmieniał się i wynosił dla koagulantu glinowego od 13% do 55% – Oława, od ok. 70% – Odra, dla koagulantu żelazowego maksymalnie 32% – Oława, od 55% do 71% – Odra – aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3.

Tab. 2. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 13., Rys. 14.

zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 13. A (seria III.3., R1)		Rys. 14. A (seria III.1., R3)	
$M = 0,034 \text{ Ca/Mg} + 0,243$	0,149	$M = 1,27 \text{ Ca/Mg} - 1,75$	0,188
$E4/E6 = -8,29 \text{ Ca/Mg} + 40,1$	0,957	$B = 2,19 \text{ Ca/Mg} + 11,9$	0,594
$\text{ChZT-KMnO}_4 = -0,586 \text{ Ca/Mg} + 7,06$	0,251	$E4/E6 = -8,50 \text{ Ca/Mg} + 25,7$	0,108
Rys. 13. B (seria III.3., R1)		$\text{OWO} = -3,64 \text{ Ca/Mg} + 14,5$	0,668
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = -0,143 \text{ Ca/Mg} + 0,837$	0,315	Rys. 14. B (seria III.1., R3)	
$\text{zmUV254} = -0,043 \text{ Ca/Mg} + 0,521$	0,661	$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,229 \text{ Ca/Mg} - 0,103$	0,637
Rys. 13. C (seria III.3., R1)		$\text{zmOWO} = 0,210 \text{ Ca/Mg} - 0,276$	0,719
$M = -0,005 \text{ E4/E6} + 0,419$	0,244	$\text{zmUV254} = -0,268 \text{ Ca/Mg} + 1,09$	0,403
$\text{Ca} = -0,089 \text{ E4/E6} + 13,4$	0,857	Rys. 14. C (seria III.1., R3)	
$\text{Mg} = 0,074 \text{ E4/E6} + 2,69$	0,926	$M = 2,92 \text{ E4/E6}^{-0,578}$	0,731
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,012 \text{ E4/E6} + 0,189$	0,157	$B = -0,084 \text{ E4/E6} + 17,50$	0,581
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,022 \text{ E4/E6} + 0,114$	0,912	$\text{OWO} = 0,122 \text{ E4/E6} + 5,33$	0,501
Rys. 13. D (seria III.3., R1)		$\text{Mg} = 0,017 \text{ E4/E6} + 3,70$	0,107
$\text{zmCa} = -0,701 \text{ Ca/Mg} + 2,54$	0,743	$\text{zmChZT-KMnO}_4 = -0,009 \text{ E4/E6} + 0,483$	0,678
$\text{zmMg} = 0,187 \text{ Ca/Mg} - 0,406$	0,124	Rys. 14. D (seria III.1., R3)	
$\text{zmCa} = -1,44 \text{ Ca/Mg} + 5,32$	0,875	$\text{zmCa} = -1,06 \text{ Ca/Mg} + 2,42$	0,939
$\text{zmMg} = 1,131 \text{ Ca/Mg} - 4,07$	0,713	$\text{zmMg} = 2,01 \text{ Ca/Mg} - 4,68$	0,796
		$\text{zmCa} = -0,617 \text{ Ca/Mg} + 1,31$	0,423
		$\text{zmMg} = 1,66 \text{ Ca/Mg} - 3,92$	0,827

Stopień zmniejszenia absorbancji UV254 zależał od wartości Ca/Mg. Najczęściej zależności $\text{zmUV254} = \text{zmUV254}(\text{Ca/Mg})$ miały charakter malejący – Rys. 13., Rys. 14., aneks, Rys. 5., Rys. 6. Stopień zmniejszenia UV254 wynosił podobnie dla obu koagulantów ok. 40% ÷ 50% – aneks, Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3.

Procesom koagulacji towarzyszyły zmiany stężenia wapnia i magnezu, dochodzące do 0,7 °tw – Oława, 0,5 °tw – Odra – Rys. 13. D., Rys. 14. D. Zmianę stężenia Ca i Mg obserwowano głównie dla wartości Ca/Mg większych od równowagowego – Oława, dla mniejszych oraz większych od równowagowego – Odra – Rys. 13. D., Rys. 14. D.

3.1.2. Omówienie wyników badań

3.1.2.1. Wpływ napowietrzania wody i procesów biochemicznego rozkładu na skład wody

Skład wody od 6 d napowietrzania zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg jaki ustalił się w wyniku napowietrzania oraz przebiegających procesów biochemicznych. Zmiany w składzie wód związane były z prowadzonym napowietrzaniem. Zachodzące procesy biochemiczne oraz fizykochemiczne prowadziły do uwalniania lub wiązania kationów wapnia i magnezu przez osady denne – aneks Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3.

W większości serii przeprowadzonych na wodach Oławy otrzymano zależności intensywności barwy, mętności, utlenialności, OWO oraz E4/E6 i UV254, w funkcji Ca/Mg, które korelowały ze sobą – albo jednocześnie wzrastają wraz ze wzrostem wartości Ca/Mg (seria III.1. i seria III.2.) lub maleją (seria III.3. i seria III.4.) – Rys. 13. A., aneks Rys. 3.1.1. ÷ Rys. 3.1.3. Uzyskane współczynniki determinacji korelacji liniowej, dla wskaźników zanieczyszczenia w zależności od stosunku molowego Ca/Mg – R^2 nie są wysokie ze względu na małą liczbę punktów (3 lub 4) oraz małą zmienność mierzonych wartości – aneks Tab. 3.7.1., Tab. 3.7.3., Tab. 3.7.5. i wahają się od 0,149 do 0,957 – Tab. 2., aneks Tab. 3.1.

W przypadku wód Odry wskaźniki zanieczyszczenia organicznego (utlenialność, intensywność barwy, OWO) oraz mętność i E4/E6 zależały od stosunku molowego Ca/Mg – najczęściej wraz ze wzrostem Ca/Mg ich wartość rosła, aż do punktu równowagi wapniowo – magnezowej KHO – Rys. 14. A, aneks Rys. 3.3.1. ÷ Rys. 3.3.3. Uzyskane współczynniki determinacji R^2 zmieniają się podobnie jak w przypadku wód Oławy: 0,108 ÷ 0,973 – Tab. 2., aneks Tab. 3.3.

Dodatkowo, jednoczesne istnienie zależności intensywności barwy i mętności oraz E4/E6 od stosunku molowego Ca/Mg, wskazuje na jego wpływ na stopień dyspersji zanieczyszczeń, a tym samym na wielkość cząsteczek.

Stwierdzono, iż skład wody, w przypadku zarówno Odry jak i Oławy, a więc – zanieczyszczeń organicznych (OWO, utlenialność, intensywność barwy), mętności, stężenia wapnia i magnezu wpływa na wartość wskaźnika E4/E6 – Rys. 13., Rys. 14., aneks Rys. 3.1.1. ÷ Rys. 3.1.3., Rys. 3.3.1. ÷ Rys. 3.1.3. Sporządzone zależności to funkcje $f(E4/E6)$, a otrzymane współczynniki

determinacji wahają się w szerokich granicach: dla Oławy od 0,103 do 0,911 – Tab. 2., aneks Tab. 3.1., dla Odry od 0,102 do 0,971 – Tab. 2., aneks Tab. 3.3.

3.1.2.2. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu i napowietrzania wody na chemizm oraz stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

Jak już wspomniano stopień usuwania zanieczyszczeń, w wyniku koagulacji AlCl_3 lub FeCl_3 , zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg zarówno w przypadku Oławy – Rys. 13. B., aneks Rys. 3.1.1. ÷ Rys. 3.1.3., jak i Odry – Rys. 14. B., aneks Rys. 3.3.1. ÷ Rys. 3.3.3.

W przypadku Oławy stopień zmniejszenia utlenialności malał wraz ze wzrostem Ca/Mg – Rys. 13. B, aneks. Rys. 3.1.2. B., Rys. 3.1.3. B. Podobnie zależności zmiany absorbancji UV254 w funkcji Ca/Mg miały najczęściej charakter malejący – Rys. 13., aneks Rys. 3.1.1., Rys. 3.1.2. Uzyskane współczynniki determinacji R^2 , dla zależności zmniejszania zanieczyszczeń organicznych od Ca/Mg, zawierają się w przedziale od 0,102 do 0,980 – Tab. 2., aneks, Tab. 3.1. Stwierdzono, iż zależności stopnia zmniejszania utlenialności (zmChZT – KMnO_4) i UV254 (zmUV254) korelowały ze sobą – Rys. 13. Zależność $\text{zmOWO} = \text{zmOWO}(\text{Ca/Mg})$ miała najczęściej charakter rosnący – aneks, Rys. 3.1.1. B., Rys. 3.1.2. B. Stopień zmniejszenia utlenialności wpływał na wartość E4/E6 – Rys. 13. C., aneks Rys. 3.1.1. ÷ Rys. 3.1.3. C., współczynniki korelacji R^2 uzyskanych zależności $f(\text{E4/E6})$ zawierają się w przedziale 0,157 ÷ 0,950 – Tab. 2., aneks, Tab. 3.1.

W przypadku wód Odry stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych (zmniejszenia utlenialności) wzrastał ze wzrostem Ca/Mg, natomiast zależności $\text{zmUV254} = \text{zmUV254}(\text{Ca/Mg})$ miały charakter malejący – Rys. 14. B., aneks, Rys. 3.3.1. ÷ Rys. 3.3.3. B., a współczynniki R^2 wynoszą 0,128 ÷ 0,901 – Tab. 2., aneks, Tab. 3.3. Stopień usuwania zanieczyszczeń (zmChZT – KMnO_4) wpływał na wartość E4/E6 – Rys 10., aneks, Rys. 3.3.1. C., Rys. 3.3.3. C. Współczynniki determinacji R^2 uzyskanych zależności $f(\text{E4/E6})$ wahają się od 0,291 do 0,919 – Tab. 2., aneks, Tab. 3.3.

3.2. Badania prowadzone na próbach Odry lub Oławy ze ściekami

3.2.1. Wyniki badań

W opisie poniższych rezultatów badań brano pod uwagę wyniki uzyskane z badań prób z reaktorów R2 (Oława ze ściekami) i R4 (Odra ze ściekami).

3.2.1.1. Zmiany składu wody wskutek przebiegu procesów biochemicznego rozkładu

Skład prób zmieniał się w wyniku przebiegających procesów biochemicznego rozkładu – Rys. 10., Rys. 11. Gwałtowne zmiany obserwowano podczas pierwszych 6 d napowietrzania, kiedy to następowała biokoagulacja – Rys. 10., Rys. 11., aneks, Tab. 3.7.2., Tab. 3.7.4. Z tego względu skład wód po 6 d napowietrzania traktowano jako skład wyjściowy roztworów badawczych – II.4. *Charakterystyka roztworów badawczych*. Na uzyskane wyniki miały wpływ przemiany azotu, szczególnie proces nitryfikacji, w wyniku czego następował ubytek azotu amonowego a powstawały azotyny i azotany.

W wyniku biokoagulacji skład wód się zmienił. Pomiędzy 1 d i 6 d obserwowano zmianę intensywności barwy (spadek od ok. 30% do 70% – Oława, Odra), absorbancji UV254 (spadek od 30% do 50% – Oława, Odra), mętności (spadek ok. 80% – Oława, Odra), utlenialności (spadek do 30% – Oława, Odra) – Rys. 10., Rys. 11., aneks, Tab. 3.7.2., Tab. 3.7.4.

Odczyn pH utrzymywał się w reaktorze R2 (Odra) na poziomie $7,8 \div 8,8$, w reaktorze R4 (Oława) na poziomie $8,3 \div 8,7$ – aneks, Tab. 3.7.2., Tab. 3.7.4. Zasadowość, w przypadku prób Oławy, w wyniku nitryfikacji, do 6 d spadała od $4,9 \text{ mval/dm}^3$ do $4,3 \text{ mval/dm}^3$ (seria III.1.), od $3,3 \text{ mval/dm}^3$ do $2,8 \text{ mval/dm}^3$ (III.3.), a po 6 d obserwowano dalszy spadek np. od $4,3 \text{ mval/dm}^3$ do $3,2 \text{ mval/dm}^3$ (III.1.) – aneks, Tab. 3.7.2. Podobnie w przypadku prób Odry obserwowano zmiany zasadowości o ok. 1 mval/dm^3 , przy początkowej wartości ok. $4,0 \text{ mval/dm}^3$ – aneks, Tab. 3.7.4.

Skład prób po 6 d zmieniał się następująco – Rys. 10., Rys. 11., aneks, Tab. 3.7.2., Tab. 3.7.4.:

- mętność – zmieniała się w niewielkim zakresie,
- intensywność barwy – wzrost pomiędzy 9 d i 13 d, a następnie spadek,
- OWO i utlenialność – obserwowano początkowo wzrost a następnie spadek wartości po 13 d, co wynikało z przebiegającej nitryfikacji,
- absorbancja UV254 – wartości nieznacznie malały,
- E4/E6 – wartości rosły po 9 d, a następnie malały.

3.2.1.2. *Usuwanie zanieczyszczeń w wyniku koagulacji*

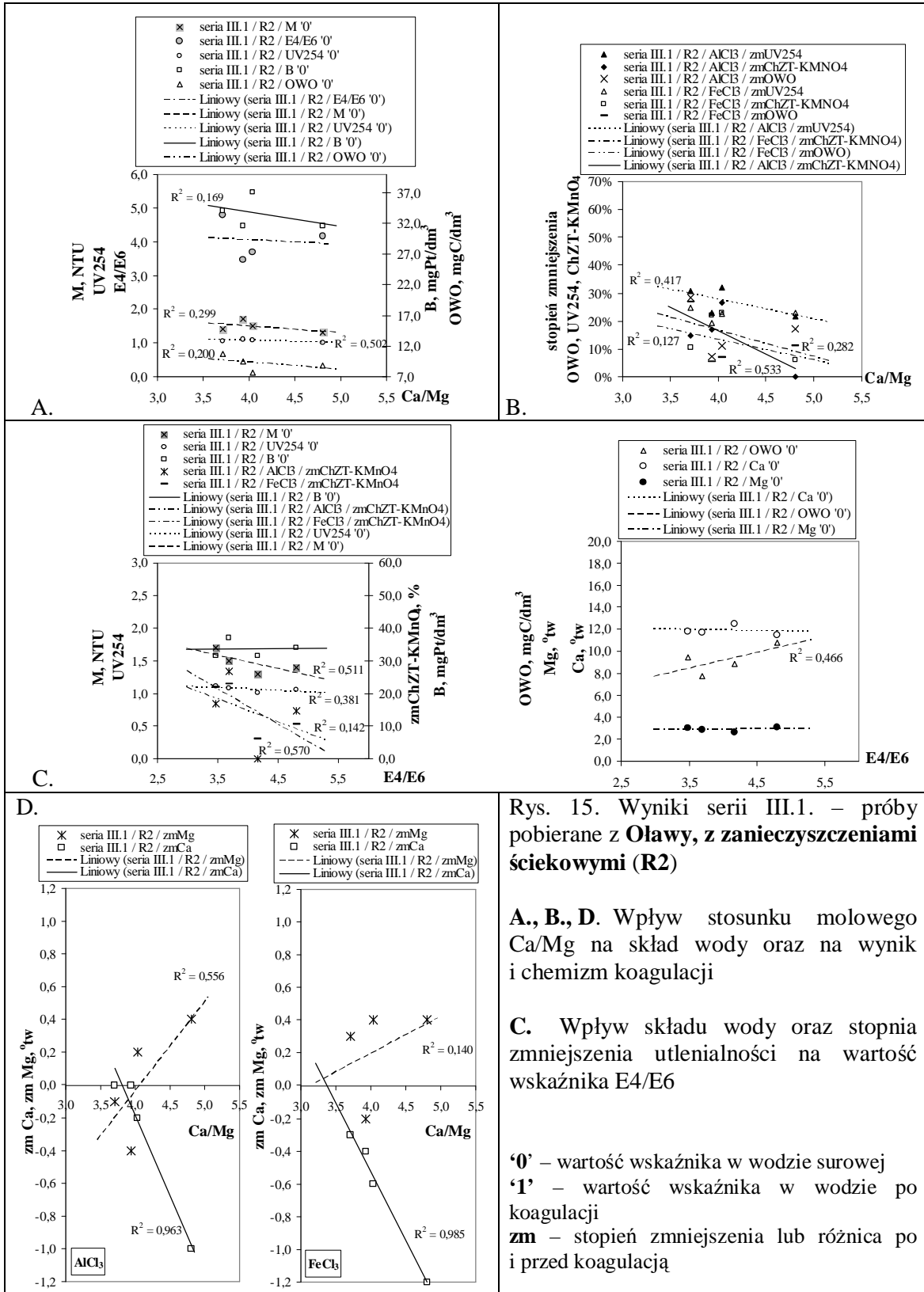
Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych – utlenialności (zmChZT-KMnO₄), OWO (zmOWO), UV254 (zmUV254) zależał od stosunku molowego Ca/Mg i był podobny dla obu koagulantów – Rys. 11. B., Rys. 16. B., aneks, Rys. 3.2.1. ÷ Rys. 3.2.3., Rys. 3.4.1. ÷ Rys. 3.4.3. B. Wartości maksymalne uzyskano dla punktu równowagi wapniowo – magnezowej KHO, którego argument dla Oławy (R2) wynosił Ca/Mg = ok. 3 ÷ 4 (seria III.1.), a dla Odry (R4) Ca/Mg = 2 ÷ 2,5 (seria III.2.) – Rys. 11. B., Rys. 16. B. Stopień zmniejszenia w punkcie maksymalnym wynosił odpowiednio dla Oławy zmUV254 ok. 30%, zmChZT-KMnO₄ ok. 23%, zmOWO ok. 18%, dla Odry zmUV254 ok. 45%, zmChZT-KMnO₄ ok. 35%, zmOWO ok. 50% – Rys. 11. B., Rys. 16. B.

Tab. 3. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 15., Rys. 16.

zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 15. A (seria III.1., R2)		Rys. 16. A (seria III.2., R4)	
$M = -0,196 \text{ Ca/Mg} + 2,28$	0,299	$M = -6,57 \text{ Ca/Mg} + 23,4$	0,987
$UV254 = -0,063 \text{ Ca/Mg} + 1,32$	0,502	$UV254 = 0,135 \text{ Ca/Mg} + 0,640$	0,735
$B = -2,28 \text{ Ca/Mg} + 42,9$	0,169	$OWO = -2,27 \text{ Ca/Mg} + 17,7$	0,106
$OWO = -1,18 \text{ Ca/Mg} + 14,0$	0,200	Rys. 16. B (seria III.2., R4)	
Rys. 15. B (seria III.1., R2)		$zmChZT-KMnO_4 = -0,168 \text{ Ca/Mg} + 0,693$	0,359
$zmUV254 = -0,071 \text{ Ca/Mg} + 0,560$	0,417	$zmOWO = -0,269 \text{ Ca/Mg} + 1,15$	0,188
$zmChZT-KMnO_4 = -0,168 \text{ Ca/Mg} + 0,840$	0,533	$zmUV254 = -0,217 \text{ Ca/Mg} + 0,925$	0,801
$zmChZT-KMnO_4 = -0,094 \text{ Ca/Mg} + 0,540$	0,282	$zmChZT-KMnO_4 = -0,220 \text{ Ca/Mg} + 0,830$	0,437
$zmOWO = -0,073 \text{ Ca/Mg} + 0,427$	0,127	$zmOWO = -0,327 \text{ Ca/Mg} + 1,20$	0,155
Rys. 15. C (seria III.1., R2)		Rys. 16. C (seria III.2., R4)	
$M = -0,207 \text{ E4/E6} + 2,31$	0,511	$M = 0,728 \text{ E4/E6} + 1,06$	0,427
$UV = -0,044 \text{ E4/E6} + 1,24$	0,381	$UV254 = -0,022 \text{ E4/E6} + 1,11$	0,145
$zmChZT-KMnO_4 = -0,070 \text{ E4/E6} + 0,429$	0,142	$B = 9,08 \text{ E4/E6} + 13,3$	0,863
$zmChZT-KMnO_4 = -0,108 \text{ E4/E6} + 0,590$	0,570	$OWO = 2,57 \text{ E4/E6} + 3,69$	0,982
Rys. 15. D (seria III.1., R2)		$Ca = -0,154 \text{ E4/E6} + 10,6$	0,182
$zmCa = -0,979 \text{ Mg/Ca} + 3,73$	0,963	Rys. 16. D (seria III.2., R4)	
$zmMg = 0,547 \text{ Ca/Mg} - 2,23$	0,556	$zmCa = -0,860 \text{ Ca/Mg} + 1,94$	0,555
$zmCa = -0,838 \text{ Ca/Mg} + 2,83$	0,985	$zmMg = 0,703 \text{ Ca/Mg} - 1,62$	0,881
$zmMg = 0,225 \text{ Ca/Mg} - 0,703$	0,140		

Poszczególne zależności stopnia zmniejszania utlenialności, OWO lub UV254 od Ca/Mg w większości przypadków miały charakter malejący (wartości maksymalne uzyskano dla punktu równowagi wapniowo – magnezowej KHO) lub zostały przedstawione jako krzywa z maksimum w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej, oznaczoną jako zależność typu B (Rys. 9.) – Rys. 11. B., Rys. 16. B., aneks, Rys. 3.2.1. ÷ Rys. 3.2.3., Rys. 3.4.1. ÷ Rys. 3.4.3. B.

Stopień zmniejszania mętności wynosił odpowiednio dla koagulantu glinowego od 48% do 70%, dla koagulantu żelazowego od 24% do 60% – Oława, dla koagulantu glinowego od 69% do 78% dla koagulantu żelazowego od 57% do 65% – Odra – aneks, Tab. 3.7.2., Tab. 3.7.4.

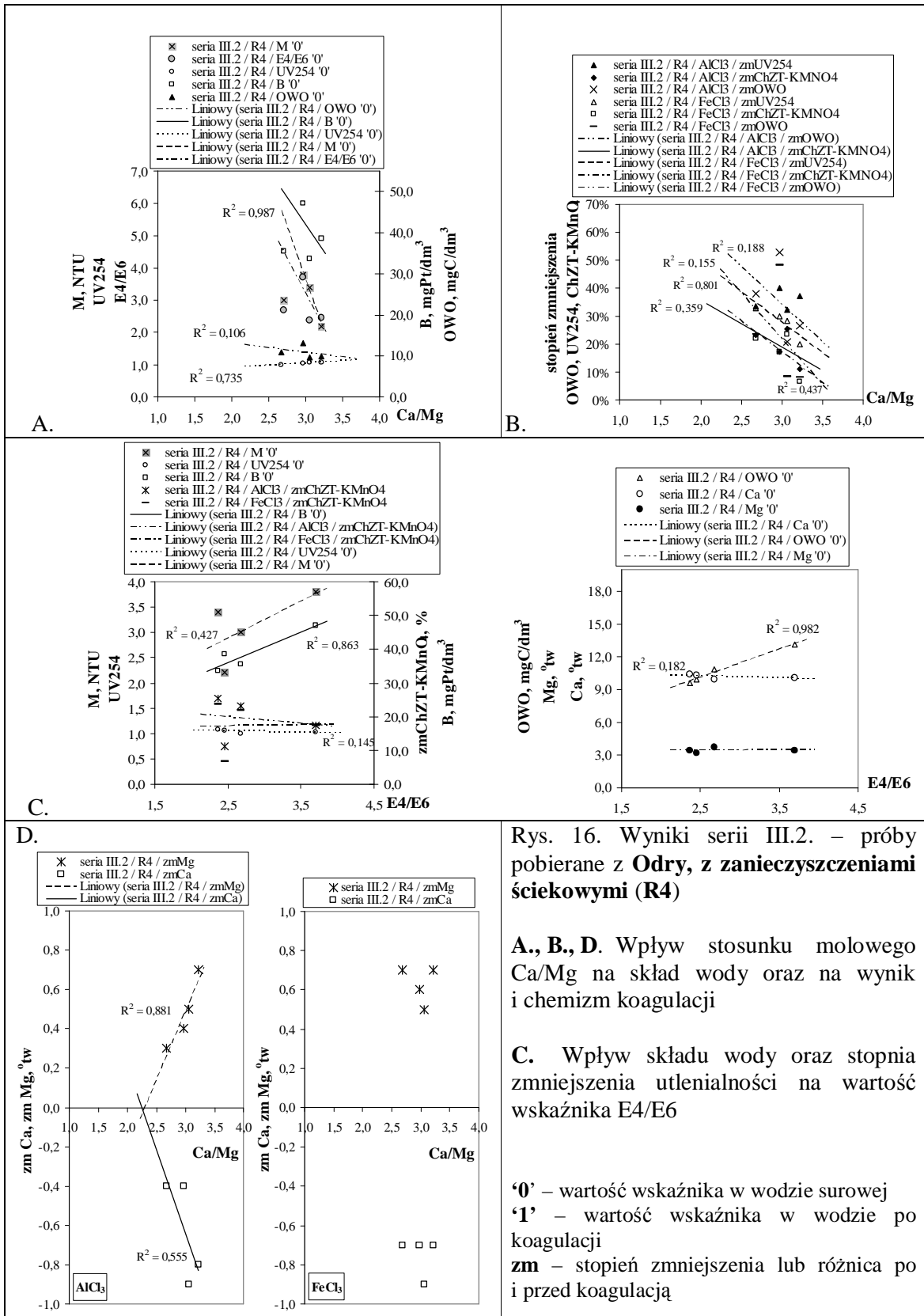


Rys. 15. Wyniki serii III.1. – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz na wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 16. Wyniki serii III.2. – próby pobierane z Odry, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz na wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Stopień zmniejszania intensywności barwy wynosił dla koagulantu glinowego od 31% do 43%, dla koagulantu żelazowego od 21% do 43% – Oława, dla koagulantu glinowego od 30% do 54%, dla koagulantu żelazowego od 16% do 49% – Odra – aneks, Tab. 3.7.2., Tab. 3.7.4.

Procesom koagulacji towarzyszyły zmiany stężenia wapnia i magnezu. W przypadku Oławy dochodziły do 1,0 °tw, w przypadku Odry do 0,9 °tw – aneks, Tab. 3.7.2., Tab. 3.7.4.

3.2.2. Omówienie wyników badań

3.2.2.1. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu na skład wody

Zawartość zanieczyszczeń organicznych (wyrażonych za pomocą OWO, intensywności barwy, absorbancji UV254), mętność, wartość E4/E6 dla prób z Oławy (reaktor R2) i Odry (reaktor R4) zależała od stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 11. A., Rys. 16. A., aneks, Rys. 3.2.1. ÷ Rys. 3.2.3., Rys. 3.4.1. ÷ Rys. 3.4.3. A. Stężenie zanieczyszczeń rosło lub malało wraz ze wzrostem Ca/Mg osiągając wartość maksymalną lub minimalną w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO. Zmiany w składzie wody, w tym wartości Ca/Mg, spowodowane były biokoagulacją oraz procesami biochemicznymi przebiegającymi w wodzie oraz w osadach dennych.

W większości przypadków zależności mętności, intensywności barwy, E4/E6, absorbancji UV254 oraz OWO w funkcji Ca/Mg miały podobny charakter. Przykładowo w serii III.1 (Oława) były to zależności liniowe, o charakterze malejącym – Rys. 11. A. Istnienie równocześnie zależności intensywności barwy i mętności oraz E4/E6 od wartości stosunku molowego Ca/Mg wskazują na wpływ Ca/Mg na stopień dyspersji zanieczyszczeń, a tym samym na ilość i wielkość cząsteczek w próbach. Wartości uzyskanych współczynników determinacji R^2 dla zależności poszczególnych wskaźników w funkcji Ca/Mg, zawierają się w szerokich granicach dla Oławy (R2) od 0,104 do 0,909, dla Odry (R4) od 0,106 do 0,873 – Tab. 3., aneks, Tab. 3.2., Tab. 3.4., ze względu na niewielką liczbę punktów pomiarowych oraz zbyt małe zróżnicowanie zakresów stężeń.

Stężenie i wartości wskaźników zanieczyszczeń (mętności, intensywności barwy, absorbancji UV254, OWO oraz stężenie wapnia i magnezu) wpływały na E4/E6 – Rys. 11. C., Rys. 16. C., aneks, Rys. 3.2.1. ÷ Rys.3.2.3., Rys. 3.4.1. ÷ Rys. 3.4.3. C. Uzyskano zależności liniowe $f(E4/E6)$ o charakterze rosnącym lub malejącym. Przykładowo w serii III.2 (Odra) wraz ze wzrostem mętności, intensywności barwy, OWO i utlenialności wartości E4/E6 wzrastały – Rys. 16. C. Współczynniki determinacji R^2 tych zależności zmieniały się w granicach od 0,127 do 0,960 dla Oławy (R2), od 0,106 do 0,982 dla Odry (R4) – Tab. 3., aneks Tab. 3.2., Tab. 3.4.

3.2.2.2. Wpływ procesów biochemicznego rozkładu na chemizm i stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

Jak zaznaczono, stopień usuwania zanieczyszczeń z prób pobieranych z Odry i Oławy (reaktor R2 i R4) zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg i był podobny dla obu koagulantów – Rys. 11. B., Rys. 16. B., aneks, Rys. 3.2.1. ÷ Rys. 3.2.3., Rys. 3.4.1. ÷ Rys. 3.4.3. B.

W większości przypadków (Odra – R4 i Oława – R2) równocześnie stopień zmniejszenia utlenialności, OWO oraz absorbancji UV254 malał wraz ze wzrostem Ca/Mg i osiągał maksymalną wartość w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO dla obu koagulantów – Rys. 11. B., Rys. 16. B., aneks, Rys. 3.2.1. ÷ Rys. 3.2.3., Rys. 3.4.1. ÷ Rys. 3.4.3. B. Współczynniki determinacji R^2 uzyskanych zależności mają zróżnicowane wartości (0,122 ÷ 0,967 – Oława, 0,113 ÷ 0,837 – Odra) z uwagi na niewielką liczbę punktów – Tab. 3., aneks Tab. 3.2., Tab. 3.4.

Stopień zmniejszenia utlenialności wpływał na wartość wskaźnika E4/E6, w większości przypadków wraz ze wzrostem stopnia zmniejszenia utlenialności wartości E4/E6 wzrastały, podobnie dla koagulantu glinowego i żelazowego – Rys. 11. C., Rys. 16. C., aneks, Rys. 3.2.1. ÷ Rys. 3.2.3., Rys. 3.4.1. ÷ Rys. 3.4.3. C. Współczynniki determinacji R^2 uzyskanych zależności $f(E4/E6)$ wahają się w granicach dla Oławy 0,142 ÷ 0,713, dla Odry 0,122 ÷ 0,627 – Tab. 3., aneks Tab. 3.2., Tab. 3.4.

3.3. Badania wpływu stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji

Analizowano wyniki po 6 d, 9 d, 13 d i 15 d napowietrzania dla prób pobieranych z reaktorów R1, R3 (próby z Odry i Oławy), R2 i R4 (próby z Odry i Oławy ze ściekami).

3.3.1. Wyniki badań

3.3.1.1. Zmiany składu wody wskutek przebiegu procesów biochemicznego rozkładu

Próby z Oławy (reaktor R1) oraz z Odry (reaktor R3)

Zawartość zanieczyszczeń organicznych (wyrażonych jako utlenialność, OWO, UV254, intensywność barwy) oraz mętność i wartość E4/E6 w próbach z Odry i Oławy zależały od stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 17. A., Rys. 18. A. W przypadku prób z Oławy (R1) zależności intensywności barwy, mętności, E4/E6 oraz utlenialności w funkcji Ca/Mg, po wszystkich badanych okresach napowietrzania miały charakter malejący, intensywności barwy – rosnący lub malejący. absorbancji UV254 – najczęściej rosnący – Rys. 17. A., aneks, Rys. 3.5.1. ÷ Rys. 3.5.3. A. W przypadku prób z Odry (R3) zależności utlenialności, mętności, intensywności barwy oraz E4/E6 od Ca/Mg były zmienne, równocześnie rosnące, opisane za pomocą krzywej typu B – Rys. 9. lub równocześnie malejące – Rys. 18. A., aneks, Rys. 3.7.1. ÷ Rys. 3.7.3. A.

W większości przypadków (po 6 d, 9 d, 13 d i 15 d napowietrzania) wartość wskaźnika E4/E6, w przypadku Oławy, rosła wraz ze wzrostem mętności, intensywności barwy, utlenialności, wartości absorbancji UV254, stężenia wapnia i magnezu, a w przypadku Odry rosła lub malała – Rys. 17. C., Rys. 18. A., aneks, Rys. 3.5.1. ÷ Rys. 3.5.3. C., Rys. 3.7.1. ÷ Rys. 3.7.3. A.

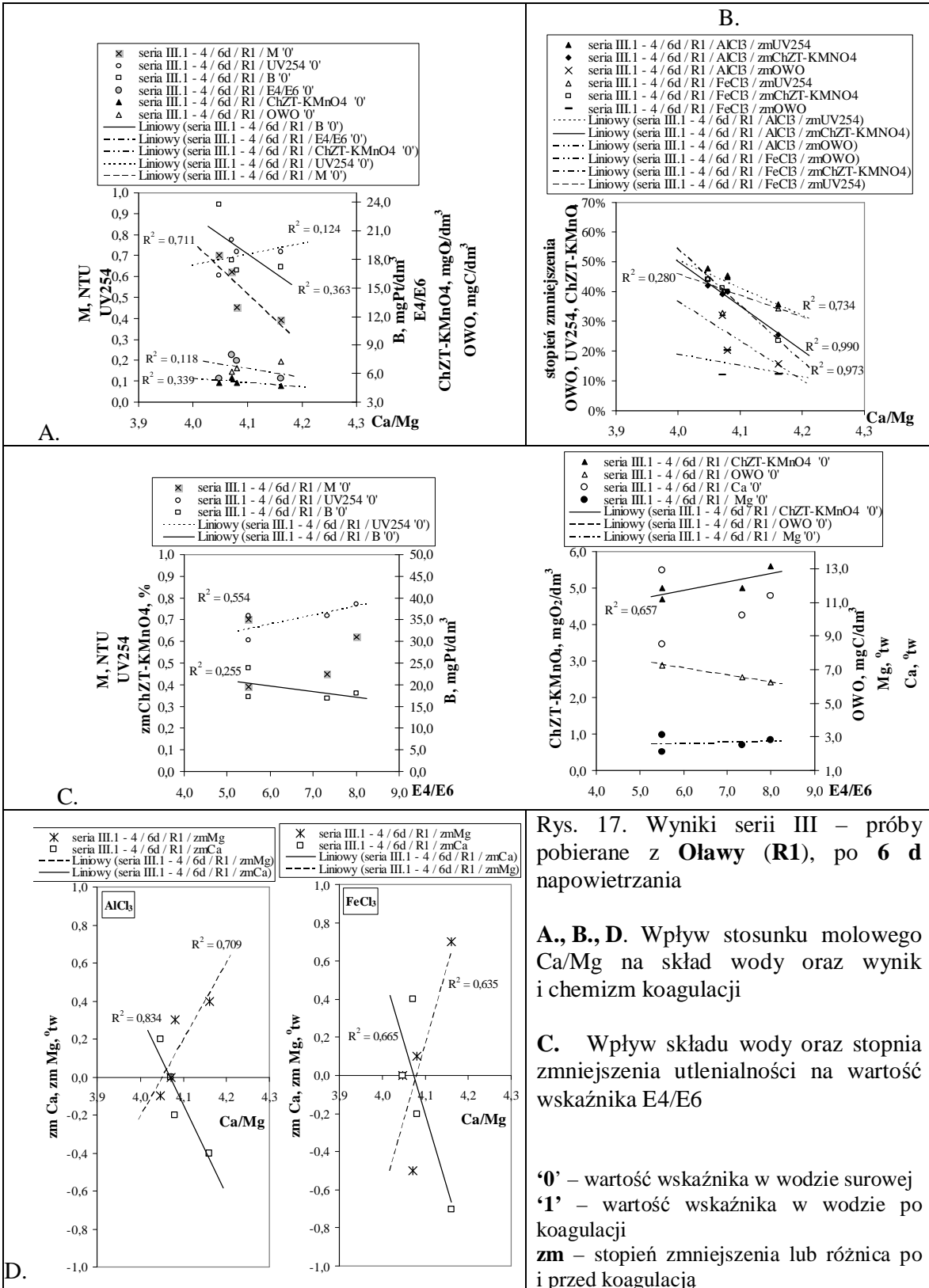
Próby z Oławy ze ściekami (reaktor R2) oraz z Odry ze ściekami (reaktor R4)

Utlenialność, intensywność barwy, UV254 oraz mętność w większości przypadków dla Oławy i Odry przyjmowały większe wartości wraz ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 19. A., Rys. 20. A., aneks, Rys. 3.6.1. ÷ Rys. 3.5.3. A., Rys. 3.8.1. ÷ Rys. 3.8.3. A. Natomiast wskaźnik E4/E6 najczęściej malał wraz ze wzrostem Ca/Mg – Rys. 19. A., ÷ Rys. 22. A., Rys. 23. A. ÷ Rys. 26. A.

Badając wpływ składu wody na wartość E4/E6 sporządzono zależności $f(E4/E6)$ i tak odpowiednio dla mętności, intensywności barwy, absorbancji UV254, utlenialności, stężenia

wapnia w funkcji E4/E6 miały charakter malejący, natomiast dla stężenia magnezu – rosnący –

Rys. 19. C., ÷ Rys. 22. C., Rys. 23. C. ÷ Rys. 26. C.

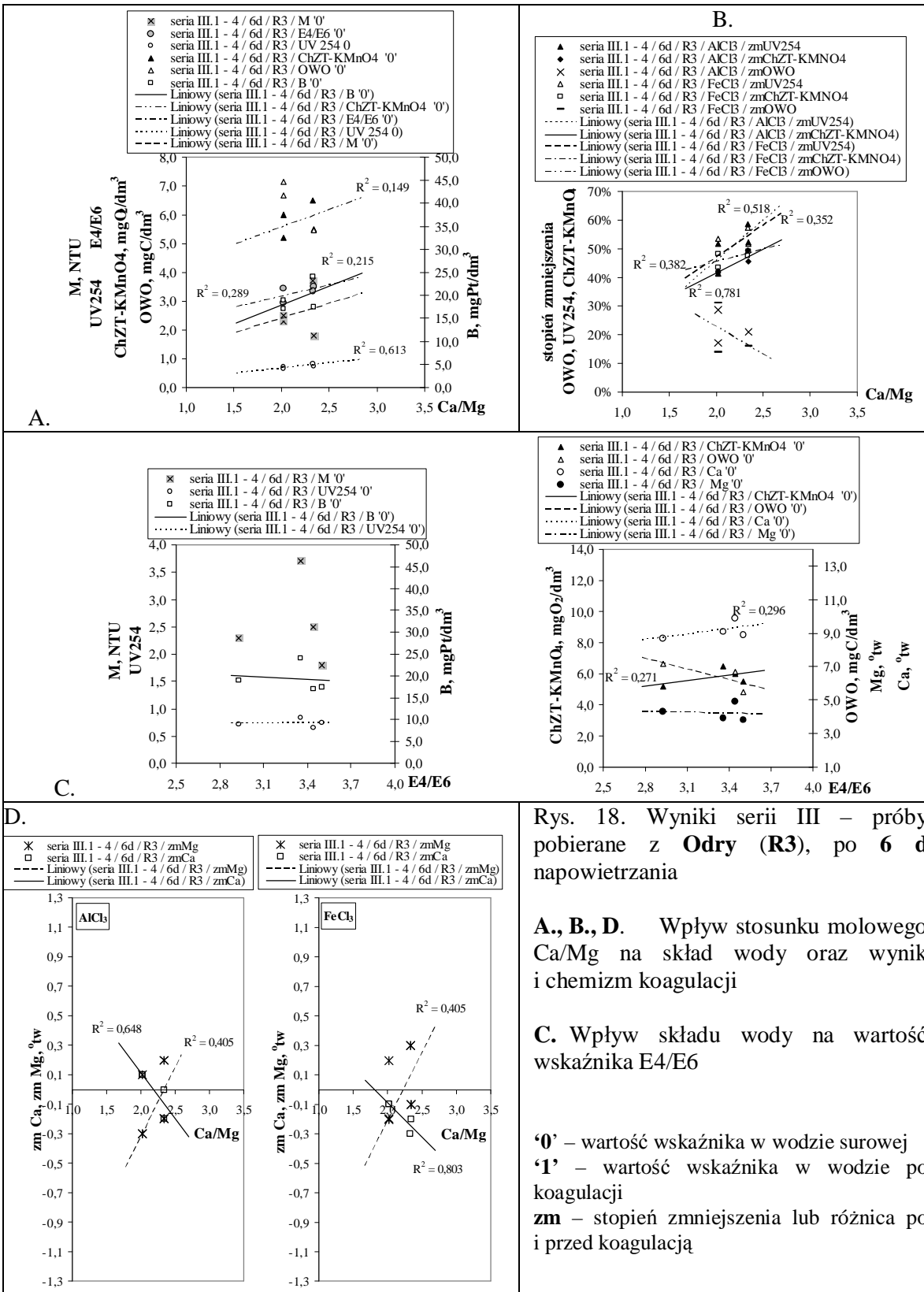


Rys. 17. Wyniki serii III – próby pobierane z Olawy (R1), po 6 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 18. Wyniki serii III – próby pobierane z Odry (R3), po 6 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 4. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 17., Rys. 18.

zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 17. A (seria III.1 – 4, 6d, R1)		Rys. 18. A (seria III.1 – 4, 6d, R3)	
M = -2,47 Ca/Mg + 10,6	0,711	UV254 = 0,340 Ca/Mg - 0,006	0,613
UV254 = 0,509 Ca/Mg - 1,38	0,124	B = 8,16 Ca/Mg + 1,58	0,215
B = -39,9 Ca/Mg + 182	0,363	E4/E6 = 0,765 Ca/Mg + 1,64	0,289
E4/E6 = -8,89 Ca/Mg + 43,0	0,118	ChZT-KMnO ₄ = 1,21 Ca/Mg + 3,16	0,149
ChZT-KMnO ₄ = -4,45 Ca/Mg + 23,3	0,339	Rys. 18. B (seria III.1 – 4, 6d, R3)	
Rys. 17 B (seria III.1 – 4, 6d, R1)		zmUV254 = 0,283 Ca/Mg - 0,107	0,518
zmUV254 = -0,927 Ca/Mg + 4,21	0,734	zmChZT-KMnO ₄ = 0,168 Ca/Mg + 0,081	0,781
zmChZT-KMnO ₄ = -1,51 Ca/Mg + 6,52	0,973	zmUV254 = 0,223 Ca/Mg + 0,023	0,352
zmUV254 = -0,720 Ca/Mg + 3,34	0,280	zmChZT-KMnO ₄ = 0,086 Ca/Mg + 0,282	0,382
zmChZT-KMnO ₄ = -1,87 Ca/Mg + 8,03	0,990	Rys. 18. C (seria III.1 – 4, 6d, R3)	
Rys. 17. C (seria III.1 – 4, 6d, R1)		Ca = 1,10 E4/E6 + 5,50	0,296
UV254 = 0,041 E4/E6 + 0,429	0,554	ChZT-KMnO ₄ = 1,15 E4/E6 + 2,00	0,271
B = -1,29 E4/E6 + 27,4	0,255	zmChZT-KMnO ₄ = 0,043 E4/E6 + 0,306	0,102
ChZT-KMnO ₄ = 0,239 E4/E6 + 3,50	0,657	Rys. 18. D (seria III.1 – 4, 6d, R3)	
zmChZT-KMnO ₄ = 0,025 E4/E6 + 0,200	0,186	zmCa = -0,624 Ca/Mg + 1,36	0,648
zmChZT-KMnO ₄ = 0,031 E4/E6 + 0,168	0,180	zmMg = 0,927 Ca/Mg - 2,17	0,405
Rys. 17. D (seria III.1 – 4, 6d, R1)		zmCa = -0,470 Ca/Mg + 0,850	0,803
zmCa = -4,77 Ca/Mg + 19,4	0,834	zmMg = 0,927 Ca/Mg - 2,07	0,405
zmMg = 4,06 Ca/Mg - 16,4	0,709		
zmCa = -7,55 Ca/Mg + 30,7	0,665		
zmMg = 7,94 Ca/Mg - 32,4	0,635		

Współczynniki korelacji R² zależności intensywności barwy i mętności oraz E4/E6 od stosunku molowego Ca/Mg wahały się w granicach: dla Odry (R1): 0,116 ÷ 0,990 – Tab. 4. aneks, Tab. 3.5., dla Odry ze ściekami (R2): 0,110 ÷ 0,743 – Tab. 4. aneks, Tab. 3.6., dla Oławy (R3): 0,110 ÷ 0,994 – Tab. 5., dla Oławy ze ściekami (R4): 0,289 ÷ 0,958 – Tab. 6.

Uzyskane współczynniki determinacji R² zależności f(E4/E6) zawierały się odpowiednio w przedziałach: dla Odry (R1): 0,169 ÷ 0,938 – Tab. 4. aneks, Tab. 3.5., dla Odry ze ściekami (R2): 0,167 ÷ 0,996 – Tab. 4. aneks, Tab. 3.6., dla Oławy (R3): 0,104 ÷ 0,872 – Tab. 5., dla Oławy ze ściekami (R4): 0,127 ÷ 0,994 – Tab. 6.

3.3.1.2. Usuwanie zanieczyszczeń w wyniku koagulacji

Na podstawie badań prób o tym samym stopniu biochemicznego rozkładu wyznaczono wartości oraz zmienność w czasie równowagowego stosunku molowego Ca/Mg_{równow.}, który był niższy dla prób pobieranych z Oławy – Rys. 27. Przy wyznaczaniu Ca/Mg_{równow.} posługiwano się zależnościami zmCa = zmCa(Ca/Mg) oraz zmMg = zmMg(Ca/Mg), gdzie zmCa i zmMg oznaczają zmianę stężenia odpowiednio wapnia lub magnezu po koagulacji (wartości dodatnie –

wzrost, ujemne – ubytek)– Rys. 17. D., ÷ Rys. 20. D., aneks, Rys. 3.5.1. D ÷ Rys. 3.5.3. D., Rys. 3.6.1. D ÷ Rys. 3.6.3. D., Rys. 3.7.1. D ÷ Rys. 3.7.3. D., Rys. 3.8.1. D ÷ Rys. 3.8.3. D.

Próby z Oławy (reaktor R1) oraz z Odry (reaktor R3)

Stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji zależał od Ca/Mg i był podobny dla obu koagulantów (AlCl_3 , FeCl_3). W przypadku wód Oławy (R1) w stosunku do utlenialności i OWO, dla badanych okresów (6d, 9d, 13 d, 15 d), malał wraz ze wzrostem Ca/Mg, podobnie jak malało stężenie zanieczyszczeń oraz E4/E6, osiągając najwyższą wartość w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO – Rys. 17. B., aneks, Rys. 3.5.1. B. ÷ Rys. 3.5.3. B. Zależności stopnia zmniejszenia absorbancji UV254 w funkcji Ca/Mg miały charakter rosnący – po 9 d, 15 d lub malejący – po 6 d, 13 d. Wartość $\text{Ca/Mg}_{\text{równow}}$ wynosiła od ok. 3,6 do ok. 4,1 – Rys. 27.

Dla prób Odry (R3) stopień usuwania zanieczyszczeń (utlenialności), dla badanych okresów (6 d, 9 d, 13 d), wzrastał wraz ze wzrostem Ca/Mg i przyjmował najniższą wartość w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO, (w przypadku 15 d była to zależność z punktem maksymalnym w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej – krzywa typu B – Rys. 9.) – Rys. 18. B., aneks, Rys. 3.7.1. ÷ Rys. 3.7.3. B. Zależności stopnia zmniejszenia absorbancji UV254 od stosunku molowego Ca/Mg miały charakter rosnący – po 6 d, 15 d lub malejący – po 9 d, 13 d. Wartość $\text{Ca/Mg}_{\text{równow}}$ wynosiła ok. 2,1. – Rys. 27.

Otrzymane zależności stopnia zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń w funkcji Ca/Mg mają podobny przebieg do krzywych opisujących stężenie zanieczyszczeń również w funkcji Ca/Mg – Rys. 17. A., B., Rys. 18. A., B., aneks, Rys. 3.5.1. A., B. ÷ Rys. 3.5.3. A., B., Rys. 3.7.1. A., B. ÷ Rys. 3.7.3. A., B.

W wielu przypadkach dla prób z Oławy i z Odry stopień zmniejszenia utlenialności wzrastał wraz ze wzrostem wskaźnika E4/E6 – Rys. 17. C., Rys. 18. C., aneks, Rys. 3.5.1. C. ÷ Rys. 3.5.3. C., Rys. 3.7.1. C. ÷ Rys. 3.7.3. C. Przebieg tych zależności miał podobny charakter do krzywych opisujących wartości wskaźników i składników wody.

Procesom koagulacji towarzyszyły zmiany wapnia i magnezu KHO – Rys. 17. D., Rys. 18. D., aneks, Rys. 3.5.1. D. ÷ Rys. 3.5.3. D., Rys. 3.7.1. D ÷ Rys. 3.7.3. D.

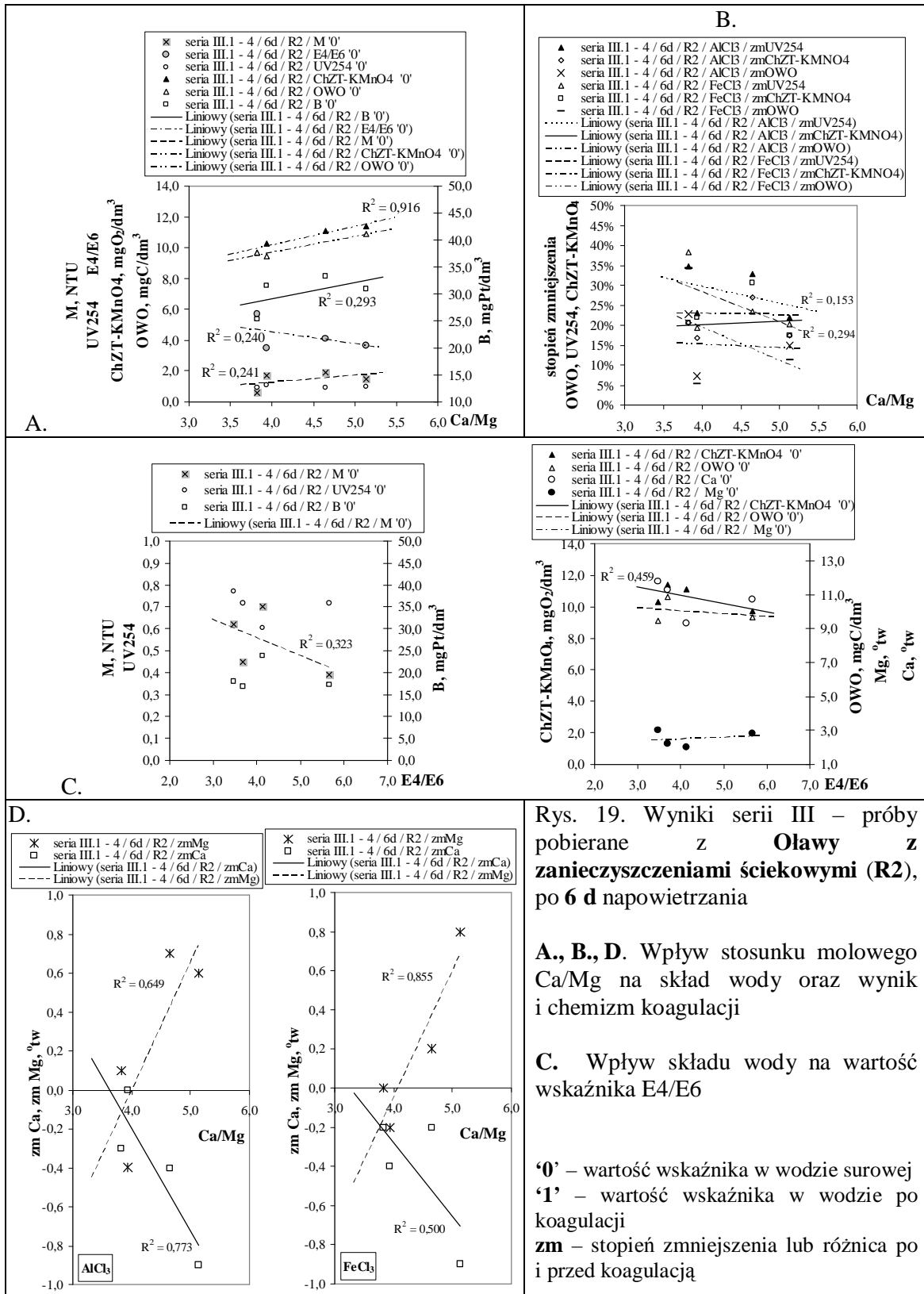
Próby z Oławy ze ściekami (reaktor R2) oraz z Odry ze ściekami (reaktor R4)

Na wynik koagulacji miał wpływ stopień biochemicznego rozkładu (czas napowietrzania) oraz wartość stosunku molowego Ca/Mg. W próbach po 6 d napowietrzania stopień zmniejszania zawartości zanieczyszczeń (wyrażony zmianą utlenialności) był niski dla obu koagulantów, wynosił ok. 20% dla Oławy oraz 30% dla Odry i w niewielkim stopniu zależał od stosunku molowego Ca/Mg. Natomiast stopień zmniejszenia absorpcji UV254 oraz OWO zależał od Ca/Mg, były to zależności liniowe malejące – Rys. 19. B., Rys. 23. B.

Po 9 d, 13 d i 15 d napowietrzania stopień zmniejszania utlenialności wahał się od ok. 10% do 40% dla Odry, od ok. 10% do 50% dla Oławy (podobnie dla obu koagulantów) oraz zależał od wartości Ca/Mg. Jeśli były to zależności liniowe, to wraz ze wzrostem Ca/Mg stopień zmniejszenia utlenialności spadał – po 6 d i 9 d – Rys. 28., Rys. 29. Natomiast po 13 d i 15 d zależności te przedstawiono jako krzywe typu A (Rys. 9.) – Rys. 28., Rys. 29. Dla prób o jednakowym stopniu biochemicznego rozkładu krzywe obrazujące funkcje $E4/E6 = E4/E6(Ca/Mg)$ oraz $zmChZT-KMnO_4 = ChZT-KMnO_4(Ca/Mg)$ mają podobny charakter – Rys. 28., Rys. 29.

Zależności obrazujące wpływ składu wody na wartość E4/E6 zmieniały się w podobny sposób jak krzywe obrazujące stopień zmniejszenia utlenialności od Ca/Mg, przykładowo Rys. 22., Rys. 24. Wyznaczone współczynniki determinacji R^2 (zależności $f(E4/E6)$) np. dla prób po 9 d są wysokie i wynoszą odpowiednio: próby z Oławy (R2) – dla mętności 0,899, dla intensywności barwy 0,996, dla utlenialności 0,899 – Tab. 5., próby z Odry (R4) – dla intensywności barwy 0,804, dla UV254 0,898, dla stężenia wapnia 0,853, dla stężenia magnezu 0,938 – Tab. 6.

We wszystkich przypadkach koagulacji obserwowano procesy wymiany jonowej kationów wapnia i magnezu, w zbliżonej ilości, rzędu 0,4 – 0,7 stopnia twardości ($^{\circ}$ tw) – Rys. 19. D. ÷ Rys. 22. D., Rys. 23. D. ÷ Rys. 26. D.

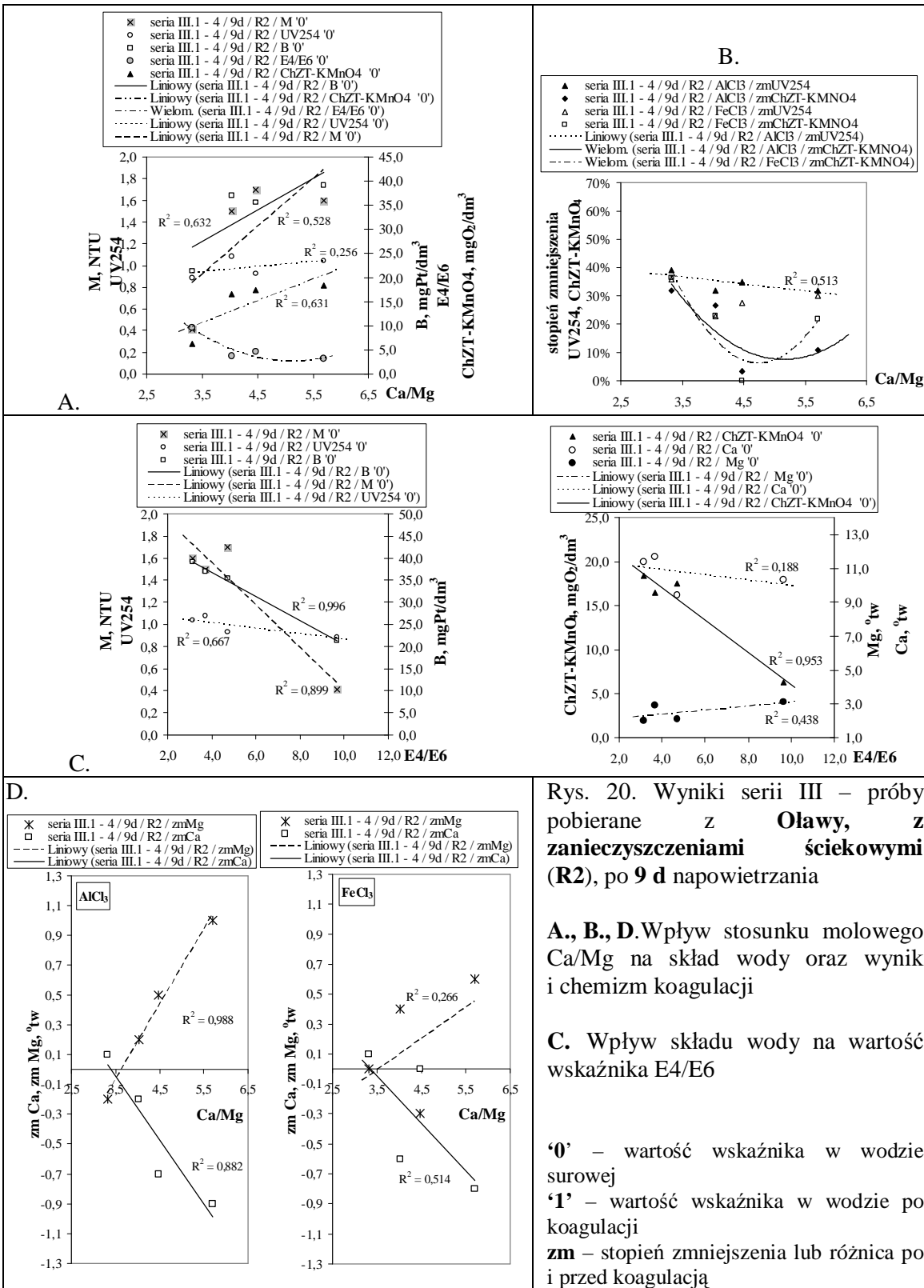


Rys. 19. Wyniki serii III – próby pobierane z Olawy z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2), po 6 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

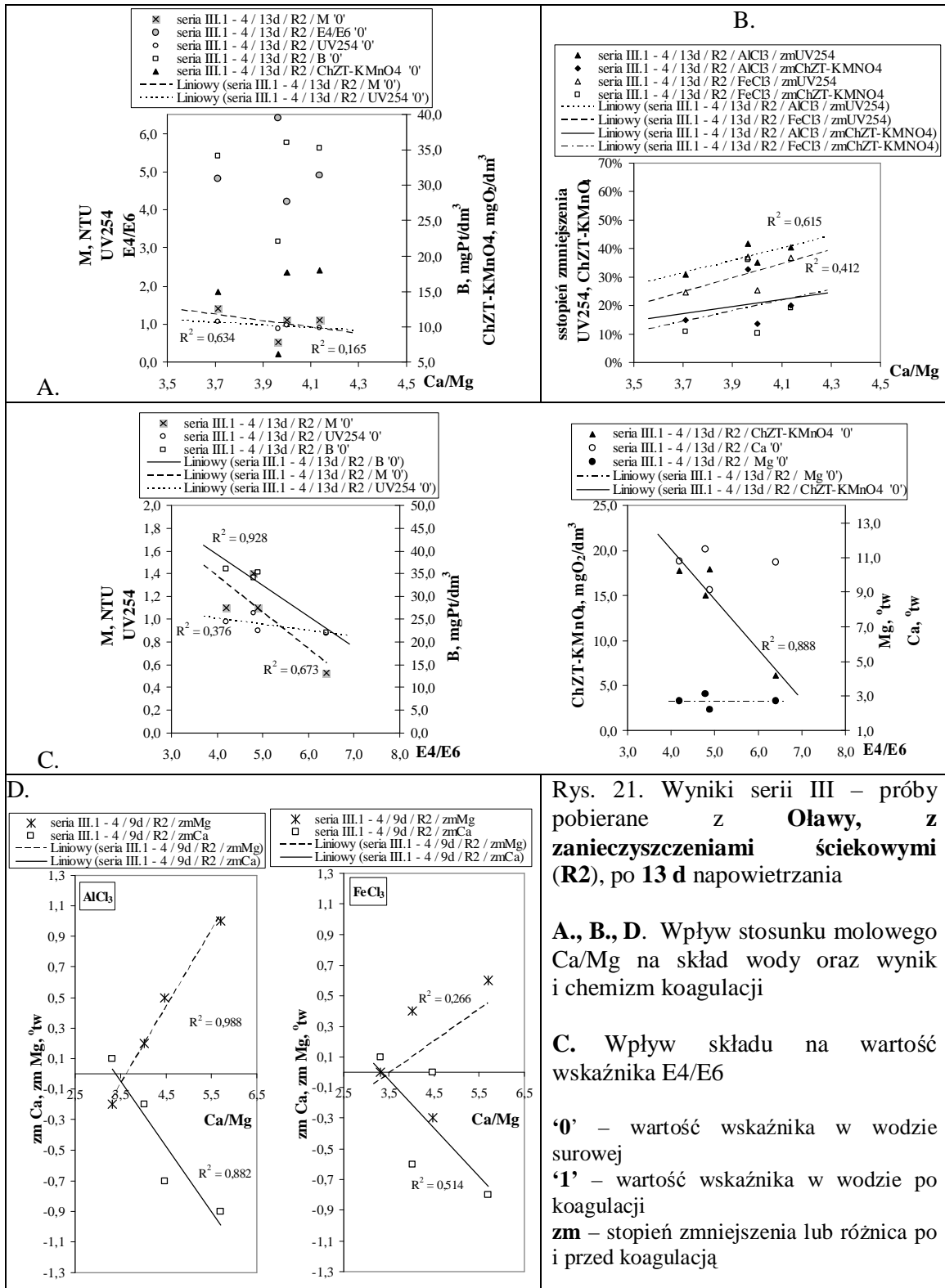


Rys. 20. Wyniki serii III – próby pobierane z Olawy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2), po 9 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

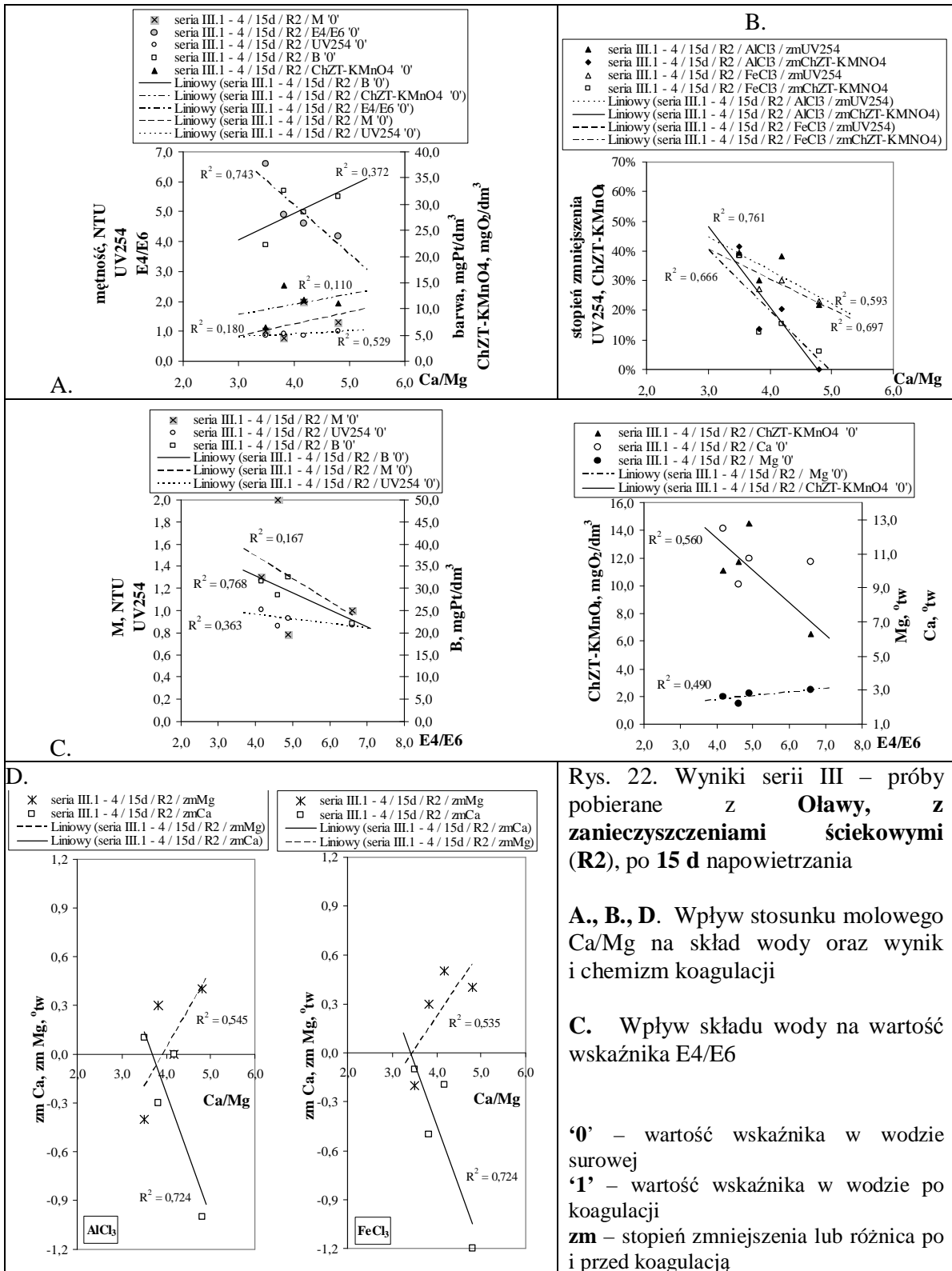


Rys. 21. Wyniki serii III – próby pobierane z Olawy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2), po 13 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu na wartość wskaźnika E4/E6

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



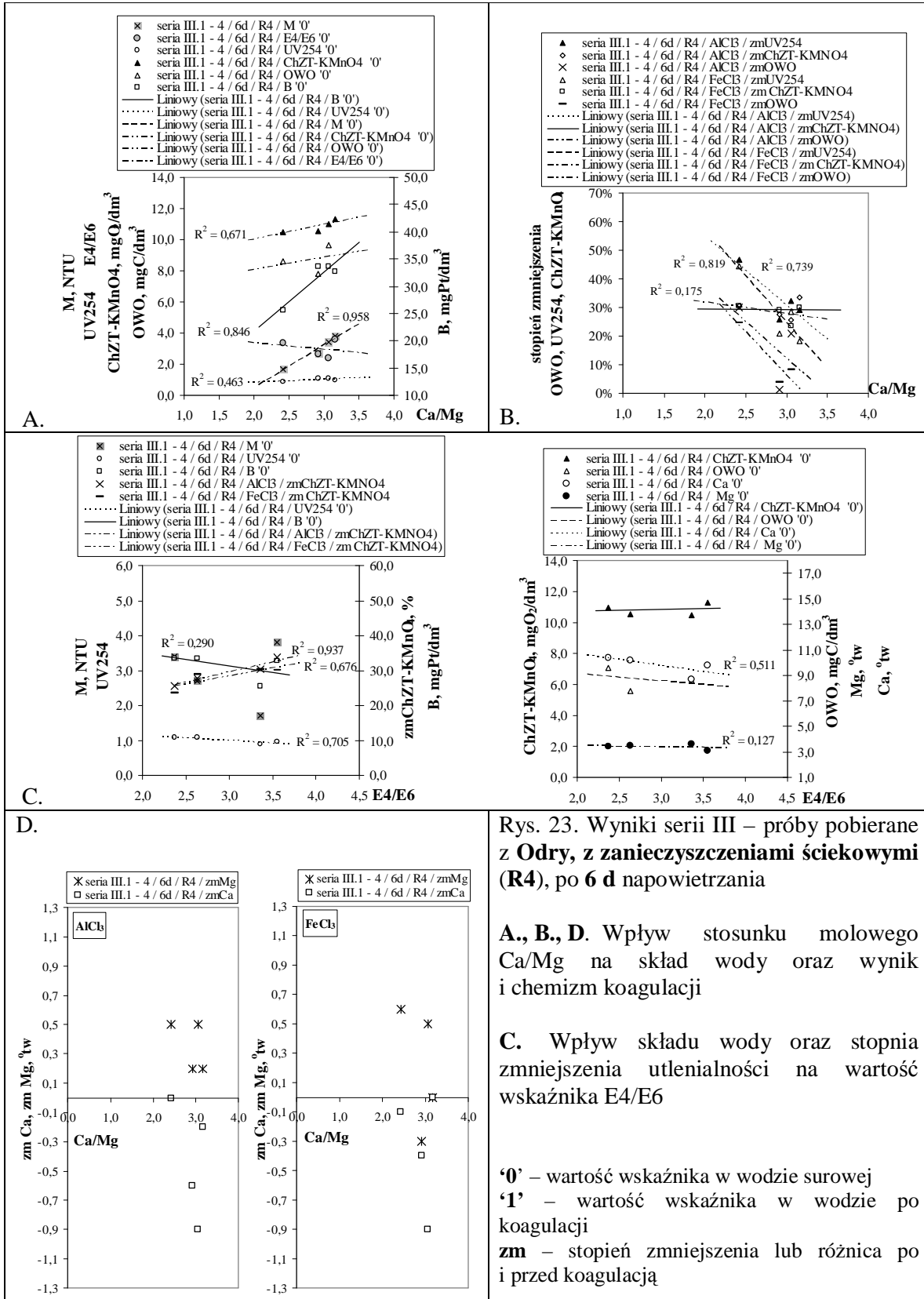
Tab. 5. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 19. ÷ Rys. 22.

zależność	R ²
Rys. 19. A (seria III.1 – 4, 6d, R2)	
M = 0,457 Ca/Mg - 0,582	0,241
B = 3,02 Ca/Mg + 17,0	0,293
E4/E6 = -0,781 Ca/Mg + 7,67	0,240
ChZT-KMnO ₄ = 1,19 Ca/Mg + 5,41	0,916
Rys. 19. B (seria III.1 – 4, 6d, R2)	
zmUV254= -0,042 Ca/Mg + 0,463	0,153
zmUV254 = -0,077 Ca/Mg + 0,592	0,294
Rys. 19. C (seria III.1 – 4, 6d, R2)	
M = -0,083 E4/E6 + 0,892	0,323
ChZT-KMnO ₄ = -0,528 E4/E6 + 12,9	0,459
Rys. 19. D (seria III.1 – 4, 6d, R2)	
zmCa = -0,530 Ca/Mg + 1,92	0,773
zmMg = 0,658 Ca/Mg - 2,63	0,649
zmCa = -0,376 Ca/Mg + 1,23	0,500
zmMg = 0,644 Ca/Mg - 2,62	0,855

zależność	R ²
Rys. 20. A (seria III.1 – 4, 9d, R2)	
M = 0,437 Ca/Mg - 0,613	0,528
UV254 = 0,046 Ca/Mg + 0,781	0,256
B = 6,45 Ca/Mg + 4,96	0,632
ChZT-KMnO ₄ = 4,49x Ca/Mg - 5,00	0,631
Rys. 20. B (seria III.1 – 4, 9d, R2)	
zmUV254= -0,024 Ca/Mg + 0,450	0,513
Rys. 20. C (seria III.1 – 4, 9d, R2)	
M = -0,191 E4/E6 + 2,32	0,899
UV254 = -0,025 E4/E6 + 1,12	0,667
B = -2,71 E4/E6 + 47,6	0,996
Mg = 0,123 E4/E6 + 1,87	0,438
Ca = -0,153 E4/E6 + 11,5	0,188
ChZT-KMnO ₄ = -1,85 E4/E6 + 24,4	0,953
zmChZT-KMnO ₄ = 0,026 E4/E6 + 0,042	0,350
zmChZT-KMnO ₄ = 0,028 E4/E6 + 0,053	0,312
Rys. 20. D (seria III.1 – 4, 9d, R2)	
zmCa = -0,430 Ca/Mg + 1,46	0,882
zmMg = 0,504 Ca/Mg - 1,83	0,988
zmCa = -0,318 Ca/Mg + 1,07	0,514
zmMg = 0,208 Ca/Mg - 0,738	0,266

zależność	R ²
Rys. 21. A (seria III.1 – 4, 13d, R2)	
M = -0,829 Ca/Mg + 4,31	0,165
UV254 = -0,360 Ca/Mg + 2,37	0,634
Rys. 21. B (seria III.1 – 4, 13d, R2)	
zmUV254= 0,217 Ca/Mg - 0,486	0,615
zmUV254 = 0,245 Ca/Mg - 0,660	0,412
Rys. 21. C (seria III.1 – 4, 13d, R2)	
M = -0,319 E4/E6 + 2,65	0,673
UV254 = -0,053 E4/E6 + 1,22	0,376
B = -6,78 E4/E6 + 66,2	0,928
ChZT-KMnO ₄ = -5,58 E4/E6 + 42,5	0,888
zmChZT-KMnO ₄ = 0,091 E4/E6 - 0,261	0,942
zmChZT-KMnO ₄ = 0,124 E4/E6 - 0,441	0,924
Rys. 21. D (seria III.1 – 4, 13d, R2)	
zmCa = -0,622 Ca/Mg + 2,23	0,420
zmMg = 1,03 Ca/Mg - 3,85	0,686

zależność	R ²
Rys. 22. A (seria III.1 – 4, 15d, R2)	
M = 0,402 Ca/Mg - 0,371	0,180
UV254 = 0,091 Ca/Mg + 0,544	0,529
B = 5,09 Ca/Mg + 7,92	0,372
E4/E6 = -1,64 Ca/Mg + 11,75	0,743
ChZT-KMnO ₄ = 1,96 Ca/Mg + 2,96	0,110
Rys. 22. B (seria III.1 – 4, 15d, R2)	
zmUV254= -0,113 Ca/Mg + 0,783	0,593
zmChZT-KMnO ₄ = -0,269 Ca/Mg + 1,29	0,761
zmUV254 = -0,101 Ca/Mg + 0,707	0,697
zmChZT-KMnO ₄ = -0,206 Ca/Mg + 1,02	0,666
Rys. 22. C (seria III.1 – 4, 15d, R2)	
M = -0,204 E4/E6 + 2,30	0,167
UV254 = -0,040 E4/E6 + 1,12	0,363
B = -3,85 E4/E6 + 48,2	0,768
Mg = 0,224 E4/E6 + 1,51	0,490
ChZT-KMnO ₄ = -2,33 E4/E6 + 22,7	0,560
zmChZT-KMnO ₄ = 0,152x - 0,581	0,878
zmChZT-KMnO ₄ = 0,130x - 0,478	0,962
Rys. 22. D (seria III.1 – 4, 15d, R2)	
zmCa = -0,754 Ca/Mg + 2,77	0,724
zmMg = 0,473 Ca/Mg - 1,85	0,545
zmCa = -0,754 Ca/Mg + 2,57	0,724
zmMg = 0,406 Ca/Mg - 1,41	0,535

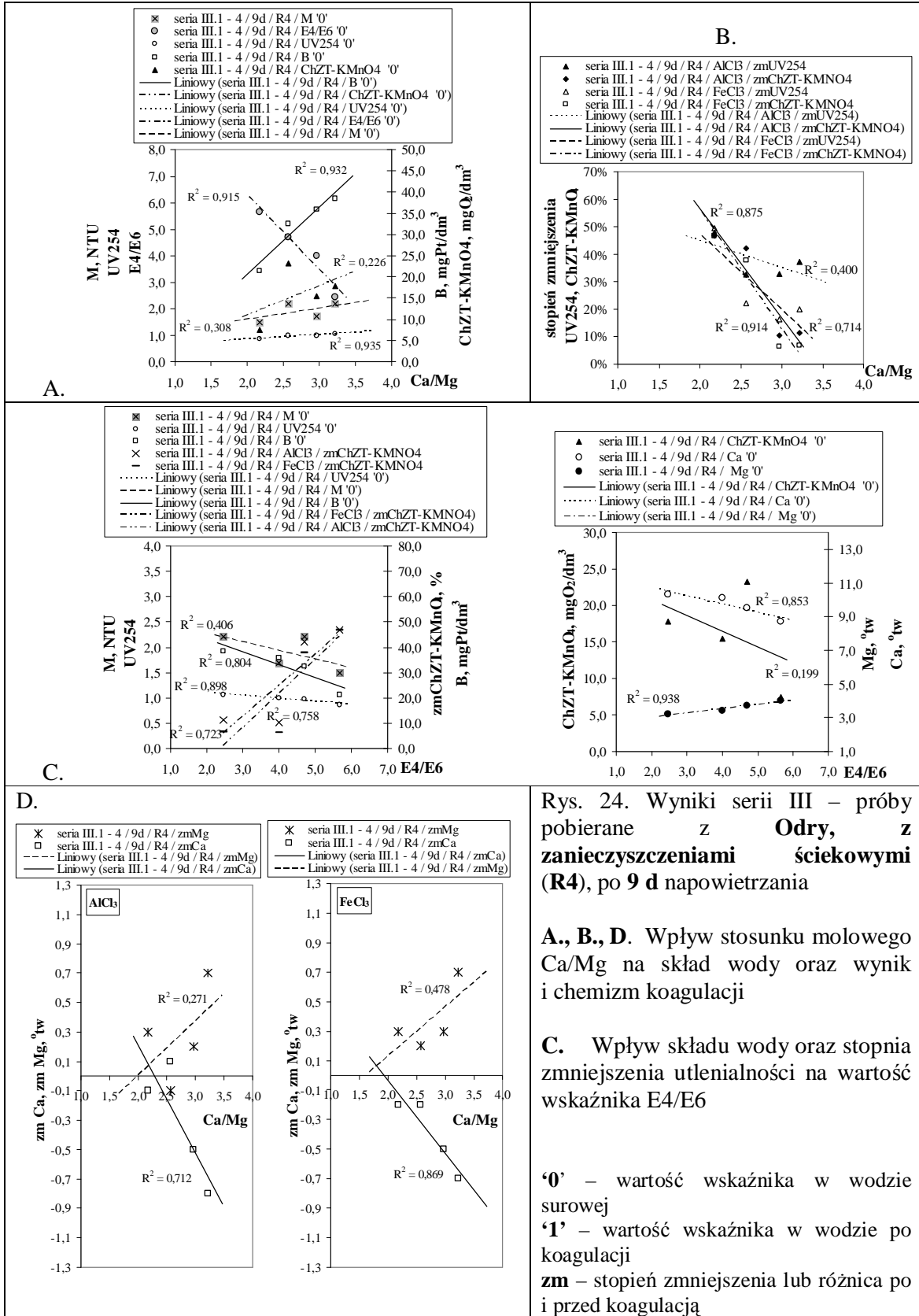


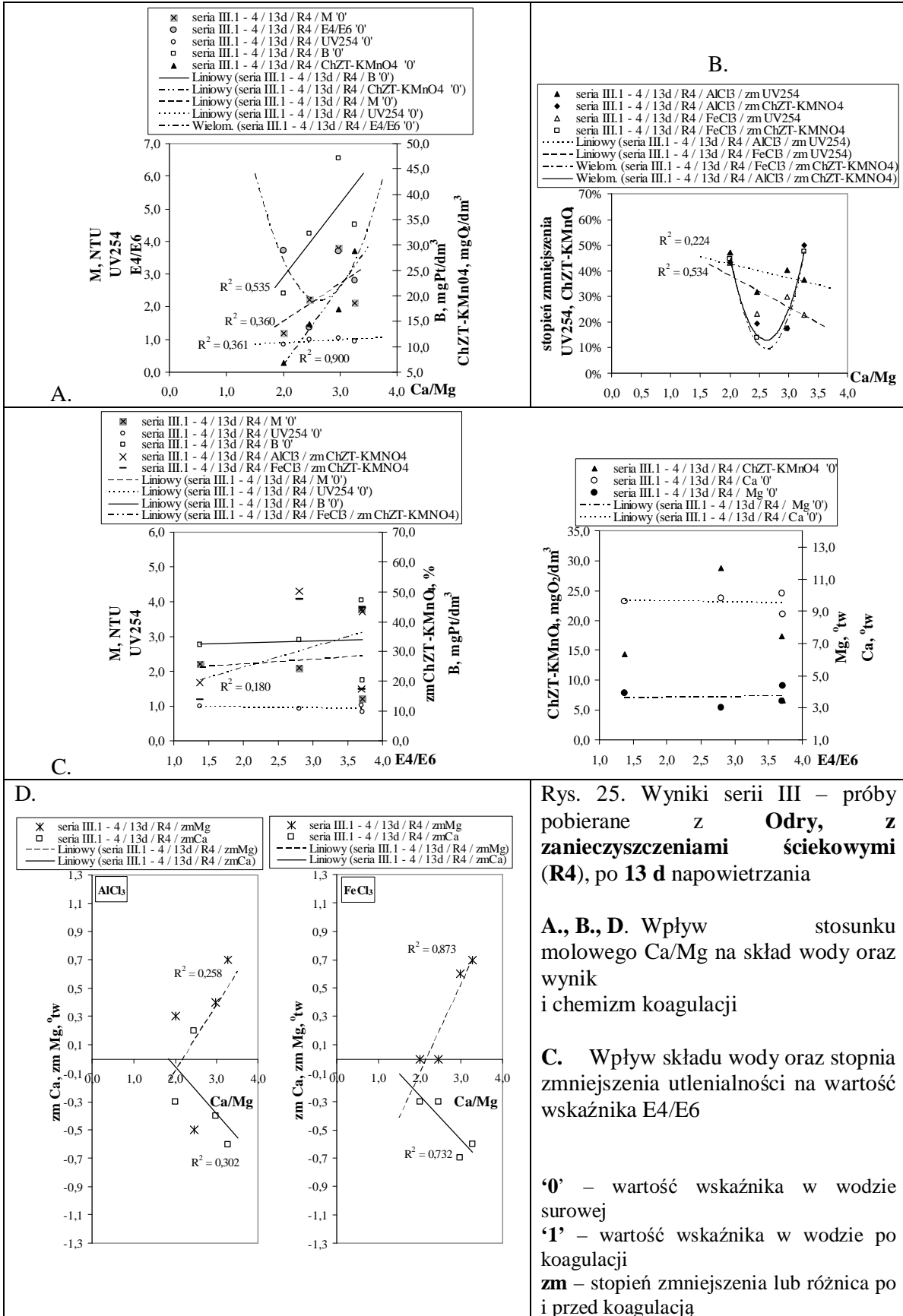
Rys. 23. Wyniki serii III – próby pobierane z Odry, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4), po 6 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



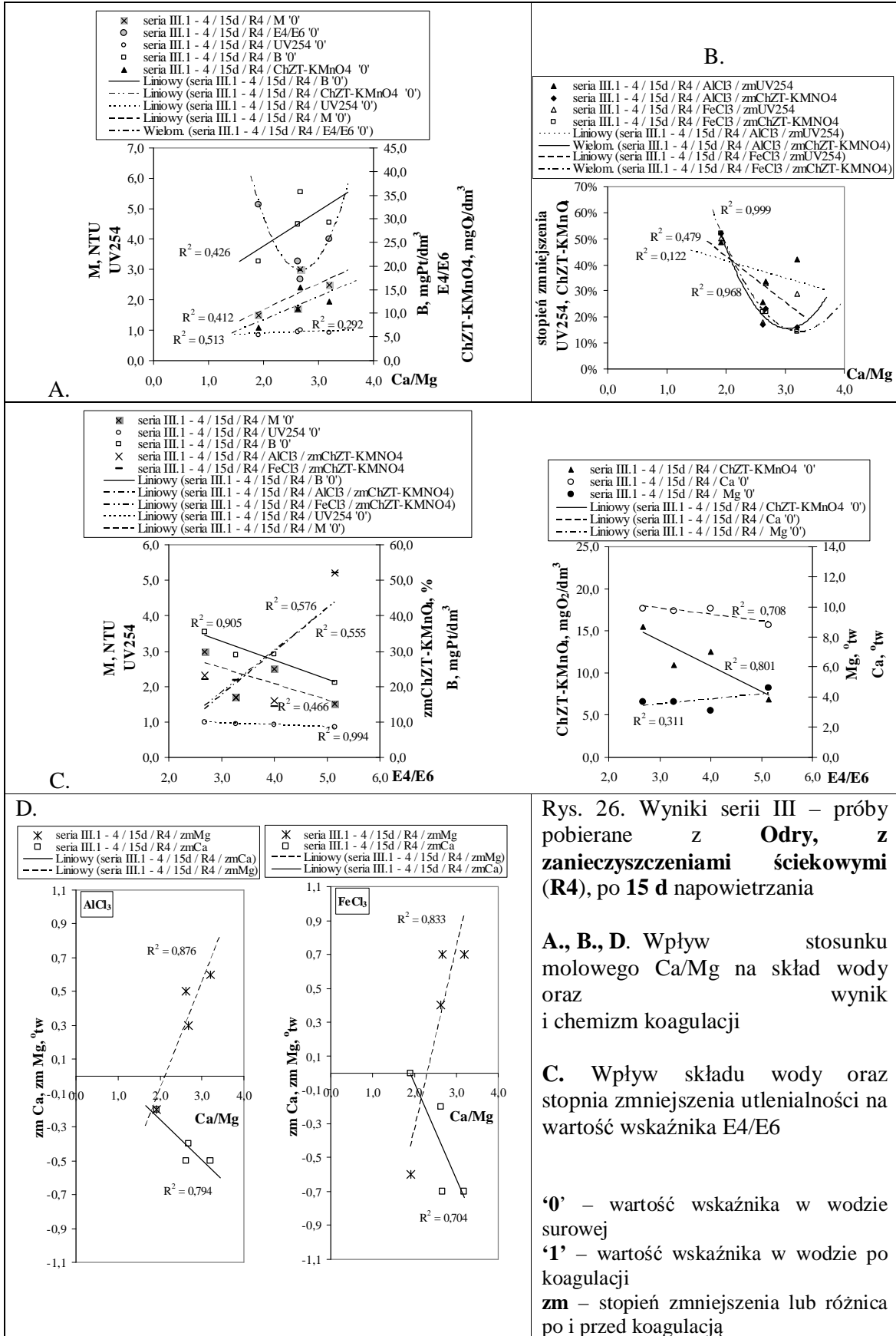


Rys. 25. Wyniki serii III – próby pobierane z **Odry**, z zanieczyszczeniami ściekowymi (**R4**), po 13 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 26. Wyniki serii III – próby pobierane z **Odry**, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4), po 15 d napowietrzania

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 6. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 23. ÷ Rys. 26.

zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 23. A (seria III.1 – 4, 6d, R4)		Rys. 25. A (seria III.1 – 4, 13d, R4)	
$M = 2,73 \text{ Ca/Mg} - 5,00$	0,958	$M = 0,467 \text{ Ca/Mg}^{1,58}$	0,526
$UV254 = 0,197 \text{ Ca/Mg} + 0,436$	0,463	$UV254 = 0,092 \text{ Ca/Mg} + 0,702$	0,361
$B = 10,71 \text{ Ca/Mg} + 0,448$	0,846	$B = 14,3 \text{ Ca/Mg} - 4,79$	0,535
$ChZT-KMnO_4 = 0,937 \text{ Ca/Mg} + 8,14$	0,671	$ChZT-KMnO_4 = 15,5 \text{ Ca/Mg} - 24,6$	0,900
Rys. 23. B (seria III, R4, 6d)		Rys. 25. B (seria III.1 – 4, 13d, R4)	
$zmUV254 = -0,241 \text{ Ca/Mg} + 1,03$	0,739	$zmUV254 = -0,055 \text{ Ca/Mg} + 0,535$	0,224
$zmUV254 = -0,323 \text{ Ca/Mg} + 1,21$	0,819	$zmUV254 = -0,125 \text{ Ca/Mg} + 0,631$	0,534
$zmChZT-KMnO_4 = -0,040 \text{ Ca/Mg} + 0,399$	0,175	Rys. 3.8.2. C (seria III.1 – 4, 13d, R4)	
$zmUV254 = -0,241 \text{ Ca/Mg} + 1,03$	0,739	$zmChZT-KMnO_4 = 0,068 \text{ E4/E6} + 0,112$	0,180
Rys. 23. C (seria III, R4, 6d)		Rys. 25. D (seria III.1 – 4, 13d, R4)	
$UV254 = -0,141 \text{ E4/E6} + 1,42$	0,705	$zmCa = -0,334 \text{ Ca/Mg} + 0,619$	0,302
$B = -3,65 \text{ E4/E6} + 42,2$	0,290	$zmMg = 0,465 \text{ Ca/Mg} - 1,02$	0,258
$Mg = -0,136 \text{ E4/E6} + 3,80$	0,127	$zmCa = -0,315 \text{ Ca/Mg} + 0,368$	0,732
$Ca = -0,957 \text{ E4/E6} + 12,6$	0,511	$zmMg = 0,631 \text{ Ca/Mg} - 1,36$	0,873
$zmChZT-KMnO_4 = 0,060 \text{ E4/E6} + 0,114$	0,937		
$zmChZT-KMnO_4 = 0,046 \text{ E4/E6} + 0,146$	0,676		
zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 24. A (seria III.1 – 4, 9d, R4)		Rys. 26. A (seria III.1 – 4, 15d, R4)	
$M = 0,431 \text{ Ca/Mg} + 0,723$	0,308	$M = 0,854 \text{ Ca/Mg} - 0,045$	0,412
$UV254 = 0,178 \text{ Ca/Mg} + 0,488$	0,935	$UV254 = 0,064 \text{ Ca/Mg} + 0,763$	0,292
$B = 15,8 \text{ Ca/Mg} - 11,0$	0,915	$B = 7,40 \text{ Ca/Mg} + 9,41$	0,426
$E4/E6 = -2,84 \text{ Ca/Mg} + 12,0$	0,932	$ChZT-KMnO_4 = 4,87 \text{ Ca/Mg} - 1,20$	0,513
$ChZT-KMnO_4 = 2,47 \text{ Ca/Mg}^{803}$	0,412	Rys. 26. B (seria III.1 – 4, 15d, R4)	
Rys. 24. B (seria III.1 – 4, 9d, R4)		$zmUV254 = -0,067 \text{ Ca/Mg} + 0,548$	0,122
$zmUV254 = -0,099 \text{ Ca/Mg} + 0,646$	0,400	$zmChZT-KMnO_4 = 0,285 \text{ Ca/Mg}^2 - 1,73$	
$zmChZT-KMnO_4 = -0,397 \text{ Ca/Mg} + 1,36$	0,875	$\text{Ca/Mg} + 2,80$	0,968
$zmUV254 = -0,279 \text{ Ca/Mg} + 1,03$	0,714	$zmUV254 = -0,176 \text{ Ca/Mg} + 0,781$	0,479
$zmChZT-KMnO_4 = -0,435 \text{ Ca/Mg} + 1,43$	0,914	$zmChZT-KMnO_4 = 0,215 \text{ Ca/Mg}^2 - 1,39$	
Rys. 24. C (seria III.1 – 4, 9d, R4)		$\text{Ca/Mg} + 2,40$	0,999
$M = -0,168 \text{ E4/E6} + 2,61$	0,406	Rys. 26. C (seria III.1 – 4, 15d, R4)	
$UV254 = -0,059 \text{ E4/E6} + 1,22$	0,898	$M = -0,450 \text{ E4/E6} + 3,88$	0,466
$B = 5,02 \text{ E4/E6} + 53,2$	0,804	$UV254 = -0,058 \text{ E4/E6} + 1,15$	0,994
$Mg = 0,251 \text{ E4/E6} + 2,52$	0,938	$B = -5,35 \text{ E4/E6} + 48,9$	0,905
$Ca = -0,491 \text{ E4/E6} + 11,7$	0,853	$Mg = 0,325 \text{ E4/E6} + 2,55$	0,311
$ChZT-KMnO_4 = -2,16 \text{ E4/E6} + 25,1$	0,199	$Ca = -0,417 \text{ E4/E6} + 11,1$	0,708
$zmChZT-KMnO_4 = 0,123 \text{ E4/E6} - 0,240$	0,723	$ChZT-KMnO_4 = -3,02 \text{ E4/E6} + 22,9$	0,801
$zmChZT-KMnO_4 = 0,135 \text{ E4/E6} - 0,322$	0,758	$zmChZT-KMnO_4 = 0,122x - 0,189$	0,576
Rys. 24. D (seria III.1 – 4, 9d, R4)		$zmChZT-KMnO_4 = 0,118x - 0,169$	0,555
$zmCa = -0,742 \text{ Ca/Mg} + 1,70$	0,712	Rys. 26. D (seria III.1 – 4, 15d, R4)	
$zmMg = 0,375 \text{ Ca/Mg} - 0,750$	0,271	$zmCa = -0,240 \text{ Ca/Mg} + 0,223$	0,794
$zmCa = -0,498 \text{ Ca/Mg} + 0,960$	0,869	$zmMg = 0,633 \text{ Ca/Mg} - 1,35$	0,876
$zmMg = 0,334 \text{ Ca/Mg} - 0,538$	0,478	$zmCa = -0,567 \text{ Ca/Mg} + 1,08$	0,704
		$zmMg = 1,07 \text{ Ca/Mg} - 2,48$	0,833

3.3.2. Omówienie wyników badań

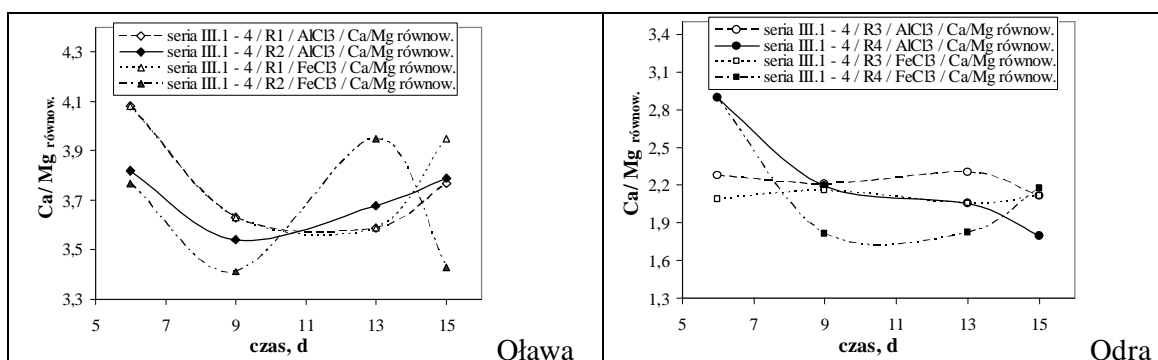
3.3.2.1. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na skład wody

Zawartość zanieczyszczeń organicznych (wyrażonych jako utlenialność, OWO, UV254, intensywność barwy) oraz mętność i E4/E6 w próbach z Odry i Oławy zależały od stosunku molowego Ca/Mg oraz od stopnia biochemicznego rozkładu, co było związane z czasem napowietrzania oraz zmieniającymi się warunkami równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego. Jednoczesne pomiary E4/E6 pozwoliły wykazać, iż podczas zachodzących procesów zmieniał się stopień dyspersji zanieczyszczeń, a zatem wielkość i ilość cząsteczek. Wartość równowagowego stosunku molowego Ca/Mg, w równowadze wapniowo – magnezowej KHO, dla prób z Odry i z Oławy, w próbie ze ściekami, w wyniku przebiegających procesów biochemicznego zarówno w wodzie jak i w osadach dennych, w miarę ich postępu dążyła do wartości uzyskanych w próbach bez ścieków – Rys. 27.

Próby z Oławy (reaktor R1) oraz z Odry (reaktor R3)

W przypadku prób z Oławy (R1) mętność, E4/E6 oraz utlenialność, po 6 d, 9 d, 13 d i 15 d napowietrzania, w podobny sposób malały wraz ze wzrostem Ca/Mg, przyjmując maksymalną wartość w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO – Rys. 17. A., aneks, Rys. 3.5.1. ÷ Rys. 3.5.3. A. Natomiast zależności intensywności barwy w funkcji Ca/Mg miały charakter rosnący (po 9 d i 13 d) lub malejący (po 6 d i 15 d), a zależności absorpcji UV254 – najczęściej rosnący – Rys. 17. A., aneks, Rys. 3.5.1. ÷ Rys. 3.5.3. A.

W przypadku prób z Odry (R3) zależności utlenialności, mętności, intensywności barwy oraz E4/E6 od Ca/Mg były zmienne, równocześnie rosnące – po 6 d, po 13 d i po 15 d (E4/E6 – krzywa typu B – Rys. 9.), równocześnie malejące – po 9 d – Rys. 18. A., aneks, Rys. 3.7.1. ÷ Rys. 3.7.3. A.



Rys. 27. Zmiana wartości równowagowego stosunku molowego Ca/Mg w czasie – seria III

W większości przypadków (po 6 d, 9 d, 13 d i 15 d napowietrzania) dla prób z Oławy (R1), wskaźnik E4/E6 zależał od mętności, intensywności barwy, utlenialności, absorbancji UV254, stężenia wapnia i magnezu – Rys. 17. C., aneks, Rys. 3.5.1. ÷ Rys. 3.5.3. C. i były to głównie zależności liniowe rosnące. Również w przypadku prób z Odry (R3) wyznaczono podobne krzywe o charakterze rosnącym lub malejącym – Rys. 18. A., aneks, Rys. 3.7.1. ÷ Rys. 3.7.3. A.

Próby z Oławy ze ściekami (reaktor R2) oraz z Odry ze ściekami (reaktor R4)

Utlenialność, intensywność barwy, UV254 oraz mętność w większości przypadków zależały od stosunku molowego Ca/Mg (zarówno dla Oławy jak i Odry). Zależności te miały charakter rosnący i osiągały najwyższe wartości w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO – Rys. 19. A., Rys. 20. A., aneks, Rys. 3.6.1. ÷ Rys. 3.5.3. A., Rys. 3.8.1. ÷ Rys. 3.8.3. A. Wskaźnik E4/E6 malał wraz ze wzrostem Ca/Mg – zależności liniowe lub $E4/E6 = E4/E6(Ca/Mg)$ przedstawiono jako krzywą (typu B – Rys. 9.) z maksimum w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO – Rys. 19. A. ÷ Rys. 26. A.

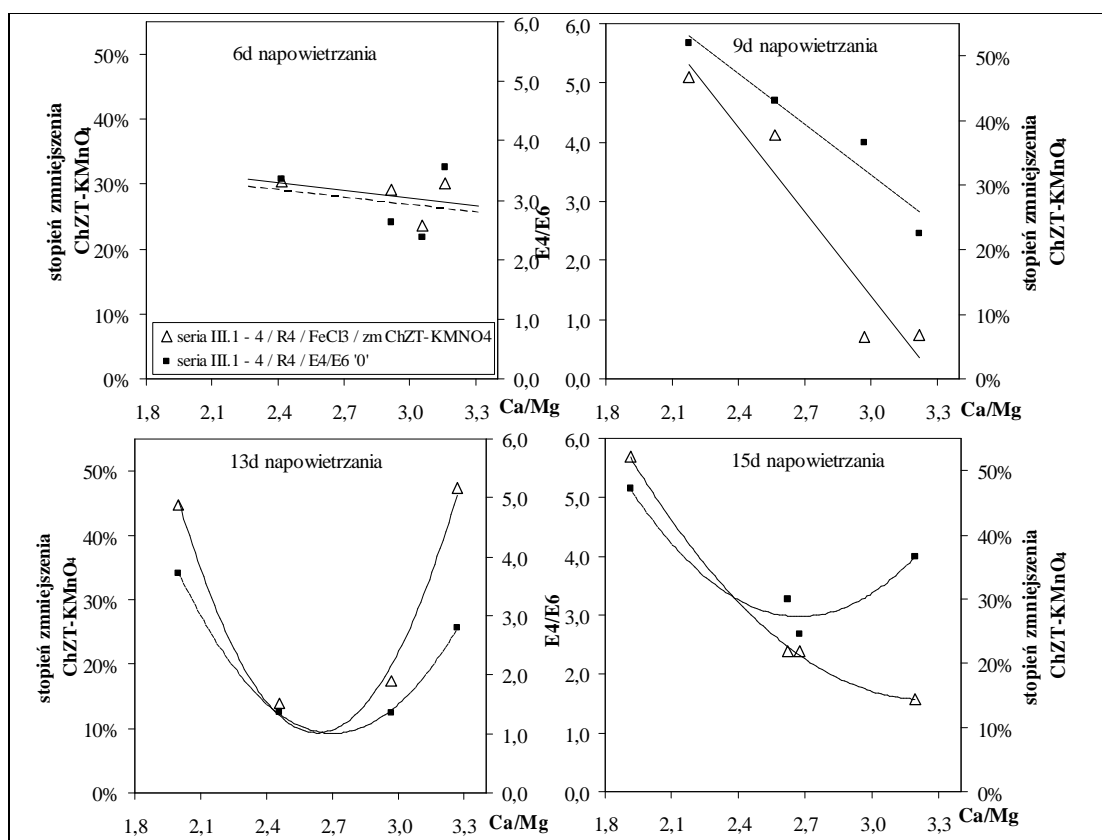
Równoczesne istnienie zależności intensywności barwy i mętności oraz E4/E6 od stosunku molowego Ca/Mg wskazują na wpływ wartości Ca/Mg na stopień dyspersji zanieczyszczeń, a tym samym na wielkość cząsteczek w próbach. Obserwowano również, iż od składu wody zależała wartość wskaźnika E4/E6. W większości przypadków wraz ze wzrostem mętności, intensywności barwy, wartości absorbancji UV254, utlenialności, stężenia wapnia, i spadkiem stężenia magnezu (zwłaszcza w przypadku prób Odry) wartości E4/E6 malały – Rys. 19. C., ÷ Rys. 22. C., Rys. 23. C. ÷ Rys. 26. C.

3.3.2.2. Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na przebieg i wynik koagulacji

Przedstawione wyniki badań ukazują złożony wpływ wapnia i magnezu, a właściwie stosunku molowego Ca/Mg, na przebieg i wynik koagulacji. Iloraz Ca/Mg wpływa na stopień dyspersji zanieczyszczeń, a więc na liczbę i wielkość cząstek. Wskaźnikiem rozmiaru cząstek jest wartość stosunku E4/E6, odwrotnie proporcjonalna do wielkości lub ciężaru cząsteczkowego substancji organicznych [10]. Przeprowadzone badania wykazały, że wskaźnik E4/E6 rośnie w miarę postępu procesów biochemicznego rozkładu, jak również po koagulacji lub filtracji w wyniku destabilizacji oraz zatrzymania dużych cząstek [13].

Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych, z wód preparowanych Odry i Oławy, w wyniku koagulacji, zarówno chlorkiem glinu jak i chlorkiem żelaza (III), po 6 d

napowietrzania był niski, tylko w małym stopniu zależał od stosunku molowego Ca/Mg. Podobny przebieg uzyskano dla zależności E4/E6 w funkcji Ca/Mg. Podczas koagulacji równocześnie przebiegały reakcje z koagulantem oraz procesy wymiany jonowej – Rys. 17 ÷ Rys. 26. D, aneks Rys. 3.5., Rys. 3.6. Uzyskane wyniki wskazują na występowanie w wodzie stosunkowo dużych, o zbliżonym rozmiarze cząstek tworzących KHO, o czym świadczy niska wartość wskaźnika E4/E6 i mała jego zmienność – aneks, Tab. 3.7.1. ÷ Tab. 3.7.4.



Rys. 28. Wartość wskaźnika E4/E6 oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji, z preparowanych wód Odry, po różnych okresach napowietrzania, w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

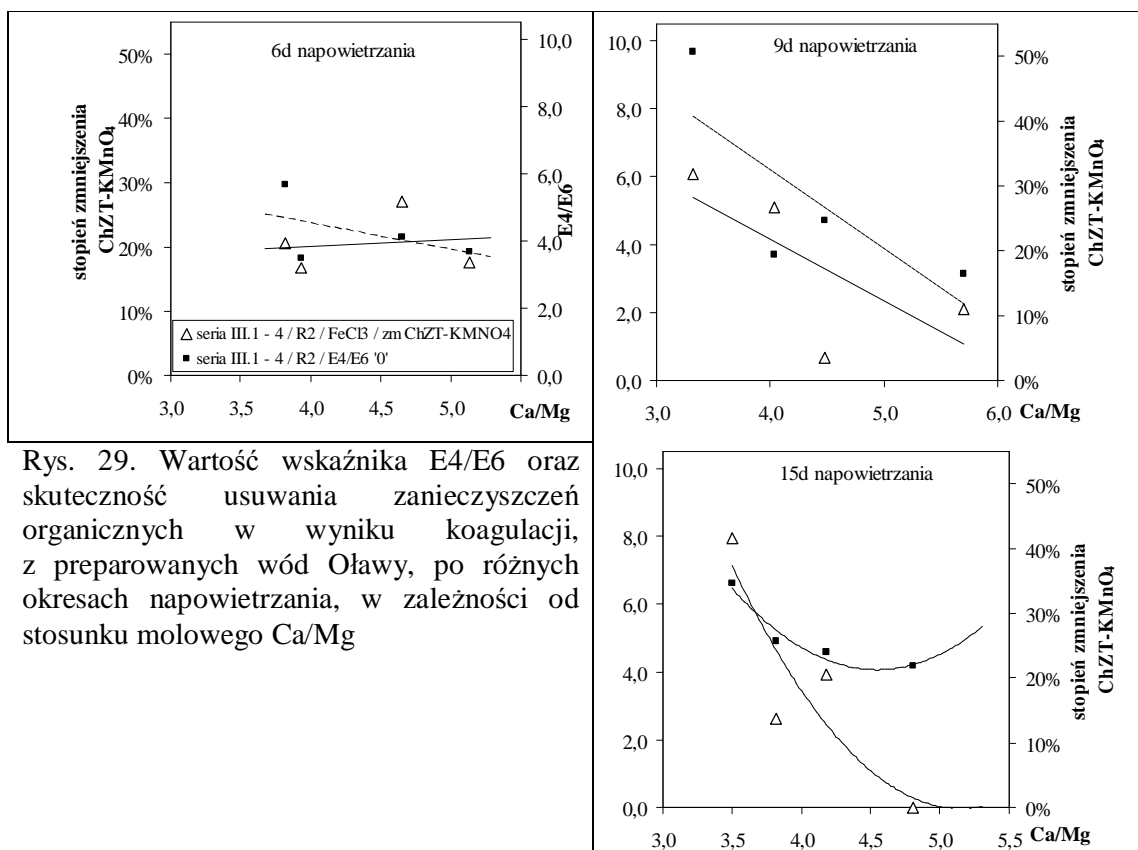
Jednym z etapów koagulacji jest proces flokulacji. Przyjmując oznaczenia: R_j (R_i) – promień strefy oddziaływania cząstki, n_j – liczba cząstek, G – gradient prędkości ruchu cieczy, prawdopodobieństwo kolizji jednakowych cząstek w czasie flokulacji, zależy od ich wielkości oraz liczby, co wyraża się równaniem [1]:

$$I = 4/3 \pi R_j^3 n_j^2 G \quad (1)$$

Jeżeli następuje rozpad cząstek o promieniu R_j , na np. dwukrotnie mniejsze cząstki o promieniu R_i , to przekształcając równanie (1) można obliczyć, iż prawdopodobieństwo zderzeń cząstek gwałtownie wzrasta:

$$I = 4/3 \pi R_j^3 \left(\frac{R_j}{R_i} \right)^9 n_j^2 G \quad (2)$$

W okresie napowietrzania od 9 d do 15 d stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych (dla Odry i Oławy) oraz wartości E4/E6 w wodzie surowej zależały od stosunku molowego Ca/Mg, a krzywe obrazujące te zależności miały podobny charakter. Zmienność wskaźnika E4/E6 wskazuje na zróżnicowanie cząstek pod względem wielkości, w wyniku rozpadu większych cząstek na mniejsze – wzrost wartości E4/E6 oraz równocześnie na ich aglomerację – spadek E4/E6 w odniesieniu do wyników uzyskanych po 6 d napowietrzania – Rys. 17. ÷ Rys. 20. Rozpad cząstek na mniejsze powoduje, zgodnie z równaniem (2), gwałtowny wzrost prawdopodobieństwa zderzeń podczas flokulacji, a tym samym wzrost stopnia usuwania zanieczyszczeń. [13]



Rys. 29. Wartość wskaźnika E4/E6 oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji, z preparowanych wód Oławy, po różnych okresach napowietrzania, w zależności od stosunku molowego Ca/Mg

Wpływ stopnia dyspersji cząstek zanieczyszczeń na ich usuwanie w procesie koagulacji solami glinu i żelaza (III) wynika ze ścisłej zależności stopnia zmniejszenia utlenialności od wartości wskaźnika E4/E6 – Tab. 5., Tab. 6. oraz z jednoczesnego istnienia zależności obu tych wielkości od wartości stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 28., Rys. 29. Uzyskane współczynniki determinacji R^2 dla zależności stopnia zmniejszenia utlenialności od E4/E6 wahają się w granicach od 0,899 do 0,938.

4. BADANIA WPLYWU RÓWNOWAGI WAPNIOWO – MAGNEZOWEJ KOMPLEKSU HUMUSOWO – ORGANICZNEGO, W PRÓBACH Z ODRY I OŁAWY ORAZ DAWKOWANIA OBOJĘTNYCH SOLI WAPNIA I MAGNEZU NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ZANIECZYSZCZEŃ ORAZ NA WYNIK I CHEMIZM KOAGULACJI

Przedstawiono zestawienie wyników badań wpływu równowagi wapniowo – magnezowej KHO oraz dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji. Badania prowadzono na próbach pobieranych z Odry lub Oławy (R1, R4) i z dawkowaniem chlorku wapnia (R2, R5) lub chlorku magnezu (R3, R6).

W aneksie sporządzono zestawienie tabelaryczne wyników badań – aneks, Tab. 4.1., Tab. 4.2. Tą część badawczą nazwano serią IV. Wykonano 7 testów badawczych: IV.1. ÷ IV.7.

Wykorzystane roztwory badawcze oznaczono następująco:

R1 – woda z Odry,

R2 – woda z Odry, chlorek wapnia,

R3 – woda z Odry, chlorek magnezu,

R4 – woda z Oławy,

R5 – woda z Oławy, chlorek wapnia,

R6 – woda z Oławy, chlorek magnezu.

4.1. Wyniki badań

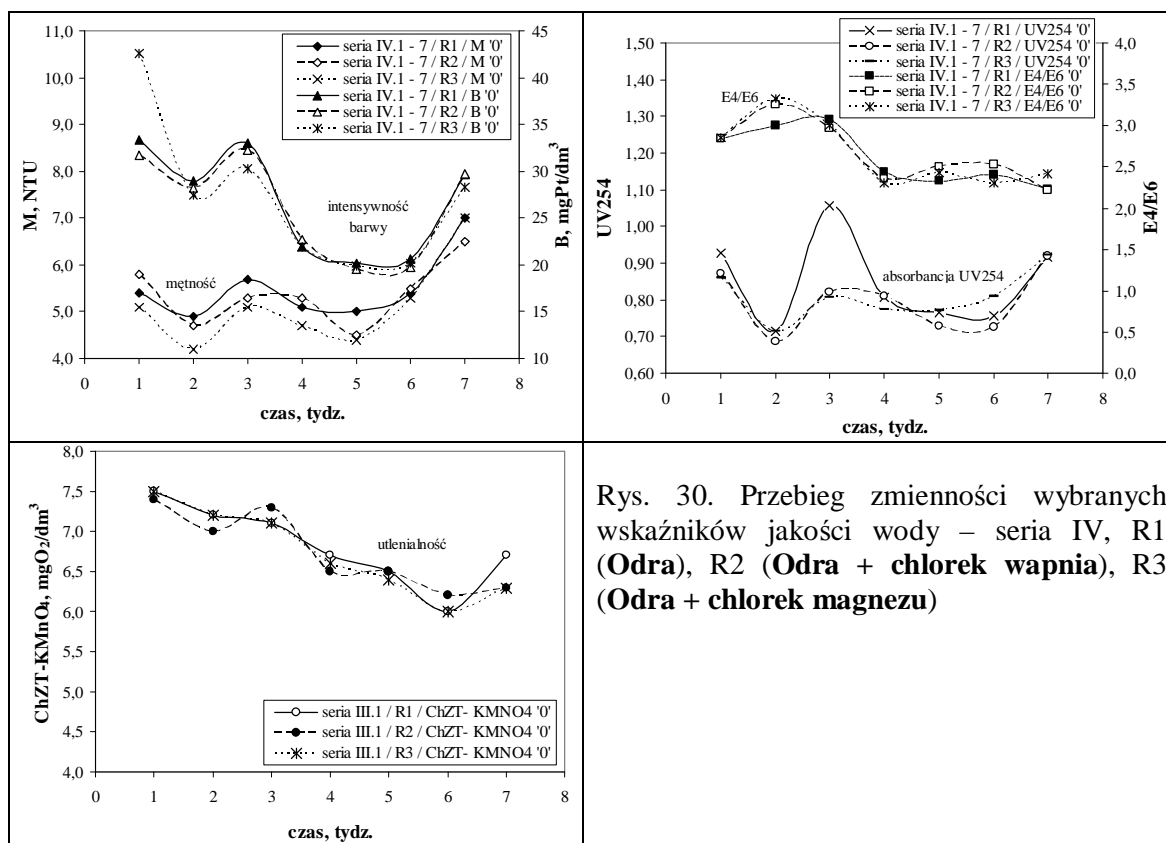
4.1.1. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skład wody

Skład badanych prób przedstawiono w tabelach – aneks, Tab. 4.1, Tab. 4.2. oraz zawarto w rozdziale II.4. *Charakterystyka roztworów badawczych.*

Próby z Odry (R1– Odra, R2 – Odra + CaCl₂, R3 – Odra + MgCl₂)

Skład wody w badanym okresie ulegał wahaniom – wartości utlenialności (od 6,0 mgO₂/dm³ do 7,5 mgO₂/dm³), intensywności barwy (od 20 mgPt/dm³ do 33 mgPt/dm³), mętności (od 4,9 NTU do 10 NTU), absorbancji UV254 (od 0,76 do 1,1) zmieniały się podobnie – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1.

Dawkowanie soli wapnia i magnezu do prób Odry spowodowało zmianę stosunku molowego Ca/Mg ze średniej wartości 2,2 (z przedziału 1,9 ÷ 2,7) – wzrost w wyniku dawkowania chlorku wapnia do średniej 2,9 (z przedziału 2,3 ÷ 3,6) – Odra + CaCl₂ (R2), spadek w wyniku dawkowania chlorku magnezu do średniej wartości 1,2 (z przedziału 1,1 ÷ 1,4) – Odra + MgCl₂ (R3) – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1. Dawkowanie chlorku wapnia lub magnezu spowodowało wzrost przewodności średnio o 0,1 mS/cm – aneks, Tab. 4.1.



Rys. 30. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria IV, R1 (Odra), R2 (Odra + chlorek wapnia), R3 (Odra + chlorek magnezu)

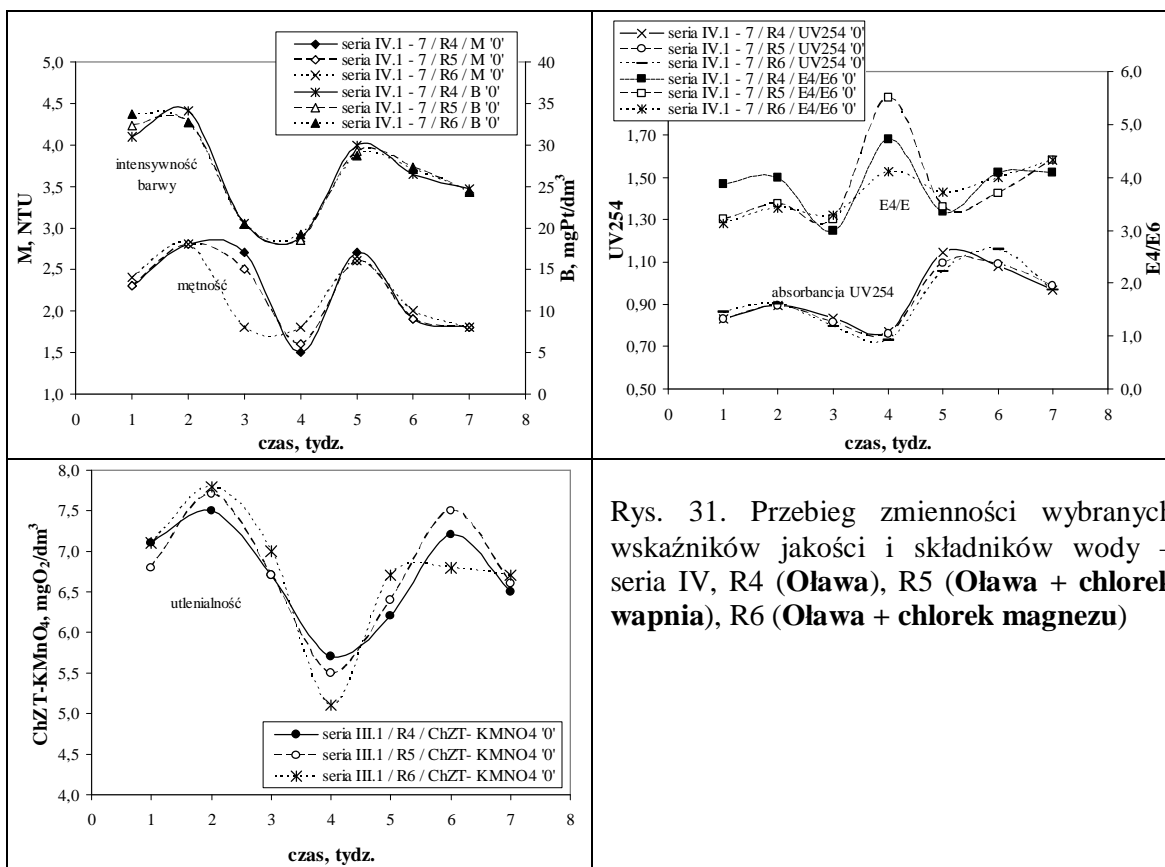
Najniższą intensywność barwy zaobserwowano w 4., 5. i 6. tygodniu (seria IV.4., IV.5. i IV.6.), najwyższą w 1. i 3. tygodniu (IV.1., IV.3.), podobnie w próbach z dawkowaniem soli wapnia i magnezu – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1. Dawkowanie obojętnych soli wapnia i magnezu spowodował spadek mętności, odpowiednio CaCl₂ (R2) średnio o 0,6 NTU, natomiast MgCl₂ (R3) średnio o 0,9 NTU – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1. Najniższą mętność zaobserwowano w 2. i 5. tygodniu (seria IV.2., IV.5.), najwyższą w 7. tygodniu (IV.7.) – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1. Dodanie obojętnych soli nie powodowało zasadniczej zmiany utlenialności. Stwierdzono spadek utlenialności od 1. do 7. tygodnia trwania serii badawczej – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1. Absorbancja UV254 zmieniała się pod wpływem dawkowania soli wapnia – spadek dochodzący do 0,23 i soli magnezu – spadek o maksymalnie 0,25 lub wzrost dochodzący do 0,05 – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1. Najwyższą absorbancję UV254 obserwowano w 1., 3. i 7. tygodniu (seria IV.1, IV.3., IV.7.) – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1. Wartość wskaźnika E4/E6

praktycznie nie zmieniała się pod wpływem dawkowania soli wapnia i magnezu. Obserwowane zmiany wynosiły $\pm 0,1$ – Rys. 30., aneks, Tab. 4.1.

Próby z Oława (R1 – Oława, R2 – Oława + CaCl_2 , R3 – Oława + MgCl_2)

Skład wody w badanym okresie ulegał wahaniom – utlenialność (od $5,7 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ do $7,5 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$), intensywność barwy (od $19 \text{ mgPt}/\text{dm}^3$ do $34 \text{ mgPt}/\text{dm}^3$), mętność (od 1,5 NTU do 2,8 NTU), absorbancja UV254 (od 0,77 do 1,2) zmieniały się podobnie – Rys. 31. aneks, Tab. 4.2.

Dawkowanie soli wapnia i magnezu do prób z Oławy spowodowało zmianę stosunku molowego Ca/Mg ze średniej wartości 3,7 (z przedziału $3,4 \div 4,1$) – wzrost w wyniku dawkowania chlorku wapnia do średniej 4,8 (z przedziału $4,3 \div 5,3$) – Oława + CaCl_2 (R5), spadek w wyniku dawkowania chlorku magnezu do średniej 1,9 (z przedziału $1,6 \div 2,5$) – Oława + MgCl_2 (R6) – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Dodanie chlorku wapnia lub magnezu spowodowało wzrost przewodności, średnio o $0,2 \text{ mS}/\text{cm}$ – aneks, Tab. 4.2.

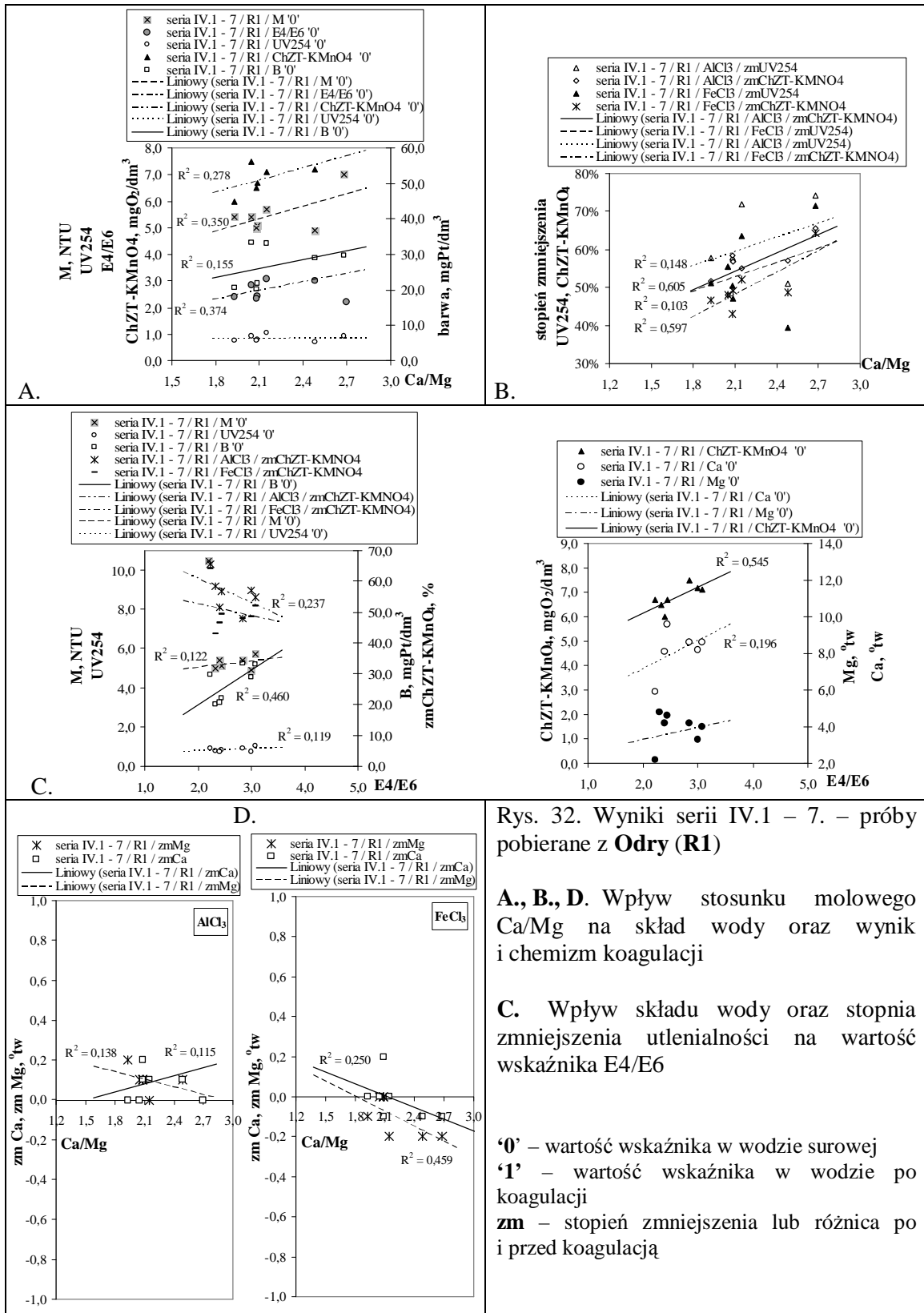


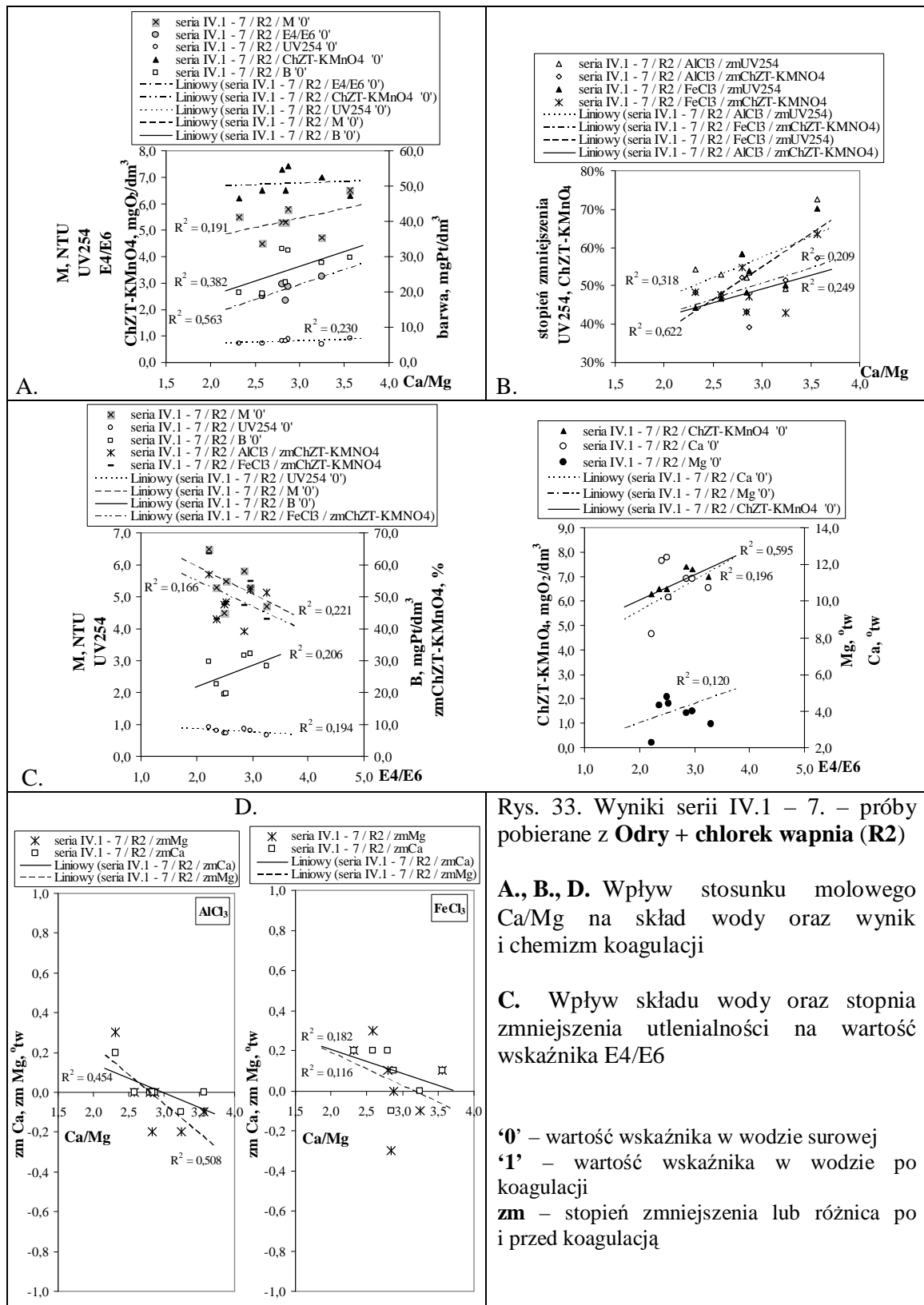
Rys. 31. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości i składników wody – seria IV, R4 (Oława), R5 (Oława + chlorek wapnia), R6 (Oława + chlorek magnezu)

Najniższa intensywność barwy zaobserwowano w 1., i 2. tygodniu (seria IV.1., IV.2.), najwyższą w 3. i 4. tygodniu (IV.3., IV.4.), podobnie w próbach z dawkowaniem soli wapnia

i magnezu – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Mętność nie uległa zasadniczym zmianom wskutek dawkowania soli wapnia i magnezu. Najwyższą wartość obserwowano w 2., 3. i 5. tygodniu (seria IV.2., IV.3., IV.5.), najniższą w 4. i 7. tygodniu (seria IV.4., IV.7.) – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Absorbancja UV254 wzrosła w ostatnich tygodniach trwania serii badawczej w stosunku do początkowego etapu – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Dawkowanie soli wapnia spowodowało spadek UV254 maksymalnie o 0,05 lub niewielki wzrost o 0,02 – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Dawkowanie soli magnezu miało większy wpływ – spadek lub wzrost UV254 dochodzący do 0,09 – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Natomiast utlenialność od 1. do 4. tygodnia malała, a następnie zaobserwowano wzrost jej wartości – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Dawkowanie soli wapnia spowodowało wzrost lub spadek utlenialności dochodzący do $0,3 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, a soli magnezu – wzrost lub spadek o maksymalnie $0,6 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2. Wskaźnik E4/E6 zmieniał się pod wpływem dawkowania soli wapnia i magnezu, jego wartość rosła lub malała o maksymalnie 0,8 – Rys. 31., aneks, Tab. 4.2.

Stopień zanieczyszczenia oraz wartości E4/E6 rosły wraz ze wzrostem Ca/Mg – Rys. 32. ÷ Rys. 37. W punkcie równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego, który dla Odry wynosił ok. Ca/Mg = 2, dla Oławy ok. Ca/Mg = 3,0, uzyskano najniższą utlenialność (ok. $6 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ – Odra, Oława), intensywność barwy (ok. $20 \text{ mgPt}/\text{dm}^3$ – Odra, Oława), mętność (ok. 5 NTU – Odra, ok. 1 NTU – Oława), UV254, E4/E6 – Rys. 32. A., D., Rys. 35. A., D.



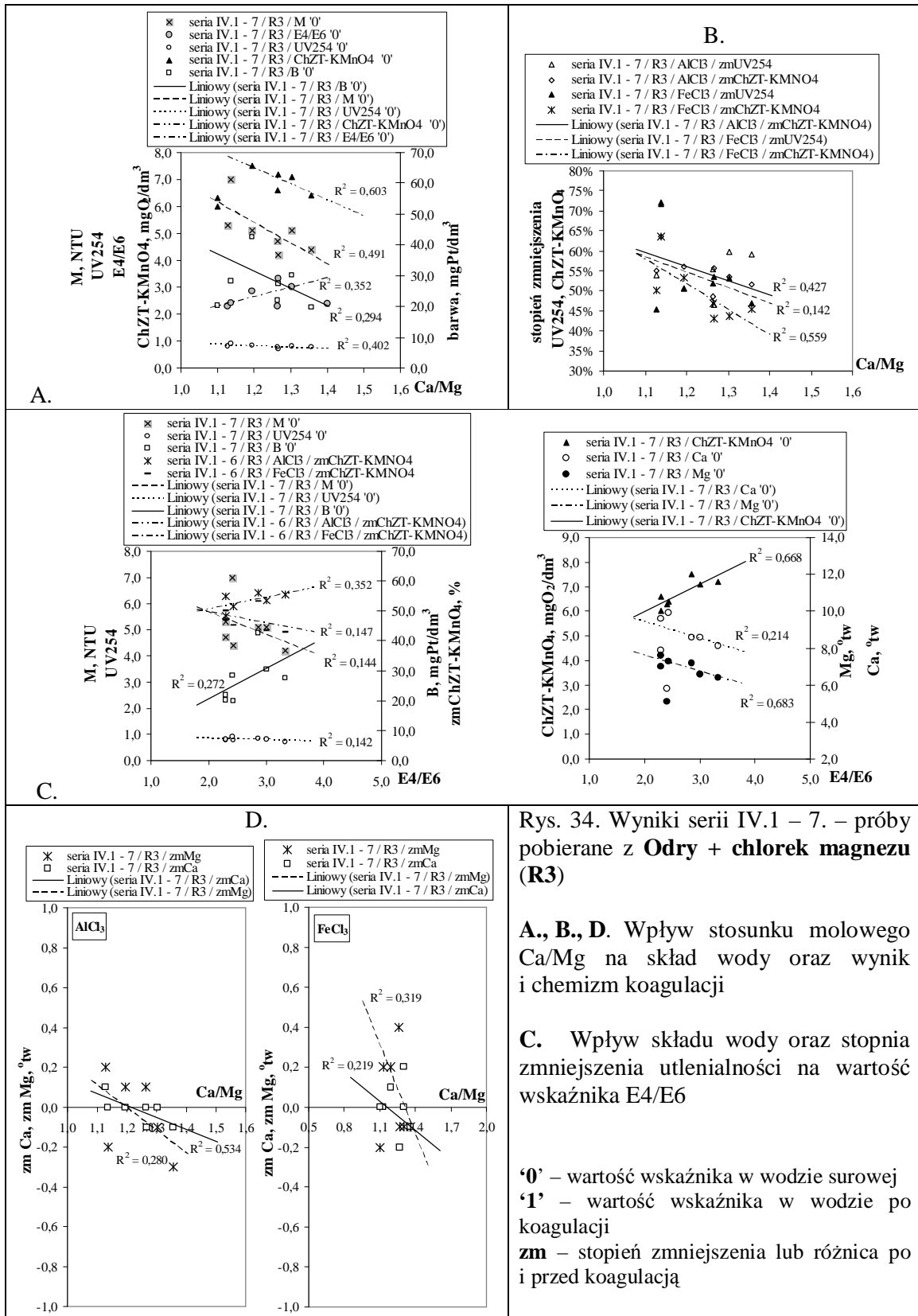


Rys. 33. Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z **Odry + chlorek wapnia (R2)**

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

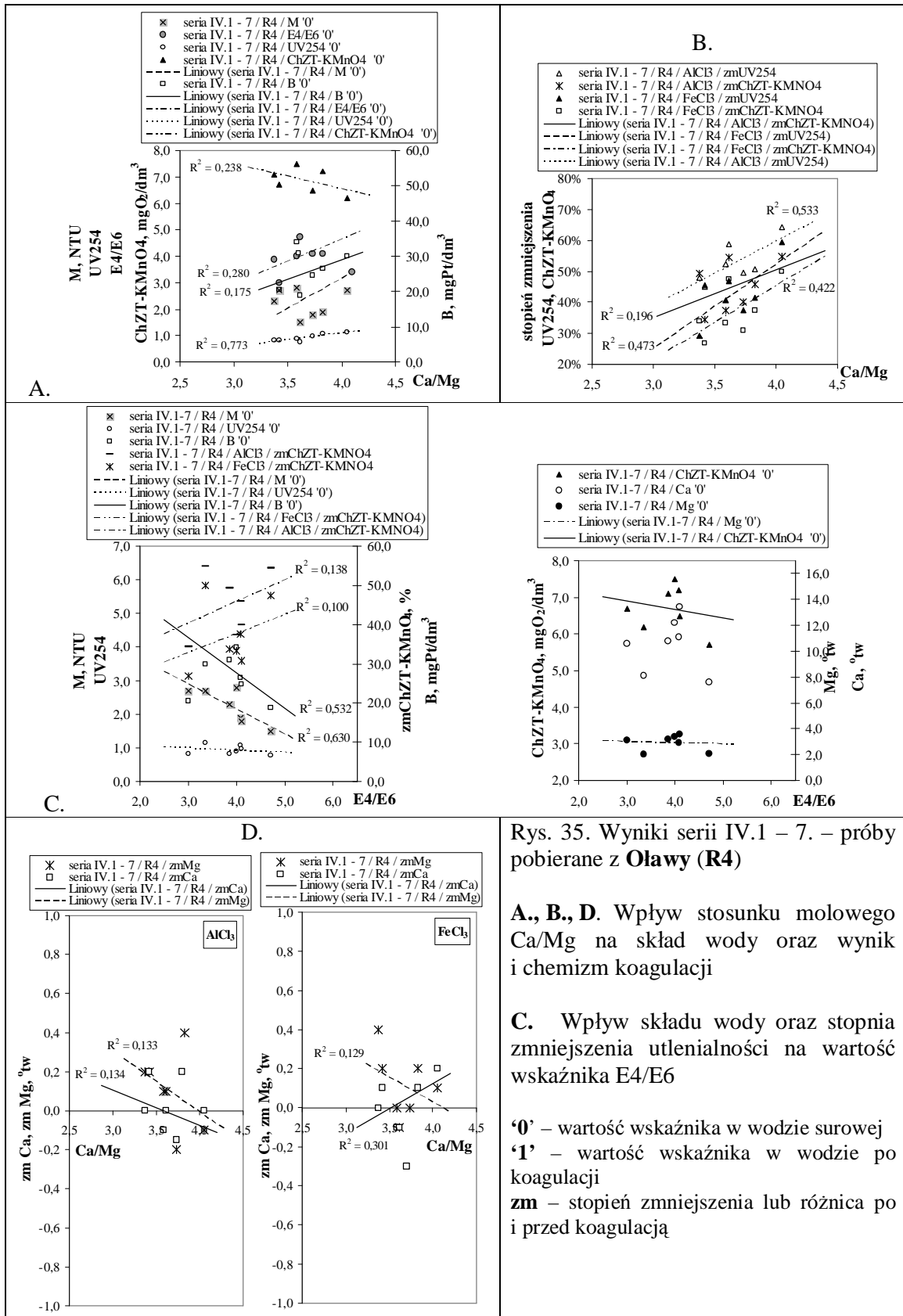


Rys. 34. Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Odry + chlorek magnezu (R3)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

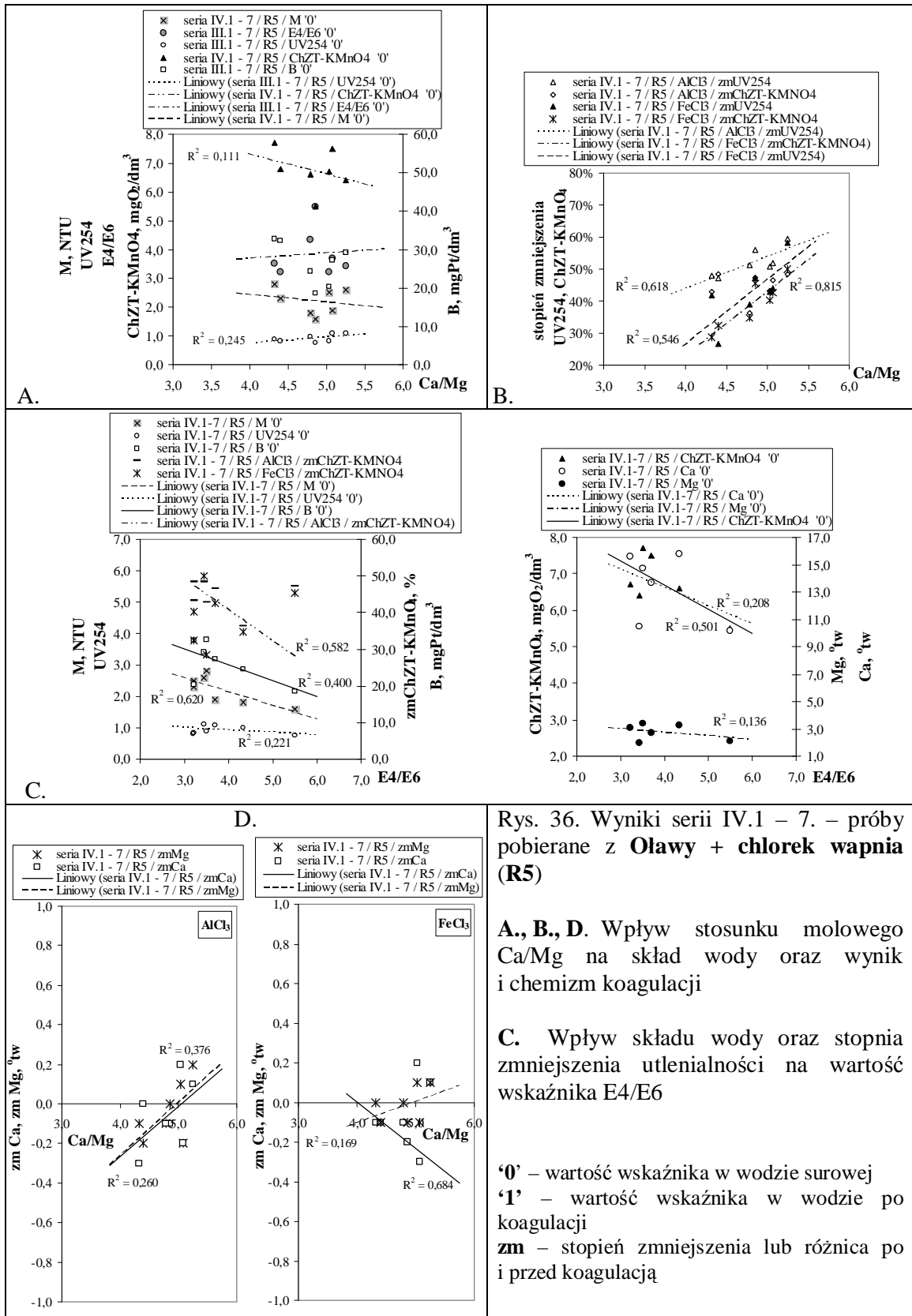


Rys. 35. Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Olawy (R4)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

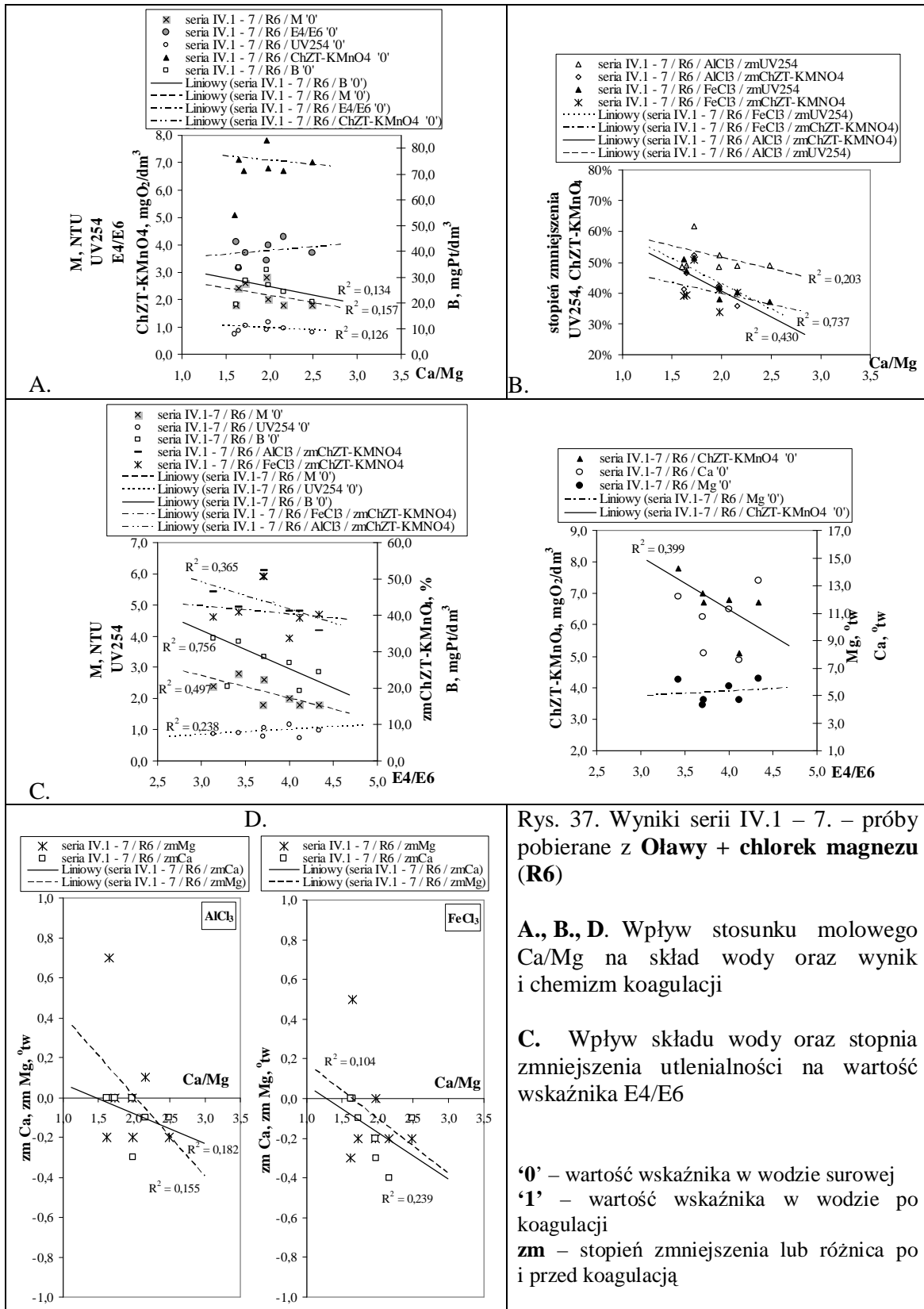


Rys. 36. Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Olawy + chlorek wapnia (R5)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 37. Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Oławy + chlorek magnezu (R6)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Dawkowanie obojętnych soli wapnia i magnezu

W przypadku Odry zależności utlenialności, intensywności barwy, mętności, UV254, E4/E6 w funkcji Ca/Mg miały charakter rosnący – Rys. 32., najniższe wartości funkcji $f = f(\text{Ca/Mg})$ badane wskaźniki przyjmowały w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO, natomiast najwyższe dla skrajnych Ca/Mg (krzywa typu A – Rys. 9.). Podobnie dla Oławy wraz ze wzrostem Ca/Mg wzrastała mętność, UV254 i E4/E6, natomiast utlenialność malała – Rys. 35.

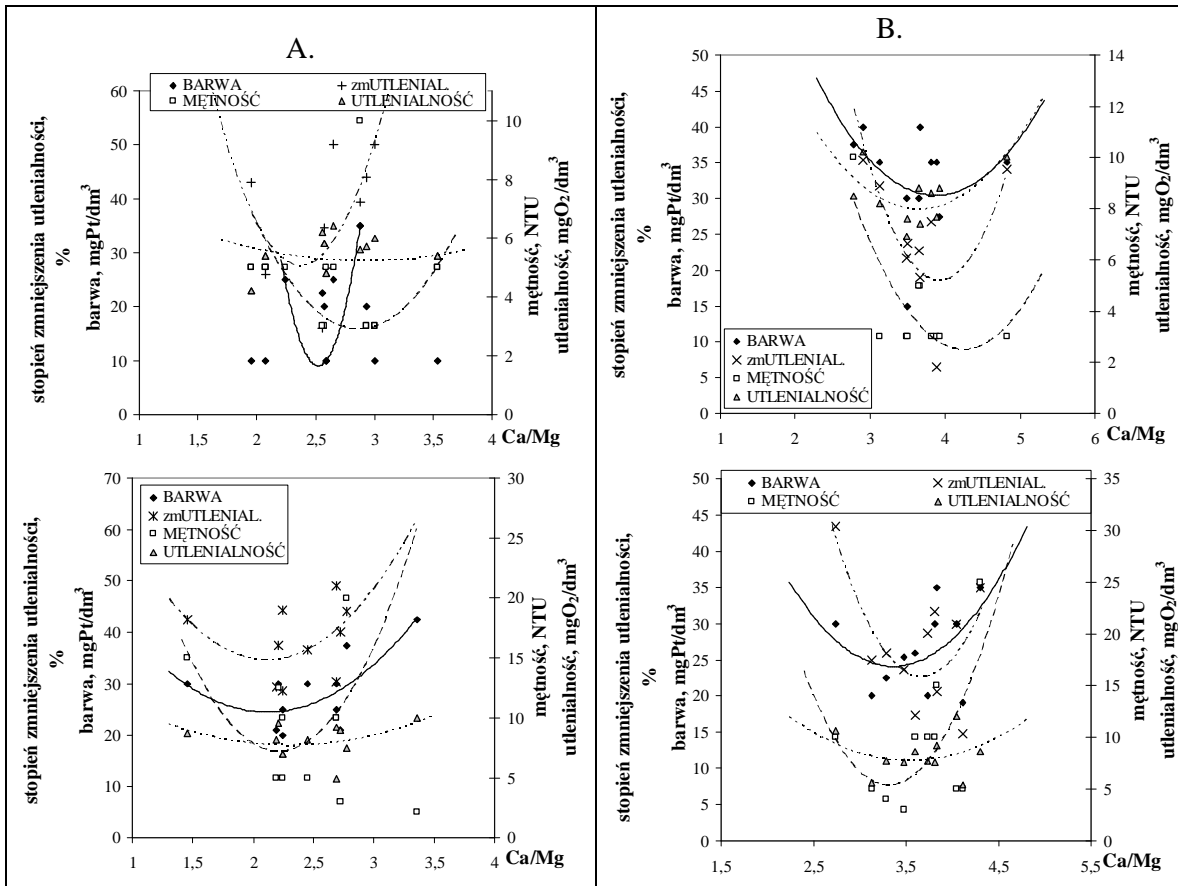
W wyniku dawkowania chlorku wapnia – R2 (Odra + CaCl₂), R5 (Oława + CaCl₂) – przebieg zależności utlenialności, intensywności barwy, mętności, UV254, E4/E6 w funkcji Ca/Mg nie ulegał zmianie – Rys. 32., Rys. 33., Rys. 35., Rys. 36. Wartości wskaźników były najniższe w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej (krzywa typu A – Rys. 9.). Nastąpiło jedynie przesunięcie w stronę wyższych wartości Ca/Mg (z początkowego Ca/Mg = 1,9 ÷ 2,7 do Ca/Mg = 2,3 ÷ 3,6 – Odra; z Ca/Mg = 3,4 ÷ 4,1 do Ca/Mg = 4,3 ÷ 5,3) – aneks, Tab. 4.1., Tab. 4.2. Tym samym zmieniła się wartość równowagowa Ca/Mg_{równow.}, dla Odry z ok. 2,0 (Odra) do 2,5 (Odra + CaCl₂) – Rys. 32., Rys. 33., dla Oławy z ok. 3,0 (Oława) do ok. 3,5 (Oława + CaCl₂) – Rys. 35., Rys. 36.

Dawkowanie soli magnezu (MgCl₂) wywołało zmianę przebiegu zależności $f = f(\text{Ca/Mg})$. W przypadku Odry nastąpiło odwrócenie $\text{ChZT-KMnO}_4 = \text{ChZT-KMnO}_4(\text{Ca/Mg})$, $M = M(\text{Ca/Mg})$, $B = B(\text{Ca/Mg})$ – najwyższe wartości wskaźników obserwowano w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO (krzywa typu B – Rys. 9.) – natomiast charakter E4/E6 = E4/E6(Ca/Mg) pozostał nadal rosnący – Rys. 32., Rys. 34.

Podobne zmiany zaobserwowano dla wód Oławy – Rys. 35., Rys. 37. Zmienił się zakres wartości Ca/Mg, po dodaniu chlorku magnezu wynosił dla Odry 1,1 ÷ 1,4, a dla Oławy 1,6 ÷ 2,5 – aneks, Tab. 4.1., Tab. 4.2. Przesunęły się również wartości Ca/Mg_{równow.}, dla Odry z ok. 2,0 (Odra) do 1,1 (Odra + MgCl₂) – Rys. 32., Rys. 34., dla Oławy z ok. 3,0 (Oława) do ok. 1,5 (Oława + MgCl₂) – Rys. 35., Rys. 37.

Otrzymane wykresy – Rys. 32. ÷ Rys. 37., obrazują zależności tylko dla wartości większych od punktu równowagi wapniowo – magnezowej KHO, co wynika ze składu badanych wód. Natomiast w pracy [122] badania prowadzono również na wodach Odry i Oławy, a otrzymane zależności dotyczące składu wody (mętności, intensywności barwy, utlenialności) oraz stopnia usuwania zanieczyszczeń, miały charakter paraboli, z ekstremum w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO (krzywe typu A – Rys. 9.) – Rys. 38. Poza punktem

równowagowym stopień zanieczyszczenia wzrastał przyjmując wartości maksymalne dla skrajnych Ca/Mg, a minimalne w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO. Przedstawione zależności (Rys. 38) sporządzono na podstawie danych zawartych w pracy [122].



Rys. 38. Zależność intensywności barwy, mętności i utlenialności od stosunku molowego Ca/Mg w badaniach prowadzonych na A. – wodach Odry, B. – wodach Oławy [122]

Stwierdzono, iż wskaźniki jakości wody (intensywność barwy, mętność, utlenialność, absorbancja UV254) oraz stężenie wapnia i magnezu wpływały na wartości E4/E6 – Rys. 32. C. ÷ Rys. 37. C. W przypadku Odry były to głównie zależności liniowe o podobnym przebiegu i charakterze rosnącym – Rys. 32. C. ÷ Rys. 34. C., natomiast w przypadku Oławy – o charakterze malejącym – Rys. 35. C. ÷ Rys. 37. C.

Wartości uzyskanych współczynników determinacji R^2 , dla zależności poszczególnych wskaźników w funkcji Ca/Mg, zawierają się w szerokich granicach dla Odry (Odra, Odra + CaCl₂, Odra + MgCl₂) od 0,155 do 0,603 – Tab. 7., dla Oławy (Oława, Oława + CaCl₂, Oława + MgCl₂) od 0,108 do 0,773 – Tab. 8. Natomiast dla wyznaczonych zależności f(E4/E6) wartości R^2 należą odpowiednio do przedziałów, dla Odry 0,119 ÷ 0,683 – Tab. 7., dla Oławy 0,122 ÷ 0,756 – Tab. 8.

4.1.2. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skuteczność koagulacji

Stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji chlorkiem glinu lub chlorkiem żelaza (III) zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg, a zatem od stanu równowagi wapniowo – magnezowej – Rys. 32. ÷ Rys. 37. Wyznaczono również zależności stopnia zmniejszania utlenialności w funkcji wskaźnika E4/E6, związanego w wielkością cząstek.

Podobnie jak przy zależnościach dotyczących składu wód, również i w tym przypadku uzyskane krzywe obrazujące stopień zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń w funkcji Ca/Mg (stopień zmniejszenia utlenialności i absorbancji UV254) to tylko prawa strona paraboli (Rys. 38.), z minimum w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO (krzywe typu A – Rys. 9.). Dla zależności stopnia zmniejszenia utlenialności oraz absorbancji UV254 od wartości stosunku molowego Ca/Mg współczynniki determinacji R^2 dla Odry wahały się w przedziale od 0,103 do 0,605 – Tab. 7., dla Oławy od 0,196 do 0,815 – Tab. 8.

Równowagę wapniowo – magnezową kompleksu humusowo – organicznego zmieniano poprzez dawkowanie obojętnych soli wapnia lub magnezu i stwierdzono, zarówno dla Odry jak i dla Oławy, iż w ten sposób można w pewien sposób wpływać na wynik i przebieg koagulacji.

We wszystkich przypadkach koagulacji obserwowano proces wymiany jonowej kationów wapnia i magnezu, w zbliżonej ilości, rzędu $0,4^{\circ}\text{tw}$ – Rys. 32. D. ÷ Rys. 37. D.

Próby z Odry (R1 – Odra, R2 – Odra + CaCl_2 , R3 – Odra + MgCl_2)

W przypadku prób pobieranych z Odry (R1, R2, R3) stopień zmniejszenia intensywności barwy wynosił dla koagulantu glinowego od 50% do 85%, natomiast dla koagulantu żelazowego od 40% do 80%, przy czym dawkowanie soli magnezu poprawiło efekty tak, iż stopień usuwania mieścił się w przedziale od 60% do 80% – aneks, Tab. 4.1.

Dawkowanie chlorku wapnia nie zmieniło praktycznie charakteru wyznaczonych prostych, lecz przesunęło w kierunku wyższych wartości Ca/Mg. Natomiast dawkowanie chlorku magnezu spowodowało zmianę tych zależności. Maksymalny stopień zmniejszenia utlenialności uzyskano dla wartości Ca/Mg zbliżonych do równowagowych ($\text{Ca/Mg}_{\text{równow.}}$) kompleksu humusowo – organicznego.

Stopień zmniejszenia absorbancji UV254 wynosił od 51% do 74% (dla prób z dawkowaniem soli wapnia i magnezu był stosunkowo niższy) – Rys. 32. B. ÷ Rys. 34. B., aneks, Tab. 4.1. W przypadku koagulacji solami żelaza stopień zmniejszenia UV254, w próbach, do których dawkowano sole wapnia lub magnezu, zawierał się odpowiednio w przedziałach: 39% ÷ 71% dla Odry, 44% ÷ 70% dla Odry + CaCl₂, 45% ÷ 72% dla Odry + MgCl₂ – Rys. 32. B. ÷ Rys. 34. B., aneks, Tab. 4.1.

Tab. 7. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 32. ÷ Rys. 34.

zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 32. A (seria IV.1 – 7, R1)		Rys. 33. A (seria IV.1 – 7, R2)	
M = 1,57 Ca/Mg + 2,04	0,350	M = 0,713 Ca/Mg + 3,31	0,191
B = 8,40 Ca/Mg + 8,28	0,155	B = 8,28 Ca/Mg + 2,38	0,382
E4/E6 = 1,07 Ca/Mg + 0,399	0,374	E4/E6 = 1,13 Ca/Mg - 0,464	0,563
ChZT-KMnO ₄ = 1,52 Ca/Mg + 3,60	0,278	UV254 = 0,099 Ca/Mg + 0,509	0,230
Rys. 32. B (seria IV.1 – 7, R1)		Rys. 33. B (seria IV.1 – 7, R2)	
zmChZT-KMnO ₄ = 0,160 Ca/Mg + 0,208	0,605	zmChZT-KMnO ₄ = 0,072 Ca/Mg + 0,276	0,249
zmUV254 = 0,124 Ca/Mg + 0,333	0,148	zmUV254 = 0,106 Ca/Mg + 0,255	0,318
zmChZT-KMnO ₄ = 0,192 Ca/Mg + 0,079	0,597	zmChZT-KMnO ₄ = 0,081 Ca/Mg + 0,263	0,209
zmUV254 = 0,126 Ca/Mg + 0,263	0,103	zmUV254 = 0,170 Ca/Mg + 0,040	0,622
Rys. 32. C (seria IV.1 – 7, R1)		Rys. 33. C (seria IV.1 – 7, R2)	
M = 0,319 E4/E6 + 4,39	0,122	M = -0,860 E4/E6 + 7,66	0,221
B = 11,2 E4/E6 - 2,58	0,460	B = 6,82 E4/E6 + 8,11	0,206
UV254 = 0,120 E4/E6 + 0,535	0,119	UV254 = -0,102 E4/E6 + 1,07	0,194
ChZT-KMnO ₄ = 1,06 E4/E6 + 4,05	0,545	ChZT-KMnO ₄ = 1,02 E4/E6 + 4,01	0,595
Ca = 1,53 E4/E6 + 4,08	0,196	Ca = 1,67 E4/E6 + 6,10	0,196
zmChZT-KMnO ₄ = -7,76 E4/E6 + 76,4	0,237	Mg = 1,06 E4/E6 + 1,23	0,120
Rys. 32. D (seria IV.1 – 7, R1)		zmChZT-KMnO ₄ = -8,10 E4/E6 + 71,2	0,166
zmCa = 0,136 Ca/Mg - 0,206	0,115	Rys. 33. D (seria IV.1 – 7, R2)	
zmMg = -0,125 Ca/Mg + 0,365	0,138	zmCa = -0,148 Ca/Mg + 0,441	0,454
zmCa = -0,198 Ca/Mg + 0,423	0,250	zmMg = -0,296 Ca/Mg + 0,825	0,508
zmMg = -0,251 Ca/Mg + 0,454	0,459	zmCa = -0,120 Ca/Mg + 0,447	0,182
Rys. 34. A (seria IV.1 – 7, R3)		zmMg = -0,165 Ca/Mg + 0,519	0,116
M = -7,59 Ca/Mg + 14,5	0,491	Rys. 34. C (seria IV.1 – 7, R3)	
B = -55,8 Ca/Mg + 98,3	0,294	M = -0,868 E4/E6 + 7,43	0,144
E4/E6 = 3,48 Ca/Mg - 1,53	0,352	B = 10,3 E4/E6 - 0,089	0,272
UV254 = -0,500 Ca/Mg + 1,43	0,402	UV254 = -0,868 E4/E6 + 7,43	0,144
ChZT-KMnO ₄ = -5,90 Ca/Mg + 14,5	0,603	ChZT-KMnO ₄ = 1,11 E4/E6 + 3,78	0,668
Rys. 34. B (seria IV.1 – 7, R3)		Ca = -0,875 E4/E6 + 11,2	0,214
zmChZT-KMnO ₄ = -0,357 Ca/Mg + 0,989	0,427	Mg = -0,874 E4/E6 + 9,38	0,683
zmChZT-KMnO ₄ = -0,631 Ca/Mg + 1,27	0,559	zmChZT-KMnO ₄ = 4,02 E4/E6 + 42,5	0,352
zmUV254 = -0,382 Ca/Mg + 1,00	0,142	zmChZT-KMnO ₄ = -3,58 E4/E6 + 56,7	0,147
		Rys. 34. D (seria IV.1 – 7, R3)	
		zmCa = -0,592 Ca/Mg + 0,717	0,534
		zmMg = -1,13 Ca/Mg + 1,35	0,280
		zmCa = -0,480 Ca/Mg + 0,554	0,219
		zmMg = -1,50 Ca/Mg + 1,96	0,319

Koagulacja zarówno solami glinu jak i solami żelaza spowodowała zmniejszenie utlenialności o ok. 50%. Stopień zmniejszenia utlenialności (zmChZT-KMnO₄) wynosił 51,7% dla Ca/Mg = 1,9 i wzrastał do ok. 65% wraz ze wzrostem Ca/Mg (do Ca/Mg = 2,7) – Rys. 32. Zależność ta została odwrócona po dawkowaniu soli magnezu. Po dodaniu chlorku magnezu wraz ze wzrostem Ca/Mg malała wartość zmChZT-KMnO₄. Dla Ca/Mg = 1,1 stopień zmniejszenia utlenialności wynosił 50,0 % (koagulant żelazowy), 55,0% (koagulant glinowy) i był najniższy dla Ca/Mg = 1,4 – Rys. 34.

Tab. 8. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 35. ÷ Rys. 37.

zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 35. A (seria IV.1 – 7, R4)		Rys. 36. A (seria IV.1 – 7, R5)	
B = 11,0 Ca/Mg - 15,1	0,175	UV254 = 0,193 Ca/Mg - 0,007	0,245
E4/E6 = 1,67 Ca/Mg - 2,05	0,280	ChZT-KMnO ₄ = -0,702 Ca/Mg + 10,1	0,111
UV254 = 0,521 Ca/Mg - 0,974	0,773	Rys. 36. B (seria IV.1 – 7, R5)	
ChZT-KMnO ₄ = -0,921 Ca/Mg + 10,2	0,238	zmUV254 = 0,100 Ca/Mg + 0,041	0,618
Rys. 35. B (seria IV.1 – 7, R4)		zmChZT-KMnO ₄ = 0,198 Ca/Mg - 0,564	0,815
zmChZT-KMnO ₄ = 0,154 Ca/Mg - 0,111	0,196	zmUV254 = 0,203 Ca/Mg - 0,549	0,546
zmUV254 = 0,208 Ca/Mg - 0,234	0,533	Rys. 36. C (seria IV.1 – 7, R5)	
zmChZT-KMnO ₄ = 0,237 Ca/Mg - 0,497	0,422	M = -0,432 E4/E6 + 3,87	0,620
zmUV254 = 0,271 Ca/Mg - 0,561	0,473	B = -4,25 E4/E6 + 42,8	0,400
Rys. 35. C (seria IV.1 – 7, R4)		UV254 = -0,076 E4/E6 + 1,24	0,221
M = -0,737 E4/E6 + 5,10	0,630	ChZT-KMnO ₄ = -0,663 E4/E6 + 9,35	0,501
B = -9,01 E4/E6 + 63,7	0,532	Ca = -1,34 E4/E6 + 18,683	0,208
zmChZT-KMnO ₄ = 5,46 E4/E6 + 24,0	0,138	Mg = -0,262 E4/E6 + 3,80	0,136
zmChZT-KMnO ₄ = 4,88 E4/E6 + 18,2	0,100	zmChZT-KMnO ₄ = -8,42 E4/E6 + 74,4	0,582
Rys. 35. D (seria IV.1 – 7, R4)		Rys. 36. D (seria IV.1 – 7, R5)	
zmCa = -0,180 Ca/Mg + 0,645	0,134	zmCa = 0,253 Ca/Mg - 1,28	0,260
zmMg = -0,311 Ca/Mg + 1,24	0,133	zmMg = 0,268 Ca/Mg - 1,33	0,376
zmCa = 0,260 Ca/Mg - 0,916	0,301	zmCa = -0,233 Ca/Mg + 0,932	0,684
zmMg = -0,256 Ca/Mg + 1,05	0,129	zmMg = 0,107 Ca/Mg - 0,529	0,169
Rys. 37. A (seria IV.1 – 7, R6)		Rys. 37. C (seria IV.1 – 7, R6)	
M = -0,535 Ca/Mg + 3,21	0,157	M = -0,725 E4/E6 + 4,91	0,497
B = -6,58 Ca/Mg + 39,4	0,134	B = -10,5 E4/E6 + 67,2	0,756
UV254 = -0,154 Ca/Mg + 1,26	0,126	UV254 = 0,154 E4/E6 + 0,385	0,238
Rys. 37. B (seria IV.1 – 7, R6)		ChZT-KMnO ₄ = -1,69 E4/E6 + 13,2	0,340
zmUV254 = -0,077 Ca/Mg + 0,669	0,203	zmChZT-KMnO ₄ = -7,50 E4/E6 + 71,6	0,365
zmUV254 = -0,165 Ca/Mg + 0,758	0,737	Rys. 37. D (seria IV.1 – 7, R6)	
zmChZT-KMnO ₄ = -0,167 Ca/Mg + 0,741	0,430	zmCa = -0,151 Ca/Mg + 0,222	0,182
		zmMg = -0,402 Ca/Mg + 0,810	0,155
		zmCa = -0,236 Ca/Mg + 0,300	0,239
		zmMg = -0,281 Ca/Mg + 0,459	0,104

Próby z Oławy (R1 – Oława, R2 – Oława + CaCl₂, R3 – Oława + MgCl₂)

W przypadku prób pobieranych z Oławy stopień zmniejszenia intensywności barwy podczas koagulacji koagulantem glinowym wynosił średnio 63%. Zastosowanie koagulantu żelazowego spowodowało stosunkowo mniejszą skuteczność, a dawkowanie soli wapnia i magnezu spowodowało jej zwiększenie; i tak dla Oławy stopień zmniejszenia wynosił 15% ÷ 67%, dla Oławy + CaCl₂ – 29% ÷ 68%, dla Oławy + MgCl₂ – 19% ÷ 68% – aneks, Tab.4.2.

Stopień zmniejszenia absorbancji UV254, podczas koagulacji koagulantem glinowym wynosił ok. 50%, koagulantem żelazowym ok. 40% – Rys. 35. B ÷ Rys. 37. B., aneks, Tab. 4.2. Stopień zmniejszenia utlenialności (zmChZT-KMnO₄) wzrastał wraz ze wzrostem Ca/Mg, od 34,3% koagulant glinowy, 33,8% – koagulant żelazowy (dla Ca/Mg = 3,4) do 54,8% – koagulant glinowy, 50,0% – koagulant żelazowy (dla Ca/Mg = 4,1). Natomiast po dawkowaniu soli wapnia zmChZT-KMnO₄ wynosił minimalnie 28,6% (Ca/Mg = 4,3), maksymalnie 50,0% (Ca/Mg = 5,3). Średni stopień usunięcia ChZT-KMnO₄ wynosił dla prób z Oławy oraz prób z solami wapnia i magnezu – 45% – koagulant glinowy, 37% (zwiększony przez dawkowanie soli wapnia do 39%, soli magnezu do 42%) – koagulant żelazowy. Dawkowanie soli magnezu spowodowało odwrócenie zależności stopnia zmniejszenia utlenialności od stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 35., Rys. 37.

Zależności stopnia zmniejszenia utlenialności w funkcji E4/E6 były podobne dla obu koagulantów i najczęściej miały charakter liniowy, malejący – Rys. 32. C ÷ Rys. 37. C. Uzyskane współczynniki determinacji R², ze względu na niewielką liczbę punktów i małą zmienność wartości wahały się w granicach: 0,147 ÷ 0,352 – Odra, 0,100 ÷ 0,582 – Oława – Tab. 7., Tab. 8. Stwierdzono również istnienie zależności f(E4/E6) dla mętności, intensywności barwy, absorbancji UV254, utlenialności, stężenia wapnia i magnezu – Rys. 32. C ÷ Rys. 37. C. Wynik koagulacji wpływał na wartość E4/E6 ponieważ jest to wskaźnik związany z wielkością i liczbą cząstek koloidalnych [1], [10].

4.2. Omówienie wyników badań

4.2.1. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skład wody

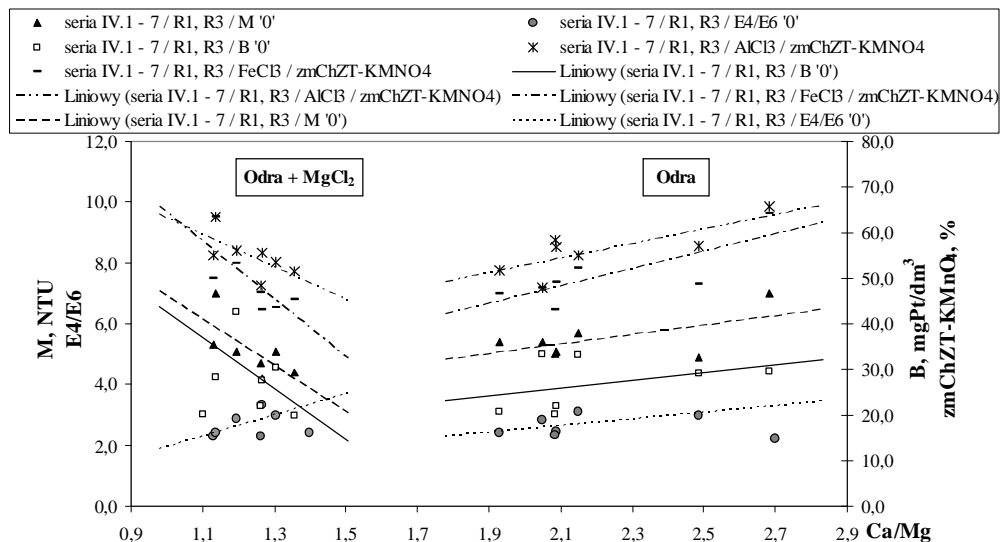
Jak wcześniej zaznaczono krzywe, sporządzone na podstawie pracy [122], obrazujące skład wody, tj. mętność, intensywność barwy, utleniałość w funkcji stosunku molowego Ca/Mg mają charakter paraboli – Rys. 38. Wskazuje to na spadek stężenia zanieczyszczeń do wartości minimalnej w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO. Zmiana stężenia zanieczyszczeń wywołana jest najprawdopodobniej destabilizacją zanieczyszczeń w wyniku zmiany wartości Ca/Mg.

Stosunek molowy Ca/Mg w wodach zanieczyszczonych, w miarę postępu procesów biochemicznego utleniania, dąży do wartości równowagowej, w równowadze wapniowo – magnezowej KHO, równej $Ca/Mg_{\text{równow.}}$ przed wprowadzeniem zanieczyszczeń, czyli najczęściej maleje – Rys. 27. Potwierdzeniem tego są korelujące zależności mętności, intensywności barwy oraz wskaźnika E4/E6 od wartości Ca/Mg, a zatem zależności ilości i wielkości cząstek w funkcji Ca/Mg – Rys. 32. ÷ Rys. 37. Zmiany mętności następowały w wyniku wahania liczby lub wielkości cząsteczek – Rys. 32., [26], a intensywności barwy powodowane były zmianą stężenia substancji humusowych lub wzrostem liczby grup chromoforowych [10].

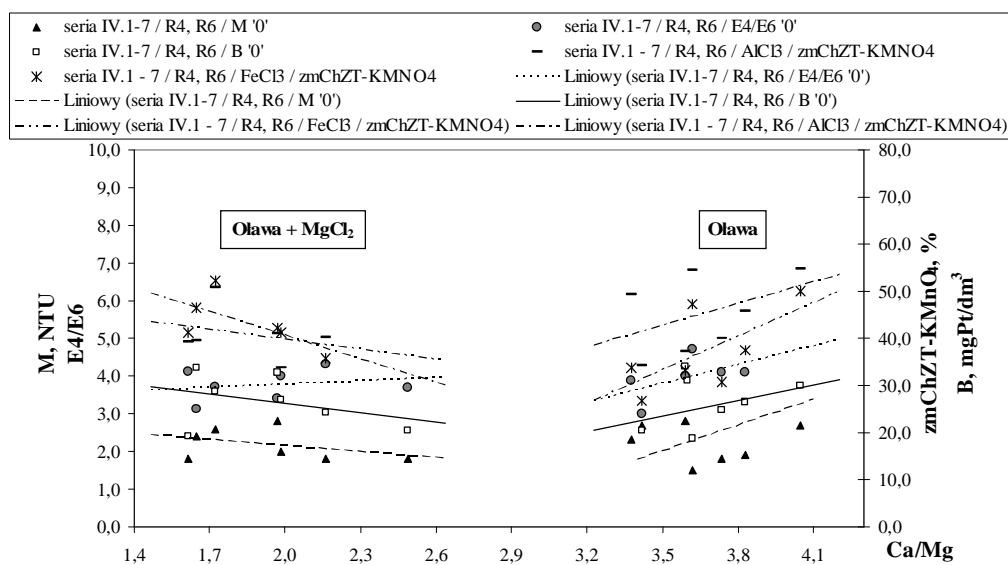
Substancje humusowe, które mają budowę łańcuchową, mogą się rozwijać, a w ten sposób udostępniają grupy chromoforowe [10], [127]. Wówczas może nastąpić rozpad lub łączenie się aglomeratów poprzez mostki wapniowo – magnezowe [109]. Bezpośrednim dowodem na taki przebieg procesów są zależności uzyskane dla prób, do których dawkowano sole magnezu – Rys. 39., Rys. 40. Dotyczy to głównie zmiany mętności i intensywności barwy, np. w wyniku rozpadu cząstek kompleksu humusowo – organicznego może dojść do wzrostu liczby grup chromoforowych, a co za tym idzie do zwiększenia intensywności barwy. Natomiast spadek ilości zanieczyszczeń w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO wskazuje na aglomerację (w wyniku tworzenia się wspomnianych mostków wapniowo – magnezowych) i destabilizację. Świadczy o tym również minimalna wartość E4/E6 w tym punkcie, ponieważ jest to wskaźnik związany z wielkością cząstek. Istnienie takich zależności stwierdzono dla wód Odry i Oławy – Rys. 38. ÷ Rys. 40.

Prawdopodobnie w miarę zmian stosunku Ca/Mg dochodzi do łączenia się cząstek w większe aglomeraty i ich destabilizację, czego wynikiem jest spadek mętności i intensywności barwy

dla wartości Ca/Mg zbliżonych do równowagowych KHO – Rys. 38. ÷ Rys. 40. Fluktuacje Ca/Mg, np. w wyniku rozpadu mostków wapniowo – magnezowych, mogą również prowadzić do rozpadu aglomeratów, dla wartości skrajnie różnych od wartości równowagowych KHO. Następuje wówczas wzrost stopnia dyspersji, czego wyrazem jest najwyższa mętność i intensywność barwy oraz wzrastająca wartość wskaźnika E4/E6, świadcząca o największym udziale małych cząstek – Rys. 38. ÷ Rys. 40. Na procesy aglomeracji lub rozpadu cząstek zanieczyszczeń ma wpływ zdolność do wiązania kationów wapnia i magnezu przez KHO – Rys. 38. ÷ Rys. 40., która jest minimalna w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej, a maksymalna dla skrajnych wartości stosunku molowego Ca/Mg [77].



Rys. 39. Wpływ dawkowania soli magnezu na skład wód Odry oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji



Rys. 40. Wpływ dawkowania soli magnezu na skład wód Oławę oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

Zmiana zależności wskaźników zanieczyszczenia od stosunku molowego Ca/Mg, w wyniku dawkowania chlorku magnezu, potwierdza wpływ kationów, w tym przypadku magnezu, na stopień dyspersji zanieczyszczeń wód Odry i Oławy. Dawkowanie soli magnezu spowodowało zmianę dyspersji cząstek, czego wynikiem był wzrost mętności i intensywności barwy, w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO i jednoczesny spadek dla wyższych wartości Ca/Mg – Rys. 39., Rys. 40.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają to, że stosunek molowy Ca/Mg ma wpływ na wielkość i liczbę cząstek zawartych w wodzie. Wynika to z zależności ilorazu E4/E6 od wartości Ca/Mg – Rys. 32. ÷ Rys. 37. W omawianych przypadkach wielkość cząstek rosła w miarę osiągnięcia równowagi wapniowo – magnezowej KHO, gdyż dla równowagowego stosunku molowego Ca/Mg wskaźnik E4/E6 miał najmniejszą wartość – Rys. 32. ÷ Rys. 37.

Część zanieczyszczeń ulegała destabilizacji, w szczególności dotyczyło to prób z Odry do których dawkowano chlorek magnezu, na co wskazywał spadek utlenialności, mętności (wskaźnika związanego z charakterem aglomeratów i liczbą cząstek [26], rozdział I. 4.2.4. – Rys. 31) oraz intensywności barwy, przy maksymalnych wartościach Ca/Mg – Rys. 34.

Dawkowanie chlorku wapnia nie spowodowało zmian składu prób (Rys. 32., Rys. 33., Rys. 35., Rys. 36.), ze względu na osiągnięte wyższe wartości stosunku molowego Ca/Mg, w odniesieniu do wartości równowagowej KHO, zarówno dla Odry jak i dla Oławy. Przed i po dodaniu soli wartości znajdowały się po prawej stronie paraboli, w odróżnieniu od Rys. 38.

4.2.2. Wpływ równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że na przebieg koagulacji mają wpływ oprócz procesów fizykochemicznych, tj. reakcji produktów dysocjacji i hydrolizy koagulantów z zanieczyszczeniami, również stopień dyspersji zanieczyszczeń, a więc ilość i wielkość cząstek. Wskazują na to zależności mętności i intensywności barwy, stopnia usuwania zanieczyszczeń oraz wartości wskaźnika E4/E6 od stosunku molowego Ca/Mg – Rys. 32. ÷ Rys. 37. Przy maksymalnej mętności i intensywności barwy oraz dla najmniejszych cząstek (najwyższe wartości E4/E6) osiągnięto najwyższy stopień usuwania zanieczyszczeń – Rys. 39., Rys. 40. Zatem skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji zależała od stanu równowagi wapniowo – magnezowej, wyrażonej poprzez stosunek molowy Ca/Mg – i była podobna dla obu zastosowanych koagulantów ($AlCl_3$, $FeCl_3$) – Rys. 32. ÷ Rys. 37. Stopień usuwania zanieczyszczeń, wyrażony za pomocą utlenialności oraz absorbancji

UV254, w wyniku koagulacji zanieczyszczeń z wód Odry (R1) i Oławy (R4) wzrastał wraz ze wzrostem stosunku molowego Ca/Mg osiągając najwyższą wartość dla wartości różnych od równowagowej KHO – Rys. 32., Rys. 39., Rys. 35., Rys. 40. Wyznaczone zależności miały taki sam charakter jak proste obrazujące skład wody w funkcji Ca/Mg.

Dawkowanie obojętnych soli wapnia i magnezu zmieniało stan równowagi wapniowo – magnezowej KHO. Przy czym dawkowanie chlorku wapnia, podobnie jak przy zależnościach składu wody od Ca/Mg, nie przyniosło istotnych zmian w przebiegu funkcji stopnia usuwania zanieczyszczeń $f(\text{Ca/Mg})$, co wiązało się z wysokimi wartościami stosunku molowego Ca/Mg (większymi od równowagowej KHO) – Rys. 32., Rys. 33., Rys. 35., Rys. 36. W wyniku dawkowania chlorku magnezu (do wód Odry i Oławy) nastąpiło odwrócenie zależności stopnia usuwania zanieczyszczeń (dla obu stosowanych koagulantów), intensywności barwy i mętności w funkcji Ca/Mg – Rys. 32., Rys. 34., Rys. 35., Rys. 36, Rys. 39., Rys. 40. Skutkiem tego nastąpił wzrost stopnia usuwania zanieczyszczeń dla prób, które charakteryzowały się wartością Ca/Mg zbliżoną do równowagowej KHO. Najwyższa mętność i intensywność barwy, po dawkowaniu chlorku magnezu, wiązała się z wartością Ca/Mg równowagową kompleksu humusowo – organicznego wody surowej, w której te wartości były najniższe.

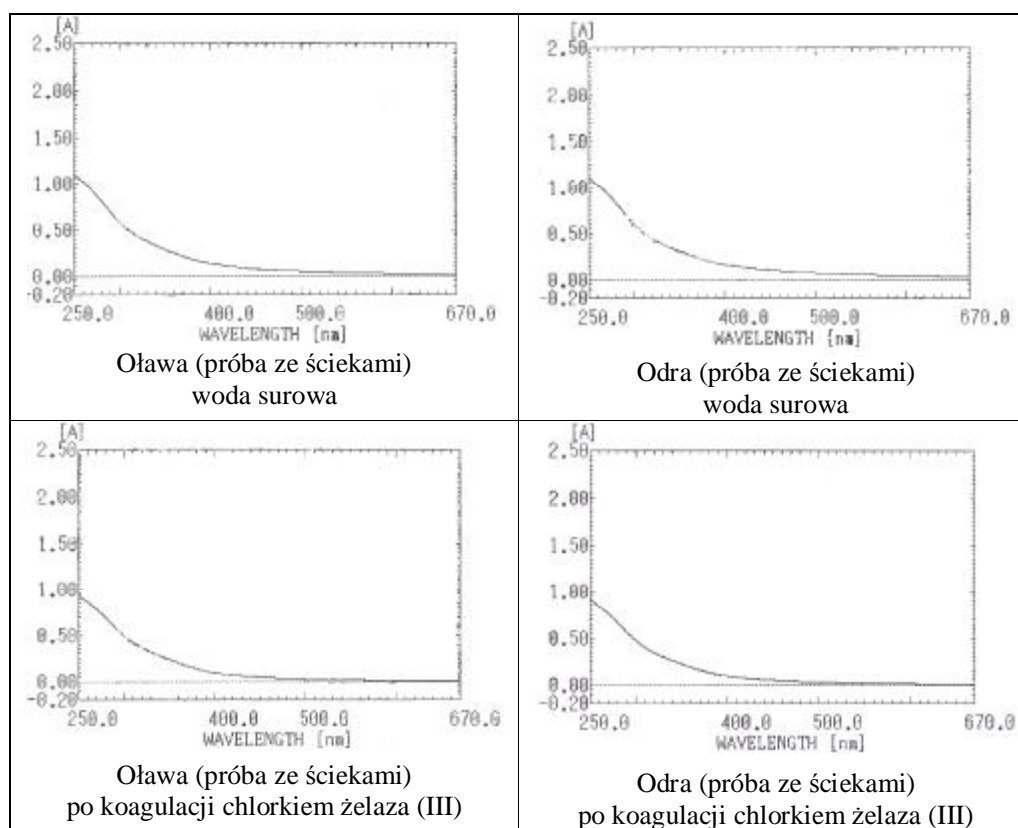
Ponieważ dawkowanie soli magnezu wpłynęło na stan równowagi wapniowo – magnezowej KHO, to przyczyniło się do zmiany intensywności barwy i mętności, a zatem stopnia dyspersji cząstek zanieczyszczeń – ich aglomeracji bądź rozpadu [26]. Z tego powodu można wskazać na pozytywny wpływ zmian stopnia dyspersji na wynik koagulacji solami glinu lub żelaza (III), przy jednoczesnym małym udziale procesów wymiany jonowej kationów wapnia i magnezu (podczas koagulacji) – Rys. 32. – Rys. 37. Potwierdza to wpływ wielkości i liczby cząstek na wynik koagulacji, który stwierdzono w serii III – z próbami Odry i Oławy, przygotowywanymi w kontrolowanym procesie biochemicznego rozkładu, po 6 d, 9 d, 13 d i 15 d – Rys. 28., Rys. 29.

Dodatkowo ścisła zależność stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji chlorkiem glinu lub chlorkiem żelaza (III) w funkcji E4/E6 wskazuje, że na wynik koagulacji składa się nie tylko efektywność przebiegających procesów fizykochemicznych między koagulantem i produktami jego hydrolizy z zanieczyszczeniami, ale również stopień dyspersji zanieczyszczeń, a zatem wielkość i liczba cząstek – Rys. 32. ÷ Rys. 37.

Uzyskane wyniki pozwalają na wykorzystanie spektrofotometrycznego pomiaru E4/E6 do określania spodziewanego stopnia usunięcia zanieczyszczeń w procesie koagulacji oraz stopnia zanieczyszczenia wody i jej składu. Będzie to tematem kolejnego rozdziału.

5. ZASTOSOWANIE WYNIKÓW BADAŃ DO POMIARU STOPNIA ZANIECZYSZCZENIA SUBSTANCJAMI ORGANICZNYMI I STĘŻENIA WYBRANYCH SKŁADNIKÓW WODY ORAZ DO OKREŚLENIA PODATNOŚCI NA KOAGULACJĘ

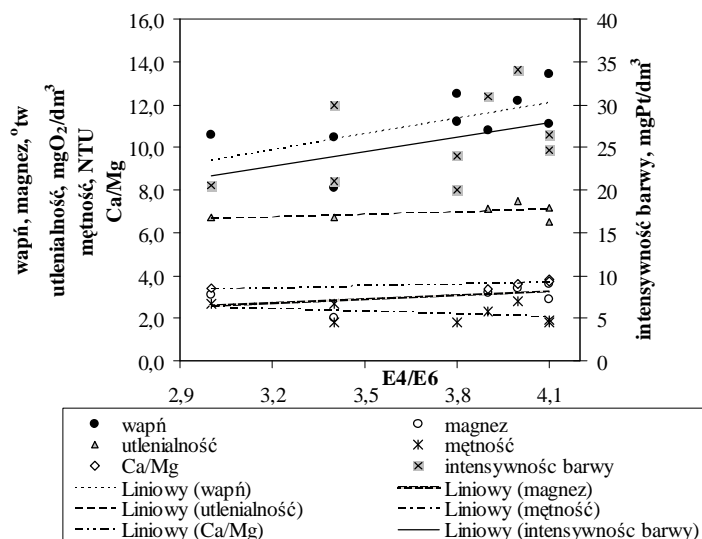
Jak wykazano, wartości wskaźnika E4/E6 zależą od składu wody oraz skuteczności usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji chlorkiem glinu lub chlorkiem żelaza (III). Zależności te związane są z wpływem zmian stężenia wapnia i magnezu na stopień dyspersji zanieczyszczeń występujących w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych. Wartość E4/E6 nie zależy wprost od stężenia pojedynczych składników, np. substancji humusowych, lecz jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości cząstek lub ich masy cząsteczkowej [10].



Rys. 41. Przykładowe widma absorpcji – Odra (próba ze ściekami), Oława (próba ze ściekami) – przed i po koagulacji

Właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń wód powierzchniowych związane są ze zmianą stopnia dyspersji zanieczyszczeń pod wpływem zmian stosunku molowego Ca/Mg, co pozwala na wykorzystywanie spektrofotometrycznego pomiaru stosunku E4/E6 do określania wielkości wskaźników zanieczyszczeń takich jak utlenialność, intensywność barwy, OWO, mętność, zawartości niektórych składników jak wapnia i magnezu oraz podatności na koagulację (przykładem są wyniki badań prowadzonych na wodach Odry i Oławy) –

Rys. 42. ÷ Rys. 44., Tab. 9., Tab. 10. Na podstawie uzyskanych równań korelacji liniowej, poprzez spektrofotometryczny pomiar E4/E6, można oszacować wartości, wyżej wymienionych wskaźników zanieczyszczeń lub określić skuteczność koagulacji.



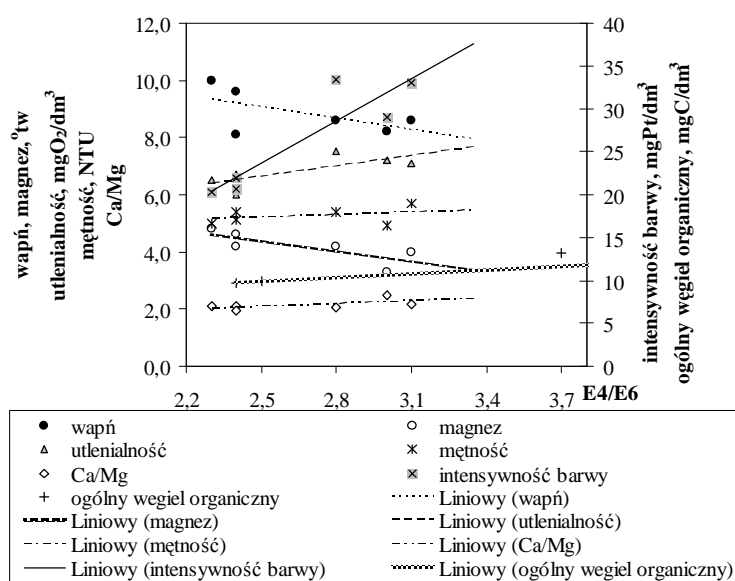
Rys. 42. Zależność zawartości wapnia, magnezu, utlenialności, mętności i intensywności barwy od wartości ilorazu E4/E6 w próbach z Oławy

Podczas wykonywania pomiarów spektrofotometrycznych, w celu wyznaczenia wartości wskaźnika E4/E6, należy zwracać uwagę na przebieg widm absorpcji – czy w branych pod uwagę długościach fal, dla których odczytuje się wielkości absorbancji nie występują charakterystyczne punkty przegięcia lub ekstrema lokalne [97]. Z tego względu, podczas badań, wykonywano odpowiednie zapisy funkcji $Abs = f(\lambda)$. Przykładowe widma zamieszczono na rysunku – Rys. 41. W pomiarach E4/E6 ważny jest również odczyn pH, gdyż najwyższe wartości uzyskuje się dla pH 6 ÷ 8 [10].

Przedstawione metody pomiaru skuteczności koagulacji oraz wielkości wskaźników i składników zanieczyszczeń wód powierzchniowych zostały zgłoszone do opatentowania [73], [74].

Tab. 9. Zestawienie równań regresji, współczynników korelacji oraz prawdopodobieństwa istotności dla badanych wód Oławy

Oznaczenie	Równanie regresji liniowej	Współczynnik determinacji R^2	Prawdopodobieństwo istotności
Wapń (Ca)	$C_{Ca} = 2,54 E4/E6 + 1,56$	0,445	90%
Magnez (Mg)	$C_{Mg} = -1,23 E4/E6 + 7,48$	0,601	95%
Utlenialność (ChZT-KMnO ₄)	$C_{ChZT} = 0,63 E4/E6 + 4,61$	0,806	99%
Intensywność barwy (B)	$C_B = 7,27 E4/E6 + 1,33$	0,342	90%
Mętność (M)	$C_M = -0,743 E4/E6 + 5,12$	0,617	99%
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	$zmChZT = 0,110 E4/E6 - 0,087$	0,573	90%
zmChZT-KMnO ₄ (koagulant AlCl ₃)	$zmChZT = 0,104 E4/E6 + 0,022$	0,752	90%



Rys. 43. Zależność zawartości wapnia, magnezu, utlenialności, mętności i intensywności barwy od wartości ilorazu E4/E6 w próbach z Odry

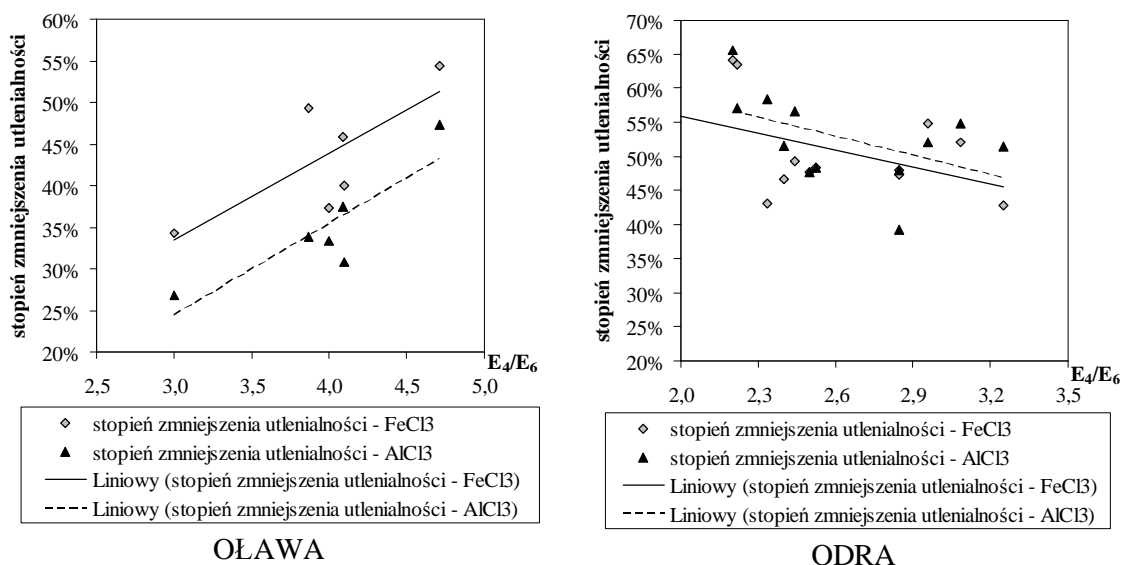
W celu wykorzystania pomiaru spektrofotometrycznego do oznaczania zanieczyszczeń i składu wód powierzchniowych, czy też podatności na koagulację, należy wykonać zależności interesujących składników lub wskaźników zanieczyszczenia od wartości E4/E6 i przedstawić w formie graficznej lub opisać przy pomocy równań, jak w przykładzie – Rys. 42. ÷ Rys. 44., Tab. 9., Tab. 10. Umieszczenie spektrofotometru, działającego w systemie przepływowym, do pomiaru absorbancji E4 (465 nm) oraz E6 (665 nm), w odpowiedniej odległości od stacji uzdatniania wody, umożliwi otrzymywanie w prosty sposób informacji o stanie czystości wód i możliwej skuteczności ich oczyszczania w procesie koagulacji. Taka metoda pozwoli na

wcześniejsze dostosowanie procesów technologicznych, odpowiednio do jakości ujmowanych wód.

Tab. 10. Zestawienie równań regresji, współczynników korelacji oraz prawdopodobieństwa istotności dla badanych wód Odry

Oznaczenie	Równanie regresji liniowej	Współczynnik determinacji R^2	Prawdopodobieństwo istotności
Wapń (Ca)	$C_{Ca} = -2,01 E4/E6 + 14,19$	0,799	98%
Magnez (Mg)	$C_{Mg} = -1,20 E4/E6 + 7,36$	0,756	95%
Utlenialność (ChZT-KMnO ₄)	$C_{ChZT} = 1,31 E4/E6 + 3,32$	0,636	95%
Intensywność barwy (B)	$C_B = 17,3 E4/E6 - 20,2$	0,862	99%
Mętność (M)	$C_M = 0,974 E4/E6 + 4,27$	0,497	90%
Ogólny węgiel organiczny (OWO)	$C_{OWO} = 2,56 E4/E6 + 3,69$	0,982	99%
zmChZT-KMnO ₄ (koagulant AlCl ₃)	$zmChZT = -0,092 E4/E6 + 0,769$	0,232	90%
zmChZT-KMnO ₄ (koagulant FeCl ₃)	$zmChZT = -0,083 E4/E6 + 0,724$	0,242	90%

W celu wdrożenia uzyskanych wyników należy przeprowadzić dalsze badania w rzeczywistych warunkach, po zainstalowaniu spektrofotometru na stacji pomiarowej, i prowadzeniu pomiaru zarówno wartości E4/E6 jak i składu wody. Niewykluczone, iż metodą tą będzie można również określić inne składniki wód powierzchniowych.



Rys. 44. Zależność stopnia zmniejszenia utlenialności od wartości ilorazu E4/E6 w próbach z Oławy oraz z Odry

IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Przebiegające procesy biochemiczne, w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych, mają wpływ na skład wód, w tym na stopień dyspersji zanieczyszczeń, oraz na chemizm i wynik koagulacji solami glinu (chlorek glinu) lub żelaza (III) (chlorek żelaza (III)).
2. W badaniach koagulacji zanieczyszczeń solami glinu lub żelaza, w których stosowano modelowe roztwory wody destylowanej, o zmiennej zawartości kationów wapnia i magnezu, z wybranymi zanieczyszczeniami, takimi jak substancje humusowe syntetyczne Aldrich lub pochodzenia glebowego, nie stwierdzono w trakcie koagulacji występowania zjawisk wymiany jonowej kationów wapnia lub magnezu, czy też zmian zasadowości, w zależności od stosunku molowego Ca/Mg, które obserwuje się podczas oczyszczania zanieczyszczonych wód powierzchniowych. Koagulacja przebiegała w wyniku destabilizacji koloidem przeciwnego znaku, a wynik koagulacji w małym stopniu zależał od składu wody.
3. W roztworach preparowanych (woda wodociągowa, ścieki i wybrane substancje humusowe – Aldrich i pochodzenia torfowego) prowadzono kontrolowany proces biochemicznego rozkładu, w celu modelowania składu wód zanieczyszczonych. Stwierdzono przebieg typowych dla zanieczyszczonych wód powierzchniowych procesów biochemicznych w wodzie i w osadach dennych, takich jak biokoagulacja, nityfikacja i powstawanie kompleksu humusowo – organicznego (KHO), który charakteryzował się wysoką aktywnością chemiczną. Zarówno fizykochemiczny skład prób jak i chemizm i wynik koagulacji zależał od stosunku molowego Ca/Mg. Skład wód oraz rodzaj stosowanych koagulantów miał niewielki wpływ na stopień usuwania zanieczyszczeń. Takie zależności stwierdzono tylko w próbach o podobnym stopniu biochemicznego rozkładu.
4. W preparowanych próbach Odry i Oławy, dawkowano ścieki miejskie i prowadzono kontrolowany proces biochemicznego rozkładu, w celu modelowania składu wód zanieczyszczonych. Stwierdzono, że w wyniku biokoagulacji (po 6 d ÷ 8 d) uzyskano wodę o stabilnym składzie. Zmiany składu wody, w tym stosunku molowego Ca/Mg, wywołane były procesami przebiegającymi zarówno w osadach dennych (uwalnianie kationów wapnia i magnezu oraz zanieczyszczeń organicznych) jak i w wodzie (nityfikacja). Stopień usuwania zanieczyszczeń w wyniku koagulacji solami glinu lub żelaza (III) i skład wody zależał od wartości stosunku molowego Ca/Mg i był związany

z wartością wskaźnika E4/E6. Krzywe opisujące te zależności miały charakter rosnący lub malejący. Wartość ilorazu Ca/Mg wpływała na stopień dyspersji zanieczyszczeń – wielkość i ilość cząstek. Wskazują na to uzyskane zależności mętności, intensywności barwy i wartości E4/E6 o podobnym przebiegu w funkcji Ca/Mg.

5. W powyżej opisanych próbach (preparowane wody Odry i Oławy z dodatkiem ścieków miejskich) o określonym stopniu biochemicznego rozkładu, określanym długością czasu napowietrzania, które trwało 6 d, 9 d, 13 d lub 15 d, stwierdzono istotny wpływ stopnia dyspersji zanieczyszczeń (wielkości i ilości cząstek) na wynik koagulacji. Szczególnie w próbach Odry i Oławy, charakteryzujących się najkrótszym czasem napowietrzania (6 d) stopień usuwania zanieczyszczeń w wyniku koagulacji solami glinu i żelaza (III), był dla obu koagulantów niski (wynosił ok. 30%) i w małym stopniu zależał od stosunku molowego Ca/Mg, mimo przebiegających procesów wymiany kationów (wapnia i magnezu) podczas koagulacji. Na stopień usuwania zanieczyszczeń silniej wpływał stopień dyspersji zanieczyszczeń niż reakcje z produktami hydrolizy i dysocjacji. Związane jest to z małym zróżnicowaniem wielkości i prawdopodobnie ilości cząstek oraz udziałem dużych cząstek (na co wskazują niskie wartości E4/E6). W pozostałych próbach na skuteczność oczyszczania wody miały wpływ również procesy fizykochemiczne. Wskazuje na to ścisła zależność stopnia usuwania zanieczyszczeń w wyniku koagulacji od wartości wskaźnika E4/E6 i jednocześnie istnienie zależności stopnia usuwania oraz E4/E6 od stosunku molowego Ca/Mg. W tych próbach stwierdzono również większe zróżnicowanie wielkości cząstek, czego wyrazem była zmienność wartości wskaźnika E4/E6 w funkcji stosunku molowego Ca/Mg.
6. W próbach Odry i Oławy, pobieranych w odstępach tygodniowych, stopień usuwania zanieczyszczeń w wyniku koagulacji solami glinu lub żelaza (III) był zbliżony dla obu koagulantów. Stopień zanieczyszczenia wód i usuwania zanieczyszczeń oraz wartość wskaźnika E4/E6 zależały od stosunku molowego Ca/Mg. Zależności te opisywały krzywe o podobnym przebiegu. Wpływ ilorazu Ca/Mg na stopień dyspersji zanieczyszczeń wyrażał się tak, iż w wyniku aglomeracji lub dyspersji cząstek, stopień zanieczyszczenia (mętność, intensywność barwy, utlenialność) był najniższy w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO (najniższy był również wskaźnik E4/E6), a największy dla skrajnych wartości Ca/Mg. Spadek wartości stosunku E4/E6 w miarę zbliżania się do wartości równowagowych KHO wskazuje na zmianę stopnia dyspersji w wyniku aglomeracji. Stopień dyspersji zanieczyszczeń, podobnie jak w preparowanych próbach Odry ze ściekami, ma wpływ na stopień usuwania zanieczyszczeń w wyniku

- koagulacji stosowanymi koagulantami. Najwyższemu lub najniższemu stopniowi zanieczyszczenia – mętności, intensywności barwy oraz wartości wskaźnika E4/E6 odpowiadał odpowiednio najwyższy lub najniższy stopień usuwania zanieczyszczeń.
7. W próbach Odry i Oławy, pobieranych w odstępach tygodniowych, stwierdzono, iż dawkowanie chlorku magnezu miało wpływ zarówno na ich skład, stopień dyspersji zanieczyszczeń jak i na wynik koagulacji solami glinu lub żelaza (III). Nastąpiło odwrócenie zależności mętności, intensywności barwy i stopnia usuwania zanieczyszczeń w funkcji Ca/Mg, w stosunku do prób, do których nie dawkowano soli magnezu. W następstwie dawkowania soli magnezu nastąpiła zmiana stopnia dyspersji zanieczyszczeń tak, iż w punkcie równowagi wapniowo – magnezowej KHO uzyskano maksymalną mętność oraz intensywność barwy, których wartości malały wraz ze wzrostem wartości stosunku molowego Ca/Mg. Podobnie zmieniał się stopień usuwania zanieczyszczeń w wyniku koagulacji – dla obu koagulantów. Zmiana mętności i intensywności barwy w wyniku dawkowania kationów magnezu jest potwierdzeniem wpływu stosunku molowego Ca/Mg na stopień dyspersji zanieczyszczeń w badanych próbach. W rzeczywistości na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji wpływa jednocześnie stopień dyspersji oraz procesy fizykochemiczne (reakcje produktów dysocjacji i hydrolizy z zanieczyszczeniami).
 8. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na stopień dyspersji zanieczyszczeń, tzn. na wielkość i ilość cząstek pozwoliło na wykorzystanie ilorazu absorbancji E4/E6 do pomiaru stopnia zanieczyszczenia (mętności, intensywności barwy, utleniałości, OWO), składu wód (stężenia wapnia i magnezu) oraz podatności zanieczyszczeń na koagulację solami glinu lub żelaza (III). Na tej podstawie opracowane zostały nowe metody spektrofotometrycznego pomiaru stopnia zanieczyszczenia wód powierzchniowych oraz podatności zanieczyszczeń na koagulację solami glinu lub żelaza (III), zgłoszone do opatentowania. Nowe metody pomiarowe mogą być wykorzystane do monitorowania stopnia zanieczyszczenia wód oraz sterowania pracą stacji ich uzdatniania.
 9. W celu weryfikacji oraz pogłębienia wiedzy należy przeprowadzić badania wpływu stosunku molowego Ca/Mg w wodach zanieczyszczonych na wielkość i ilość cząstek przy użyciu specjalistycznej aparatury.

LITERATURA

1. Adamski, W. (2002). *Modelowanie systemów oczyszczania wód*, PWN, Warszawa
2. Bache, D. H., Rasool, E., Moffat, D., Mc Gilligan, F. J. (1999). On the strength and character of alumino-humic flocs, *Water Science and Technology*, 40, nr 9, s. 81-88
3. Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. (2002). Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange, *Water Research*, 36, s. 5066–5073
4. Bose, P., Reckhow D. A. (2007). The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation, *Water Research*, 41, s. 1516-1524
5. Braczak, M., www.srodapm.republika.pl/pliki/swpm_w4.html, 2007
6. Brus, J. H., Per Nielsen, H., Keiding, K. (1992). On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering, *Water Research*, 26, nr. 12, s. 1597-1604
7. Buchała, A. (2005). Bakterie w biofilmach, <http://bioinfo.mol.uj.edu.pl/articles/Buchała05>
8. Cezikova, J., Kozler, J., Madronova, L., Novak, J., Janos, P. (2001). Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field II. Metal-binding capacity under static conditions, *Reactive and Functional Polymers*, 47, s. 111–118
9. Chang, E.-E., Chiang, P.-C., Tang, W.-Y., Chao, S.-H, Hsing, H.-J. (2005). Effects of polyelectrolytes on reduction of model compounds via coagulation, *Chemosphere*, 58, s. 1141–1150
10. Chen, Y., Senesi N., Schnitzer, M. (1977). Information provided on humic substances by E4/E6 Ratios, *Soil Science Society of America Journal*, 41, s. 252-258
11. Cheng Wen Po, Fung Hwa Chi (2002). A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method, *Water Research*, 36, s. 4583-4591
12. Chmiel, A. (2006). Zastosowanie wybranych parametrów absorpcyjnych do oceny efektywności oczyszczania wód, W: *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, s. 48-57
13. Chmiel, A., Kowalski, T. (2007). Ocena podatności na koagulację zanieczyszczeń organicznych metodą pomiarów spektrofotometrycznych. W: *Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody*, (mat. konf.), Szczyrk, s. 61-68
14. Chow, C. W. K., van Leeuwen, J. A., Drikas, M., Fabris, R., Spark, K. M., Page, W. (1999). The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with alum, *Water Science and Technology*, 40, nr 9, s. 97-104
15. Clesceri, L. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington
16. Co to jest zdrowe żywienie, <http://sci.pam.szczecin.pl/~fasting/download/PIC.DOC>
17. Czaczyk, K. (2004). Czynniki warunkujące adhezję drobnoustrojów do powierzchni abiotycznych, *Postępy Mikrobiologii*, 43, nr 3, s. 267-283
18. Dąbrowski, W. (2007). Ocena wielkości ładunków zrzucanych przez przelewy burzowe, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 3, s. 22-25
19. Derlacz, R., Trzcńska-Danielewicz, J. (2005). Immobilizowane enzymy w biotechnologii. Oznaczanie aktywności inwertazy, W: *Skrypt do Biotechnologii*, http://www.biol.uw.edu.pl/zbm/pliki/skrypt_bt_06.pdf
20. Dignac, M.-F., Urbain, V., Rybacki, D., Bruchet, A., Snidaro, D., Scribe, P. (1998). Chemical description of extracellular polymers implication on activated sludge floc structure, *Water Science and Technology*, 38, nr 8-9, s. 45-53
21. Dojlido, J. R. (1995). *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok

22. Domańska, A., Kisielewska, A. (1996). Charakterystyka powierzchniowo-czynnych metabolitów drobnoustrojów, *Postępy Mikrobiologii*, XXXV, nr 4, s. 427-448
23. Duan, J., Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, s. 475–502
24. Duan, J., Wang, J., Graham, N., Wilson, F. (2002). Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions, *Desalination*, 150, s. 1-14
25. Dziubek, A. M., Kowal, A. L. (1988) High-pH coagulation-adsorption: a new technology for water treatment and reuse, *Water Science and Technology*, 21, s.1183-1188
26. Ebie K., Yamaguchi D., Hoshikawa H., Shirozu T. (2006): New measurement principle and basic performance of high-sensitivity turbidimeter with two optical systems in series, *Water Research*, 40, pp. 683-691
27. Edzwald, J. K., Tobiasson, J. E. (1999). Enhanced coagulation: US Requirements and a broader view, *Water Science and Technology*, 40, nr 9, s. 63-70
28. Eikebrokk, B. (1996). Removal of humic substances by coagulation, *Chemical Water and Wastewater Treatment IV*, Springer-Verlag, s. 173-187
29. Eikebrokk, B. (1999). Coagulation – direct filtration of soft, low alkalinity humic waters, *Water Science and Technology*, 40, nr 9, s. 55-62
30. Fein, J. B., Daughney, Ch. J., Yee, N., Davis, T. A. (1997). A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, nr 16, s. 3319-3328
31. Fetting, J., Miethe, M., Kassebaum, F. (1996). Coagulation and precipitation by an alkaline aluminium coagulant, W: *Chemical Water and Wastewater Treatment V*, pod red. Hahn, H. H. Hoffmann, E., Ødegaard, H., (mat. konf.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, s. 107-117
32. Fooker, U., Liebezeit, G. (2000). Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy, *Marine Geology*, 164, s. 173–181
33. Gleik, P. H., 1996. Water resources, W: *Encyclopedia of Climate and Weather*, ed. S.H. Schneider, Oxford University Press, Nowy York, 2, s. 817-823
34. Gołębiowska, D. (2004). Spektrometria absorpcyjna w zakresie UV-Vis: parametry i sposoby analizy widm absorpcji związków humusowych, W: *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych*, pod red. Gołębiowska, D., Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin, s. 15-26
35. Górna, A. (2004). Substancje humusowe w ekosystemach wód słodkich, W: *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych*, pod red. Gołębiowska, D., Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin, s. 81-98
36. Górniak, A. (1996). *Substancje humusowe i ich rola w funkcjonowaniu ekosystemów słodkowodnych*, Rozprawy. Uniwersytet Warszawski Filia w Białymstoku, Białystok
37. Gregor, J. E., Fenton, E., Brokenshire, G., van den Brink, P., O'Sullivan, B. (1996). Interactions of calcium and aluminium ions with aliginate, *Water Research*, 30, nr 6, s. 1319-1324
38. Gregory, J. (1997). Turbidity and Beyond, W: *Instrumentation in Water Filtration Processes*, (mat. konf.), London, s. 63-67
39. Gumińska, J. (2007). Badanie spektrofotometrii UV do kontroli procesu flokulacji wód barwnych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 11, s. 28-30
40. Gumińska, J., Zimoch, I. (2002). Występowanie związków organicznych w wodach górskich i ich podatność na koagulację, *Ochrona Środowiska*, 2, nr 85, s. 23-26
41. Hazukai, S., Ben-Tzur, Y., Rebhun, M. (1997). Particle counts and size distribution in system design for removal of turbidity by granular deep bed filtration, *Water Science and Technology*, 36, nr 4, s. 225-230
42. Heil D., Sposito G. (1993). Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: I. Counter Ions and pH, *Soil Science Society of America Journal*, 57, nr 5, s. 1241-1253

43. Hermanowicz, W., Dojlido, J. (1999). *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa
44. Ho, L., Newcombe, G. (2005). Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation, *Water Research*, 39, s. 3668–3674
45. Hongve, D., Åkesson, G. (1998). Comparison of nephelometric turbidity measurements using wavelengths 400-600 and 860 nm, *Water Research*, 32, nr 10, s. 3143-3145
46. <http://zgora.pios.gov.pl/info/opracowania/jeziora/komunikaty>
47. Huang, Ch., Shiu, H. (1996). Interactions between alum and organics in coagulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 113, s. 155-163
48. Hundt, R. E., O'Melia, C. R. (1988). Aluminum-fulvic acid interactions. Mechanisms and Applications, *JAWWA*, 4, s. 176-186
49. Iriarte-Velasco, U., Alvarez-Uriarte, J. I., Gonzalez-Velasco, J. R. (2007). Enhanced coagulation under changing alkalinity-hardness conditions and its implications on trihalomethane precursors removal and relationship with UV absorbance. *Separation and Purification Technology*, 55, s. 368–380
50. Jahn, A., Nielsen, P.H. (1998). Cell biomass and exopolymer composition in sewer biofilms, *Water Science and Technology*, 37, nr 1, s. 17-24
51. Johnson, P. N., Amirtharajah, A. (1983). Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulants, *Journal of the American Water Works Association*, 75, nr 5, s. 232-239.
52. Jordan, F., Zartarian, F., Thomas, F., Block, J.C., Bottero, J.Y., Villemin, G., Urbain, V., Manem, J. (1995). Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs, *Water Research*, 29, s. 1639-1647
53. Kabsch-Korbutowicz, M. (1996). Ultrafiltracja w usuwaniu kwasów humusowych z roztworów wodnych w obecności soli mineralnych, *Ochrona Środowiska*, 1, nr 60, s. 29-32
54. Keiding, K., Nielsen, P. H. (1997). Desorption of organic macromolecules from activated sludge: effect of ionic composition, *Water Research*, 31, nr 7, s. 1665-1672
55. Kim, S.-H., Moon, B.-H., Lee, H.-I (2001). Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation, *Microchemical Journal*, 68, s. 197-203
56. Kim, S.-H., Moon, S.-Y., Yoon, C.-H., Yim, S.-K., Cho J.-W. (2005). Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse, *Desalination*, 173, s. 301-307
57. Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Borkovec, M., Benedetti, M. F., Avena, M. J. (1999). Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, s. 147-166
58. Kolanek, A., Kowalski, T. (2001). Wpływ procesów biochemicznych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach, *Ochrona Środowiska*, 1, nr 80, s. 17-21
59. Kolanek, A., Kowalski, T. (2001). Wpływ substancji humusowych na stężenie wapnia i magnezu w wodach płynących, *W: Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody*, (mat. konf.), Szczyrk, s. 101-110
60. Kolanek, A., Kowalski, T. (2005). The influence of municipal sewage and humic substances on calcium and magnesium concentrations in riverine water, *Environment Protection Engineering*, 31, nr 2, s. 103-116
61. Koszmider, G., Suschka, J. (2005). Wapń, magnez i potas w wodach i ściekach, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 9, s. 13-16
62. Kowal, A. L. (1990). *Odnowa wody*. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
63. Kowal, A. L. (2006). Zanieczyszczenie wód powierzchniowych i podziemnych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 9, s. 16-20
64. Kowal, A. L., Świdorska-Bróż, M. (2007). *Oczyszczanie wody*, PWN, Wrocław
65. Kowalski, T. (1988). *Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych wód i ścieków oraz ich podatność na oczyszczanie*, *Pr. Nauk. Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska PWr*, Seria Monografia nr 27, Wrocław

66. Kowalski, T. (1990). Degree of biochemical decomposition of pollutants in water and sewage, *Acta Hydrobiologia*, 32, nr 3/4, s. 279-292
67. Kowalski, T. (1993). Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe, *Ochrona Środowiska*, 1-2, s. 45-51
68. Kowalski, T. (1997). Wpływ zanieczyszczeń organicznych na skład wód, *Ochrona Środowiska*, 2, s. 33-36
69. Kowalski, T. (1998). Oczyszczanie wód metodami chemicznymi Czy zawsze konieczne?, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 1, nr 1, s. 25-38
70. Kowalski, T. (2000). Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych solami glinu i żelaza, *Ochrona Środowiska*, 2, nr 77, s. 15-19
71. Kowalski, T. (2007). *Wykorzystanie i oczyszczanie wód zanieczyszczonych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
72. Kowalski, T. (1996). Wpływ degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód na przykładzie Białej Głuchołaskiej, *Ochrona Środowiska*, 3, s. 17-20
73. Kowalski, T., Chmiel, A. *Sposób oznaczania zanieczyszczenia wód powierzchniowych*, Zgłoszenie Patentowe nr P385 633
74. Kowalski, T., Chmiel, A. *Sposób pomiaru stopnia usuwania zanieczyszczeń z wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami glinu lub żelaza*, Zgłoszenie Patentowe nr P382 470
75. Kowalski, T., Pichiewicz, A. (2005) Wiązanie dwutlenku węgla w złożu dolomitu częściowo zdekarbonizowanego, *Ochrona Środowiska*, 27, nr 2, s. 19-24
76. Kowalski, T., Pichiewicz, A. (2005). Usuwanie zanieczyszczeń organicznych w złożu dolomitu częściowo zdekarbonizowanego, W: *Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody*, (mat. konf.), Szczyrk, s. 197-207
77. Kowalski, T., Turkiewicz, D. (1999). Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na przebieg koagulacji domieszek wód siarczanem glinu, *Ochrona Środowiska*, 4, nr 75, s. 29-32
78. Kowalski, T., Turkiewicz, D. (2001). Wpływ fizyczno-chemicznych procesów na wynik koagulacji solami glinu lub żelaza (III) zanieczyszczeń wód powierzchniowych. W: *Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody*, (mat. konf.), Szczyrk, s. 111-124
79. Kowalski, T., Turkiewicz, D. (2002). On the contribution of physicochemical processes to the coagulation of surface water pollutants with aluminium-based or iron(III)-based coagulants, *Environment Protection Engineering*, 28, nr 3-4, s. 67-82
80. Krocak, T., Pyrz K., Świdorska-Bróż, M. (2005). Porównanie skuteczności jedno- i dwustopniowej koagulacji zanieczyszczeń wody. *Ochrona Środowiska*, 27, nr 4, s.49-52
81. Kurenkov, V. F., Snigirv, S. V., Kogdanina L.S. (2001). Color removal from aqueous solutions of humic substances in the presence of praestol and aluminium sulfate, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, nr 1, s. 86-89, Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, 74, nr 1, s. 83-86
82. Lazzaretti-Ulmer, M. A., Hanselmann, K. W. (1999). Seasonal variation of the microbially regulated buffering capacity at sediment-water interfaces in a freshwater lake, *Aquatic Sciences*, 61, s. 59-74
83. Lee, W., Westerhoff, P. (2006). Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation *Water Research*, 40, s. 3767- 3774
84. Licsko, I., (1997). Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts, *Water Science and Technology*, 36, nr 4, s. 103-110
85. Lofts, S., Tipping, E. (1998). An assemblage model for cation binding by natural particulate matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, nr 15, s. 2609-2625

86. Lu, X., Chen Z., Yang, X. (1999). Spectroscopic study of aluminium speciation in removing humic substances by Al coagulation, *Water Research*, 33, nr 15, s. 3271-3280
87. Maartens, A., Swart, P., Jacobs E.P. (1998). Humic membrane foulants in natural brown water: characterization and removal., *Desalination*, 115, s. 215-227
88. Marczenko, Z., Balcerzak, M. (1998). *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
89. Masini, J. C., Abace, G., Lima, E. C., Hahn, L. C., Nakamura, M. S., Lichtug, J., Nagatomy H.R. (1998). Comparison of the coagulation behavior of different Norwegian aquatic NOM sources, *Analytica Chimica Acta*, 364, s. 223-233
90. Nielsen, H., Jahn, A., Palmgren, R. (1997). Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. *Water Science and Technology*, 36, nr 1, s. 11-19
91. Nowack, K. O. (1997). Control of calcium buildup in GAC: effect of iron coagulation, *Carbon*, 35, nr 9, s. 1223-1237
92. O'Melia, C.R., Becker, W.C., Au, K-K. (1999). Removal of humic substances by coagulation, *Water Science and Technology*, 40, nr 9, s. 47-54
93. *Ochrona Środowiska 2007*, Zakład Wydawnictw Statystycznych GUS, Warszawa
94. Osmulka-Mróż, B. (2006). Substancje szczególnie niebezpieczne dla środowiska wodnego w prawodawstwie polskim w świetle wymogów europejskich, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 12a, s. 13-18
95. Page, D. W., Leeuwen, J. A., Spark, K. M., Drikas, M., Withers, N., Mulcahy, D. E. (2002). Effect of alum treatment on the trihalomethane formation and bacterial regrowth potential of natural and synthetic waters, *Water Research*, 36, s. 4884-4892
96. Pawełek, J. (1993). Mętność wód rzek i potoków górskich w aspekcie ich oczyszczania do celów wodociągowych, *Ochrona Środowiska*, 4, nr 51, s. 69-52
97. Pempkowiak, J. (1989). *Rozmieszczenie, pochodzenie i właściwości kwasów humusowych w morzu Bałtyckim*, Zakład Narodowy Im. Ossolińskich, Wydawnictwo PAN, Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź
98. Perchuć, M. (2004). *Współudział żelaza i kwasów humusowych w kształtowaniu sposobu uzdatniania barwnych wód podziemnych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa
99. Perchuć, M. (2005). Barwne wody podziemne używane na potrzeby wodociągowe, *Instal*, nr 2, s. 54-63
100. Piaścik, M., Dmitruk, U., Taboryska, B., Dojlido, J. (2007). Niebezpieczne substancje organiczne w wodach Wisły, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2 s. 18-23
101. Plette, A. C. C., Benedetti, M. F., Van Riemsdijk, W. H. (1996). Competitive Binding of Protons, Calcium, Cadmium, and Zinc to Isolated Cell Walls of a Gram-Positive Soil Bacterium, *Environmental Science and Technology*, 30, s. 1902-1910
102. Przystalski, S., Hładyszowski, J. (2003). Siły w żywej komórce, *Kosmos-Problemy Nauk Biologicznych*, 52, nr 2-4, s. 137-148
103. Qin, J.-J., Maung Htun Oo, Kekre, K. A., Knops, F., Miller, P. (2006). Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water, *Separation and Purification Technology*, 49, s. 295-298
104. Rak, M., Świdarska-Bróż, M. (1999). Porównanie skuteczności siarczanu glinu i koagulantu PAC w oczyszczaniu wód, *Ochrona Środowiska*, 4, nr 75, s. 21-24
105. Ratnaweera, H., Hiller, N., Bunse, U. (1999). Comparison of the coagulation behavior of different Norwegian aquatic NOM sources, *Environment International*, 25, nr 2/3, s. 347-355
106. Reczek, L., Siwiec, T., Skiba, I. (2002). Ocena korelacji wzajemnej podstawowych jednostek mętności, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 6, s.211-215
107. Shorney, H., Frejman, S. (2001). Control of disinfection by-product (DBP) precursors. EPA. Office of Water, New York

108. Singer P. C., Bilyk K (2002). Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin, *Water Research*, 36, s. 4009-4022
109. Sobek, D. C., Higgins, M. J. (2002). Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation, *Water Research*, 36, s. 527-538
110. Stan środowiska w Polsce, www.gridw.pl/raport_pl/calny/9a.htm, 1993
111. Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions*, John Wiley and Sons, New York
112. Szmaj, Z. S., Lipiec, T. (1988). *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa
113. Szpakowska, B. (1999). *Występowanie i rola substancji organicznych rozpuszczonych w wodach powierzchniowych i gruntowych krajobrazu rolniczego*, Rozprawy. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń
114. Szumiewicz, J. (1993). Wykorzystanie pomiaru absorpcji promieniowania UV do oceny i doboru węgli aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 3, nr 50, s. 65-68
115. Świdarska, M. (1993). *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Politechnika Wroclawska
116. Świdarska, R., Anielak, A. M. (2004). Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających, *Rocznik Ochrony Środowiska*, 6, Rok 2004, s. 139-157
117. Świdarska-Bróż, M. (1985). Interakcja kwasów humusowych z kationami koagulantów oraz wybranymi metalami ciężkimi. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1, s. 181-192
118. Świdarska-Bróż, M. (1985). *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
119. Świdarska-Bróż, M. (1988). Usuwanie substancji humusowych z wody w środowisku alkalicznym, *Ochrona Środowiska*, 2, nr 35, s. 3-6
120. Tipping, E., Woof, C., Hurley, M. A. (1991). Humic substances in acid surface waters; modeling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance, and control of pH, *Water Research*, 25, nr 4, s. 425-435
121. Toczyłowska, B. (2005). Skuteczność usuwania zawiesin w złożach filtrów Dyna Sand i DYNAMIK, *Ochrona Środowiska*, 27, nr 3, s. 51-54
122. Turkiewicz, D. (2005). *Wpływ kationów wapnia i magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji*, Praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska PWr, Wrocław
123. Urbain, V., Block, J. C., Manem, J. (1993). Bioflocculation in activated sludge: an analytical approach, *Water Research*, 27, nr 5, s. 829-838
124. *Uzdatnianie wody Procesy chemiczne i biologiczne*, (2000) Praca zbiorowa pod redakcją Nawrockiego J. i Biłozora S., PWN, Warszawa-Poznań
125. Van den Hoop, M. A. G. T., van Leeuwen, H. P., Pinheiro, J. P., Mota, A. M., de L. Simões Goncalves, M: (1995). Voltammetric analysis of competition between calcium and heavy metals for complexation by humic material, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 95, s. 305-313
126. Volk, Ch, Bell, K., Ibrahim, E., Verges D., Amy, G., Lechevallier, M. (2000). Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water, *Water Research*, 34, nr 12, s. 3247-3257
127. Von Wandruszka, R., Ragle, C., Engebretson, R. (1997). The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid, *Talanta*, 44, s. 805-809
128. Wall, N. A., Choppin, G. R. (2003). Humic acids coagulation: influence of divalent cations, *Applied Geochemistry*, 18, s. 1573-1582
129. Wang, G.-S., Shu-Hsieh, T. (2001). Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer, *Environment International*, 26, s. 205-212

130. Wilkinson K. J., Negre, J.-C., Buffle, J. (1997). Coagulation of colloidal material in surface waters: the role of natural organic matter, *Journal of Contaminant Hydrology*, 26, s. 229-234
131. Wójcikowska, K., 2006. Antropopresja a zasoby wodne w Polsce, www.ekoportal.eu/artykuly/antropopresja_a_zasoby_wodne_w_polsce.html
132. Yu, J., Sun, D. D., Tay, J. H. (2002). Characteristics of coagulation-flocculation of humic acid with effective performance of polymeric flocculant and inorganic coagulant, *Water Science and Technology*, 47, nr 1, s. 89-95
133. Zhang G, Wang Z., (2000). Mechanism study of the coagulant impact on mutagenic activity in water, *Water Research*, nr 6, 34, s. 1781-1790
134. Zhou, P., Yan, H., Gu, B. (2005). Competitive complexation of metal ions with humic substances, *Chemosphere*, 58, s. 1327-1337
135. Zielina, M. (2007). Próby interpretacji pomiarów mętności w wodzie uzdatnionej, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2, s. 24-27
136. Życzyńska-Bałoniak, I., Szpakowska, B., Pempkowiak, J. (1990). Związki organiczne rozpuszczone w wodach i ich rola w obiegu materii w krajobrazie rolniczym, W: *Obieg wody i bariery biogeochemiczne w krajobrazie rolniczym*, pod red. Ryszkowskiego, L., Marcinka, J., Kędziory, A., Wyd. UAM, Poznań, s.143-156

SPIS TABEL

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Tab. 1.	Grupy i rodziny substancji niebezpiecznych dla środowiska wodnego [94]	8
Tab. 2.	Zanieczyszczenia oznaczane w wodach Wisły – 2005 r. [100]	10
Tab. 3.	Wapń i magnez związany ze związkami organicznymi [136]	20
Tab. 4.	Miejsca aktywne – model „diffuse layer” [134]	21
Tab. 5.	Wpływ SUVA na usuwanie zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji [27]	59
Tab. 6.	Porównanie skuteczności zmniejszenia mętności oraz ogólnej liczby cząsteczek [41]	60
Tab. 7.	Wpływ wartości stosunku molowego Ca/Mg, w odniesieniu do wartości równowagowej Ca/Mg _{równow.} na przebieg koagulacji [70],[77], [79]	75
Tab. 8.	Koagulacja z selektywnym dawkowaniem obojętnych soli wapnia lub magnezu [77], [78]	77

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tab. 1.	Metodyka oznaczeń i aparatura analityczna	88
Tab. 2.	Próby preparowane z prowadzeniem kontrolowanego, biochemicznego procesu rozkładu – charakterystyka fizykochemiczna, reaktor R1 ÷ R3 – seria II	91
Tab. 3.	Próby preparowane z wody Oławy i Odry, z prowadzeniem kontrolowanego, biochemicznego procesu rozkładu – charakterystyka fizykochemiczna, seria III	92
Tab. 4.	Próby z Odry i Oławy – charakterystyka fizykochemiczna, seria IV, reaktor R1 ÷ R3 (Odra), reaktor R4 ÷ R6 (Oława)	93

III. WYNIKI I DYSKUSJA

Tab. 1.	Skuteczność koagulacji zanieczyszczeń w wodach preparowanych – seria I	95
Tab. 2.	Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 13., Rys. 14	115
Tab. 3.	Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 15., Rys. 16.	119
Tab. 4.	Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 17., Rys. 18.	127
Tab. 5.	Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 19. ÷ Rys. 22.	134
Tab. 6.	Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 23. ÷ Rys. 26.	139
Tab. 7.	Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 31. ÷ Rys. 33.	157
Tab. 8.	Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 34. ÷ Rys. 36.	158
Tab. 9.	Zestawienie równań regresji, współczynników korelacji oraz prawdopodobieństwa istotności dla badanych wód Oławy	166
Tab. 10.	Zestawienie równań regresji, współczynników korelacji oraz prawdopodobieństwa istotności dla badanych wód Odry	167

SPIS RYSUNKÓW

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Rys. 1.	Pobór wody na potrzeby gospodarki narodowej i ludności według źródeł poboru [93]	4
Rys. 2.	Ocena wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia według Regionalnych Zarządów Gospodarki Wodnej w 2006 r. [93]	5
Rys. 3.	Ścieki przemysłowe i komunalne odprowadzone do wód lub do ziemi [93]	6
Rys. 4.	Ładunki zanieczyszczeń w ściekach komunalnych odprowadzonych po oczyszczeniu do wód lub do ziemi [93]	6
Rys. 5.	Uproszczony model kłaczkosad, zakładający istnienie trzech warstw mikrokłaczków [52]	16
Rys. 6.	Wiązanie metali w osadzie czynnym [123]	17
Rys. 7.	Wpływ kationów na stabilność kłaczków osadu [54]	18
Rys. 8.	Budowa miceli substancji humusowych [120]	19
Rys. 9.	Udział miejsc aktywnych dla substancji humusowych w zależności od odczynu pH [134]	21
Rys. 10.	Teoria DLVO [102]	22
Rys. 11.	Teoria alginianowa [109]	24
Rys. 12.	Teoria mostków kationów dwuwartościowych [109]	25
Rys. 13.	Wiązanie metali przez substancje humusowe [8]	26
Rys. 14.	Submodel łączący istniejące modele WHAM oraz SCAMP [85]	30
Rys. 15.	Proces tworzenia się biofilmów [90]	32
Rys. 16.	Biofilmy w kanalizacji grawitacyjnej [50]	32
Rys. 17.	Koagulanty glinowe i żelazowe – produkty hydrolizy i wodorotlenki w funkcji pH [23]	35
Rys. 18.	Diagram projektowo – operacyjny dla koagulantu glinowego [124]	37
Rys. 19.	Model usuwania substancji humusowych w procesie koagulacji solami glinu – adsorpcja na kryształkach $Al(OH)_3(s)$ [86]	38
Rys. 20.	Diagram projektowo – operacyjny dla koagulantu żelazowego [51]	39
Rys. 21.	Udział polimerów powstających podczas hydrolizy siarczanu glinu w zależności od początkowego pH [104]	42
Rys. 22.	Wielkość cząstek usuwanych w wyniku koagulacji solami glinu [55]	44
Rys. 23.	Potencjał dzeta wyznaczony dla optymalnej dawki koagulantu [105]	45
Rys. 24.	Zasada działania spektrofotometru UV-Vis	47
Rys. 25.	Zależność pomiędzy intensywnością barwy a rozpuszczonym węglem organicznym (RWO) [89]	49
Rys. 26.	Zależność pomiędzy absorbancją UV254nm oraz stężeniem ogólnego węgla organicznego w wodzie górskiej [40]	50
Rys. 27.	Wpływ pH a) na wskaźnik E4/E6, b) na średnią masę atomową [10]	51
Rys. 28.	Zasada pomiaru nefelometrycznego [106]	53
Rys. 29.	Zasada pomiaru turbidymetrycznego [112]	54
Rys. 30.	Wpływ barwy na pomiar mętności dla różnych turbidymetrów [45]	54
Rys. 31.	Zależność stężenia cząsteczek od wielkości oraz mętności [26]	54
Rys. 32.	Procentowa zawartość frakcji cząsteczek	57
Rys. 33.	Zależność stężenia materii organicznej od absorbancji w 254 nm [87]	57
Rys. 34.	Widma absorpcji wyekstrahowanych substancji humusowych [32]	61
Rys. 35.	Widmo absorpcji a) woda surowa (Odra) b) woda oczyszczona w procesie koagulacji chlorkiem glinu [12]	62

Rys. 36. Spektrum UV-Vis dla różnych stężeń substancji humusowych w wodzie [129]	63
Rys. 37. Odpływ substancji organicznych i biogennych rzekami do Morza Bałtyckiego, a) w latach hydrologicznych, b) rzekami [93]	64
Rys. 38. Zmiany BZT ₅ oraz barwy podczas koagulacji w wyniku przebiegu procesów biochemicznych [60]	66
Rys. 39. Następstwa biokoagulacji a) wpływ BZT ₅ na ubytek zasadowości, b) wpływ spadku zasadowości na stężenie magnezu [60]	67
Rys. 40. Oddziaływania pomiędzy biotyczną i abiotyczną materią w środowisku wodnym [82]	68
Rys. 41. Proces wymiany jonowej podczas koagulacji, na podstawie modelu Tippinga [120], [70]	73
Rys. 42. Zmniejszenie utlenialności w koagulacji zanieczyszczeń z Odry oraz z Oławy, w funkcji Ca/Mg [77]	74
Rys. 43. Powinowactwo kationów wapnia i magnezu do kompleksu humusowo – organicznego [77]	74
Rys. 44. Wpływ dawkowania soli wapnia na usuwanie związków organicznych w procesie koagulacji chlorkiem żelaza [79]	78

III. WYNIKI I DYSKUSJA

Rys. 1. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria II.4	97
Rys. 2. Zmiany stosunku molowego Ca/Mg – seria II.4., II.5. II.8	98
Rys. 3. Wyniki badania osadów z reaktorów R1 ÷ R3 – seria II.4., II.5., II.6.	98
Rys. 4. Wyniki serii II.5. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami (R1)	99
Rys. 5. Wyniki serii II.5. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich (R2)	100
Rys. 6. Wyniki serii II.5. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego (R3).....	101
Rys. 7.1. Stopień zmniejszenia utlenialności i intensywności barwy oraz zmiana stężenia wapnia i magnezu w wyniku koagulacji, w próbach pobieranych po 6 d napowietrzania – seria II, koagulacja AlCl ₃	102
Rys. 7.2. Stopień zmniejszenia utlenialności i intensywności barwy oraz zmiana stężenia wapnia i magnezu w wyniku koagulacji, w próbach pobieranych po 10 d napowietrzania – seria II, koagulacja AlCl ₃	104
Rys. 8. Stopień zmniejszenia utlenialności oraz intensywności barwy w wyniku koagulacji, w próbach pobieranych po 6 d lub 10 d napowietrzania – seria II, koagulacja FeCl ₃	105
Rys. 9. Wpływ dawkowania soli wapnia na skuteczność koagulacji – oznaczenie krzywej typu A i typu B [83]	107
Rys. 10. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria III, Oława (reaktor R1) i Oława ze ściekami (reaktor R2)	110
Rys. 11. Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria III, Odra (reaktor R3) i Odra ze ściekami (reaktor R4)	110
Rys. 12. Wyniki badania osadów z reaktorów R1 ÷ R4, po zakończeniu poszczególnych testów badawczych w serii III	112
Rys. 13. Wyniki serii III.3. – próby pobierane z Oławy (R1)	113
Rys. 14. Wyniki serii III.1. – próby pobierane z Odry (R3)	114
Rys. 15. Wyniki serii III.1. – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2)	120

Rys. 16.	Wyniki serii III.2. – próby pobierane z Odry, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4)	121
Rys. 17.	Wyniki serii III – próby pobierane z Oławy (R1), po 6 d napowietrzania	125
Rys. 18.	Wyniki serii III – próby pobierane z Odry (R3), po 6 d napowietrzania	126
Rys. 19.	Wyniki serii III – próby pobierane z Oławy z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2), po 6 d napowietrzania	130
Rys. 20.	Wyniki serii III – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2), po 9 d napowietrzania	131
Rys. 21.	Wyniki serii III – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2), po 13 d napowietrzania	132
Rys. 22.	Wyniki serii III – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2), po 15 d napowietrzania	133
Rys. 23.	Wyniki serii III – próby pobierane z Odry, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4), po 6 d napowietrzania	135
Rys. 24.	Wyniki serii III – próby pobierane z Odry, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4), po 9 d napowietrzania	136
Rys. 25.	Wyniki serii III – próby pobierane z Odry, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4), po 13 d napowietrzania	137
Rys. 26.	Wyniki serii III – próby pobierane z Odry, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4), po 15 d napowietrzania	138
Rys. 27.	Zmiana wartości równowagowego stosunku molowego Ca/Mg w czasie – seria III	140
Rys. 28.	Wartość wskaźnika E4/E6 oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji, z preparowanych wód Odry, po różnych okresach napowietrzania, w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	142
Rys. 29.	Wartość wskaźnika E4/E6 oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku koagulacji, z preparowanych wód Oławy, po różnych okresach napowietrzania, w zależności od stosunku molowego Ca/Mg	143
Rys. 30.	Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody – seria IV, R1 (Odra), R2 (Odra + chlorek wapnia), R3 (Odra + chlorek magnezu)	145
Rys. 31.	Przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości i składników wody – seria IV, R4 (Oława), R5 (Oława + chlorek wapnia), R6 (Oława + chlorek magnezu)	146
Rys. 32.	Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Odry (R1)	148
Rys. 33.	Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Odry + chlorek wapnia (R2)	149
Rys. 34.	Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Odry + chlorek magnezu (R3)	150
Rys. 35.	Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Oławy (R4)	151
Rys. 36.	Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Oławy + chlorek wapnia (R5)	152
Rys. 37.	Wyniki serii IV.1 – 7. – próby pobierane z Oławy + chlorek magnezu (R6)	153
Rys. 38.	Zależność intensywności barwy, mętności i utlenialności od stosunku molowego Ca/Mg w badaniach prowadzonych na A. – wodach Odry, B. – wodach Oławy [122]	155
Rys. 39.	Wpływ dawkowania soli magnezu na skład wód Odry oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji	161
Rys. 40.	Wpływ dawkowania soli magnezu na skład wód Oławy oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji	161
Rys. 41.	Przykładowe widma absorpcji – Odra (próby ze ściekami), Oława (próby ze ściekami) przed i po koagulacji	164

Rys. 42. Zależność zawartości wapnia, magnezu, utlenialności, mętności i intensywności barwy od wartości ilorazu E4/E6 w próbach z Oławy	165
Rys. 43. Zależność zawartości wapnia, magnezu, utlenialności, mętności i intensywności barwy od wartości ilorazu E4/E6 w próbach z Odry	166
Rys. 44. Zależność stopnia zmniejszenia utlenialności od wartości ilorazu E4/E6 w próbach z Oławy oraz z Odry	167

ANEKS

Aneks do pracy zawiera tabele wyników oraz opracowanie graficzne, których nie zamieszczono w zasadniczej części pracy, z poszczególnych serii badawczych.

Symbole stosowane w tabelach wyników zgodne są z wprowadzonymi w rozdziale *Metodyka* – Tab.1. Odpowiednio indeks ‘0’ i ‘1’ oznaczają wartość zmierzoną w wodzie surowej i w wodzie po procesie koagulacji. Skrót „**zm**” skuteczność usuwania wyrażoną w %, lub różnicę pomiędzy wartością w wodzie po koagulacji i w wodzie surowej, wyrażoną w odpowiedniej jednostce. Zmiana wapnia i magnezu obliczana jest jako różnica między wartością po i przed koagulacją, zatem wartość dodatnia w kolumnie „**zmCa**” lub **zmMg** oznacza wzrost stężenia wapnia lub magnezu po koagulacji, wartość ujemna spadek stężenia.

1. Badanie wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych – seria I

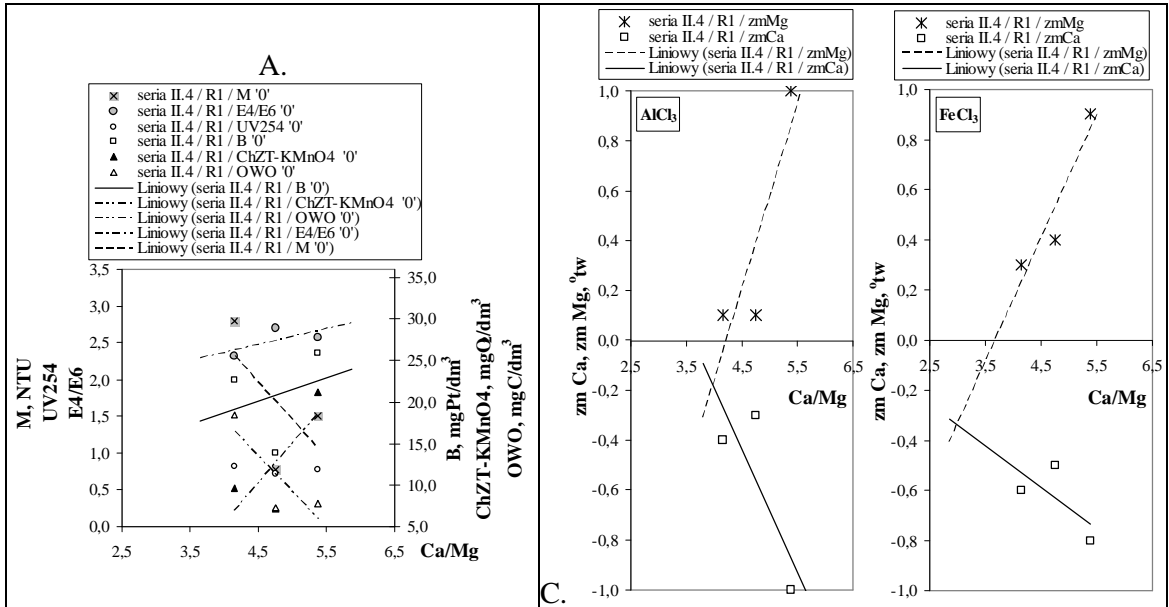
Tab. 1. Badanie wpływu wybranych substancji humusowych na wynik i chemizm koagulacji zanieczyszczeń w preparowanych roztworach wodnych - seria I

seria	substancje humusowe	próba	koagulant	pH '0'	pH '1'	M '1'	B '0'	B '1'	zmB	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	Mg '0'	Mg '1'	Ca/Mg
				-	-	NTU	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	° tw	° tw	° tw	° tw	° tw	° tw	-
I.1	Aldrich	1	Al ₂ (SO ₄) ₃	8,3	6,2		35,66	2,98	91,6%	1,7	0,70	1,0	8,0	8,0	2,7	2,7	5,4	5,4	0,5
		2		8,3	6,2		37,41	3,36	91,0%	1,7	0,70	1,0	5,4	5,4	2,7	3,1	2,7	2,4	1,0
		3		8,3	6,2		35,77	3,09	91,4%	1,7	0,70	1,0	4,2	4,3	2,7	3,0	1,5	1,3	1,8
		4		8,3	6,2		35,62	2,97	91,7%	1,7	0,70	1,0	4,9	4,8	3,6	3,5	1,3	1,3	2,9
		5		8,3	6,2		35,50	2,96	91,7%	1,7	0,70	1,0	5,6	5,8	4,3	4,5	1,4	1,3	3,1
		6		8,3	6,3		36,23	3,01	91,7%	1,7	0,70	1,0	6,1	6,0	4,7	4,7	1,4	1,3	3,5
I.2	Aldrich	1	Al ₂ (SO ₄) ₃	8,3	6,2		34,97	0,99	97,2%	3,0	2,0	1,0	15,1	14,6	5,5	5,6	9,6	9,0	0,6
		2		8,3	6,2		34,20	0,93	97,3%	3,0	2,0	1,0	10,3	10,4	5,2	5,0	5,1	5,4	1,0
		3		8,3	6,2		34,7	1,26	96,4%	3,0	2,0	1,0	8,0	8,5	5,0	5,8	3,0	2,7	1,7
		4		8,3	6,2		34,66	0,66	98,1%	3,0	2,0	1,0	10,3	10,4	7,6	7,1	2,7	3,3	2,8
		5		8,3	6,2		35,66	0,74	97,9%	3,0	2,0	1,0	10,5	11,3	7,9	9,1	2,6	2,2	3,0
		6		8,3	6,3		36,11	1,01	97,2%	3,0	2,0	1,0	12,3	13,4	9,5	10,3	2,8	3,1	3,4
I.3	Aldrich	1	Al ₂ (SO ₄) ₃	7,3	6,2	0,58	35,11	1,39	96,0%	2,8	1,9	0,9	16,3	16,2	5,6	5,4	10,7	10,8	0,5
		2		7,3	6,2	0,65	34,69	0,85	97,6%	2,8	1,9	0,9	11,7	10,6	5,5	5,6	6,2	5,0	0,9
		3		7,3	6,2	0,74	34,83	1,37	96,1%	2,8	1,9	0,9	9,2	8,7	5,5	5,3	3,7	3,4	1,5
		4		7,3	6,2	0,77	34,82	1,51	95,7%	2,8	1,9	0,9	8,8	8,2	5,4	5,5	3,4	2,7	1,6
		5		7,3	6,2	0,69	35,71	1,30	96,4%	2,8	1,9	0,9	8,1	8,0	5,5	5,7	2,6	2,3	2,1
		6		7,3	6,3	0,49	40,15	1,30	96,8%	2,8	1,9	0,9	8,8	9,0	6,4	6,2	2,4	2,8	2,7
I.4	Aldrich	1	Al ₂ (SO ₄) ₃	7,0	6,6	0,91	32,03	1,62	94,9%	3,0	1,9	1,1	16,7	16,1	5,1	5,2	11,6	10,9	0,4
		2		7,0	6,6	0,88	37,15	2,51	93,2%	3,0	1,9	1,1	11,2	11,0	5,5	5,9	5,7	5,1	1,0
		3		7,0	6,7	0,82	33,71	2,14	93,7%	3,0	1,9	1,1	9,2	9,6	5,6	5,9	3,6	3,7	1,6
		4		7,0	6,7	0,85	33,35	2,98	91,1%	3,0	1,9	1,1	8,6	8,7	5,9	5,4	2,7	3,3	2,2
		5		7,0	6,6	0,86	33,32	1,87	94,4%	3,0	1,9	1,1	8,3	8,2	6,0	5,0	2,3	3,2	2,6
		6		7,0	6,7	0,84	33,76	3,25	90,4%	3,0	1,9	1,1	10,0	10,0	7,2	7,1	2,8	2,9	2,6
I.5	Aldrich	1	AlCl ₃	7,1	6,5	0,96	31,01	1,71	94,5%	2,8	1,8	1,0	29,2	29,2	18,8	18,8	10,4	10,4	1,8
		2		7,2	6,6	0,92	30,96	1,99	93,6%	2,8	1,8	1,0	26,8	26,8	18,8	18,8	8,0	8,0	2,4
		3		7,2	6,7	1,1	30,76	2,47	92,0%	2,8	1,8	1,0	25,9	25,9	18,8	18,8	7,1	7,1	2,6
		4		7,3	6,7	0,87	32,76	1,23	96,2%	2,8	1,8	1,0	25,1	25,1	18,8	18,8	6,3	6,3	3,0
		5		7,3	6,7	0,98	31,12	2,65	91,5%	2,8	1,8	1,0	24,0	24,0	18,8	18,8	5,2	5,2	3,6
		6		7,2	6,7	1,1	32,09	2,56	92,0%	2,8	1,8	1,0	27,0	27,0	22,2	22,2	4,8	4,8	4,6
I.6	Aldrich	1	AlCl ₃	7,5	6,3	1,5	31,03	1,11	96,4%	2,0	1,0	1,0	28,6	28,6	19,4	19,4	9,2	9,2	2,1
		2		7,5	6,3	4,4	31,01	1,96	93,7%	2,0	1,0	1,0	26,6	26,6	19,4	19,4	7,2	7,2	2,7
		3		7,6	6,3	2,5	31,01	1,47	95,3%	2,0	1,0	1,0	25,6	25,6	19,4	19,4	6,2	6,2	3,1
		4		7,5	6,3	2,9	31,22	0,96	96,9%	2,0	1,0	1,0	24,7	24,7	19,4	19,4	5,3	5,3	3,7
		5		7,6	6,3	0,59	31,03	0,85	97,3%	2,0	1,0	1,0	24,0	24,0	19,4	19,4	4,6	4,6	4,2
		6		7,6	6,4	0,70	31,48	0,61	98,1%	2,0	1,0	1,0	26,4	26,4	22,0	22,0	4,4	4,4	5,0

seria	substancje humusowe	próba	koagulant	pH '0'	pH '1'	M '1'	B '0'	B '1'	zmB	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	Mg '0'	Mg '1'	Ca/Mg
				-	-	NTU	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	° tw	° tw	° tw	° tw	° tw	° tw	-
I.7	Aldrich	1	AlCl ₃	7,2	6,4	1,5	30,08	3,25	89,2%	2,4	1,4	1,0	28,8	28,8	19,9	19,9	8,9	8,9	2,2
		2		7,3	6,4	0,29	31,30	0,73	97,7%	2,4	1,4	1,0	26,5	26,5	19,8	19,8	6,7	6,7	3,0
		3		7,3	6,4	2,0	31,28	3,58	88,5%	2,4	1,4	1,0	25,2	25,2	20,0	20,0	5,2	5,2	3,8
		4		7,3	6,4	0,51	31,85	0,96	97,0%	2,4	1,4	1,0	24,6	24,6	19,8	19,8	4,8	4,8	4,1
		5		7,4	6,5	2,2	31,09	5,05	83,7%	2,4	1,4	1,0	24,0	24,0	19,8	19,8	4,2	4,2	4,7
		6		7,3	6,5	1,9	31,68	1,95	93,8%	2,4	1,4	1,0	26,4	26,4	21,0	21,0	5,4	5,4	3,9
I.8	Aldrich	1	AlCl ₃	7,8	6,1	1,4	32,41	1,41	95,7%	2,1	1,1	1,0	28,0	28,0	18,3	18,3	9,7	9,7	1,9
		2		7,8	6,1	1,4	32,81	2,12	93,5%	2,1	1,1	1,0	26,4	26,4	18,3	18,3	8,1	8,1	2,3
		3		7,8	6,3	1,2	32,37	1,55	95,2%	2,1	1,1	1,0	25,2	25,2	18,3	18,3	6,9	6,9	2,7
		4		7,8	6,3	1,5	32,78	1,91	94,2%	2,1	1,1	1,0	24,0	24,0	18,3	18,3	5,7	5,7	3,2
		5		7,8	6,4	1,5	32,62	2,14	93,5%	2,1	1,1	1,0	23,8	23,8	18,3	18,3	5,5	5,5	3,3
		6		7,8	6,4	0,90	32,63	2,49	92,4%	2,1	1,1	1,0	26,2	26,2	20,7	20,7	5,5	5,5	3,8
I.9	Aldrich	1	AlCl ₃	7,4	6,6	0,40	31,78	1,54	95,2%	3,0	2,0	1,0	21,9	21,9	14,4	14,4	7,5	7,5	1,9
		2		7,4	6,6	0,43	31,12	1,35	95,7%	3,0	2,0	1,0	21,6	21,6	15,4	15,4	6,2	6,2	2,5
		3		7,4	6,6	0,38	31,42	0,97	96,9%	3,0	2,0	1,0	21,8	21,8	16,0	16,0	5,8	5,8	2,8
		4		7,5	6,7	0,40	31,21	1,17	96,3%	3,0	2,0	1,0	21,6	21,6	16,4	16,4	5,2	5,2	3,2
		5		7,5	6,7	0,38	31,16	1,09	96,5%	3,0	2,0	1,0	23,2	23,2	18,2	18,2	5,0	5,0	3,6
		6		7,5	6,7	0,41	31,50	0,83	97,4%	3,0	2,0	1,0	25,6	25,6	20,4	20,4	5,2	5,2	3,9

I.10	gleba	1	AlCl ₃	7,0	6,1		151	4,07	97,3%	1,9	1,0	0,9	23,8	24,3	9,6	8,8	14,2	15,5	0,7
		2		7,0	6,2		151	4,09	97,3%	1,9	1,0	0,9	23,6	24,2	11,4	11,8	12,2	12,4	0,9
		3		7,0	6,2		153	3,71	97,6%	1,8	1,0	0,8	23,6	25,4	14,3	14,1	9,3	11,3	1,5
		4		7,0	6,1		153	3,94	97,4%	1,8	0,9	0,9	23,6	23,8	15,9	16,3	7,7	7,5	2,1
		5		7,0	6,1		153	3,98	97,4%	1,8	1,0	0,8	23,2	23,6	18,6	19,0	4,6	4,6	4,0
		6		7,0	6,1		157	4,01	97,4%	1,8	1,0	0,8	23,5	23,4	20,8	21,0	2,7	2,4	7,7
I.11	gleba	1	AlCl ₃	8,0	6,8		122	4,80	96,1%	2,8	1,8	1,0	22,1	21,6	12,7	13,4	9,4	8,2	1,4
		2		8,0	6,8		117	4,97	95,8%	2,8	1,8	1,0	23,9	23,5	15,4	14,3	8,5	9,2	1,8
		3		8,0	6,9		117	4,67	96,0%	2,8	1,8	1,0	26,5	26,5	18,2	17,1	8,3	9,4	2,2
		4		8,0	6,9		122	4,96	95,9%	2,8	1,8	1,0	29,6	29,2	20,6	20,7	9,0	8,5	2,3
		5		8,0	6,9		150	4,63	96,9%	2,8	1,8	1,0	32,4	31,8	22,9	23,4	9,5	8,4	2,4
		6		8,0	6,9		140	4,63	96,7%	2,8	1,8	1,0	34,8	34,9	26,0	26,5	8,8	8,4	3,0
I.12	gleba	1	AlCl ₃	8,1	7,0		50,3	4,6	90,9%	2,7	1,8	0,9	26,8	27,2	10,0	9,8	16,8	17,4	0,6
		2		8,1	7,1		48,7	4,4	91,0%	2,7	1,8	0,9	21,2	21,3	11,0	11,2	10,2	10,1	1,1
		3		8,1	7,0		48,7	4,5	90,8%	2,7	1,8	0,9	25,2	25,0	17,1	16,9	8,1	8,1	2,1
		4		8,1	7,0		49,2	4,5	90,9%	2,7	1,8	0,9	24,6	24,4	18,8	19	5,8	5,4	3,2
		5		8,1	7,0		49,3	4,4	91,1%	2,7	1,8	0,9	25,9	25,4	20,4	20,1	5,5	5,3	3,7
		6		8,1	7,1		49,6	4,4	91,1%	2,7	1,8	0,9	24,6	24,4	20,4	20,3	4,2	4,1	4,9

2. Badanie wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego, rozkładu zanieczyszczeń, na ich właściwości fizykochemiczne oraz na wynik i chemizm koagulacji – **seria II**

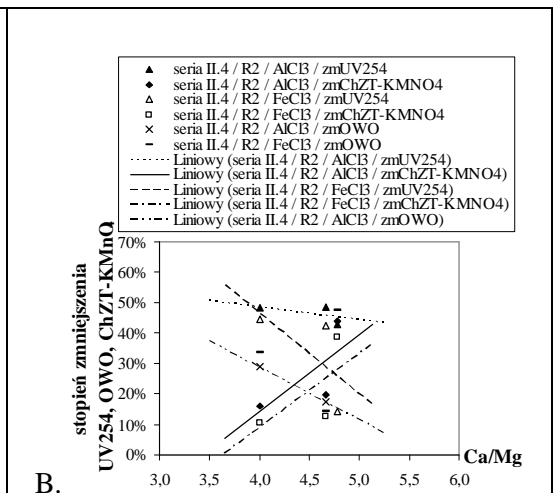
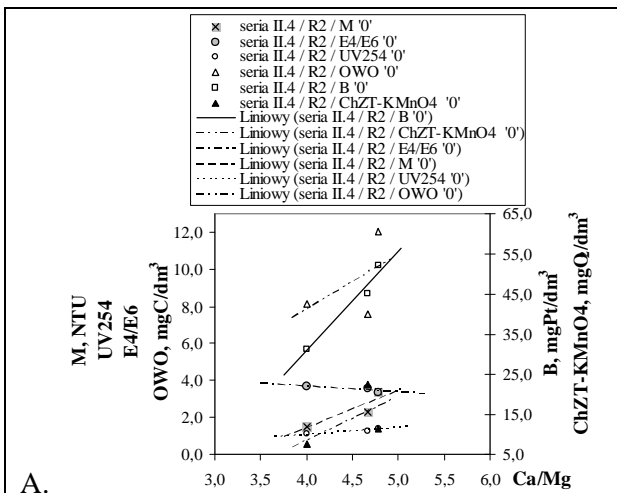
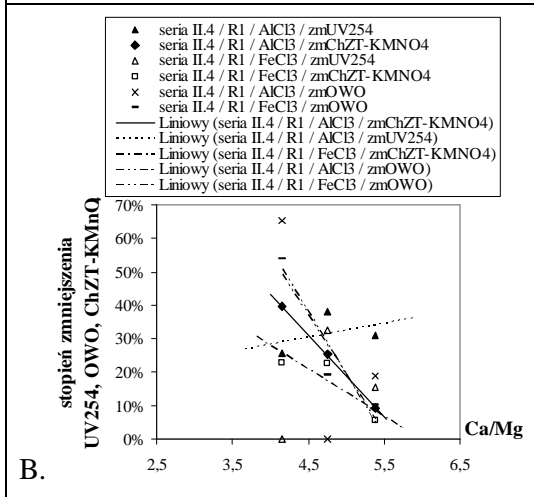


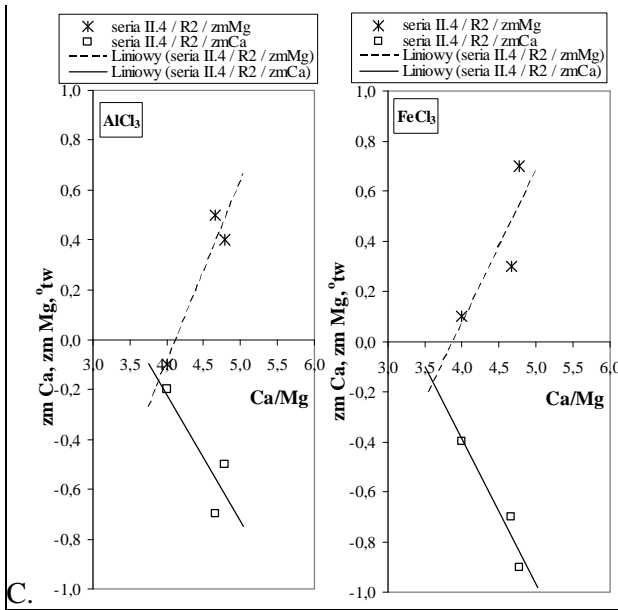
Rys. 2.1.1. Wyniki serii II.4. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami (R1)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



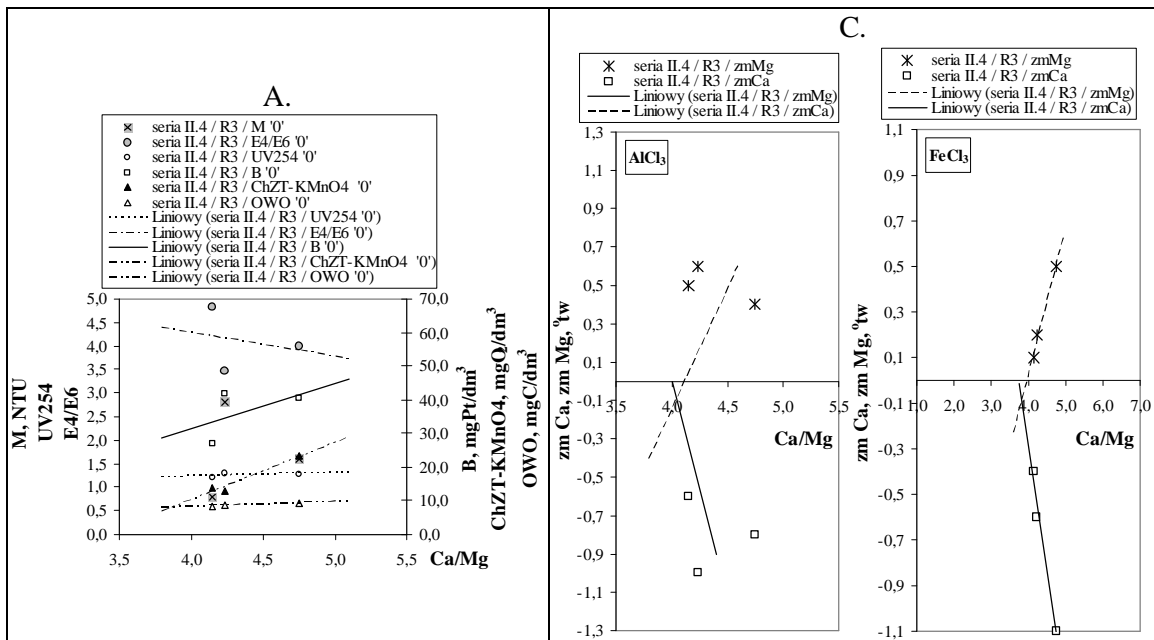


Rys. 2.1.2.. Wyniki serii II.4. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich (R2)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

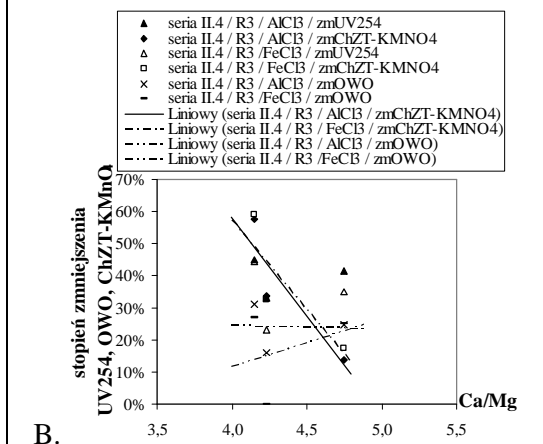


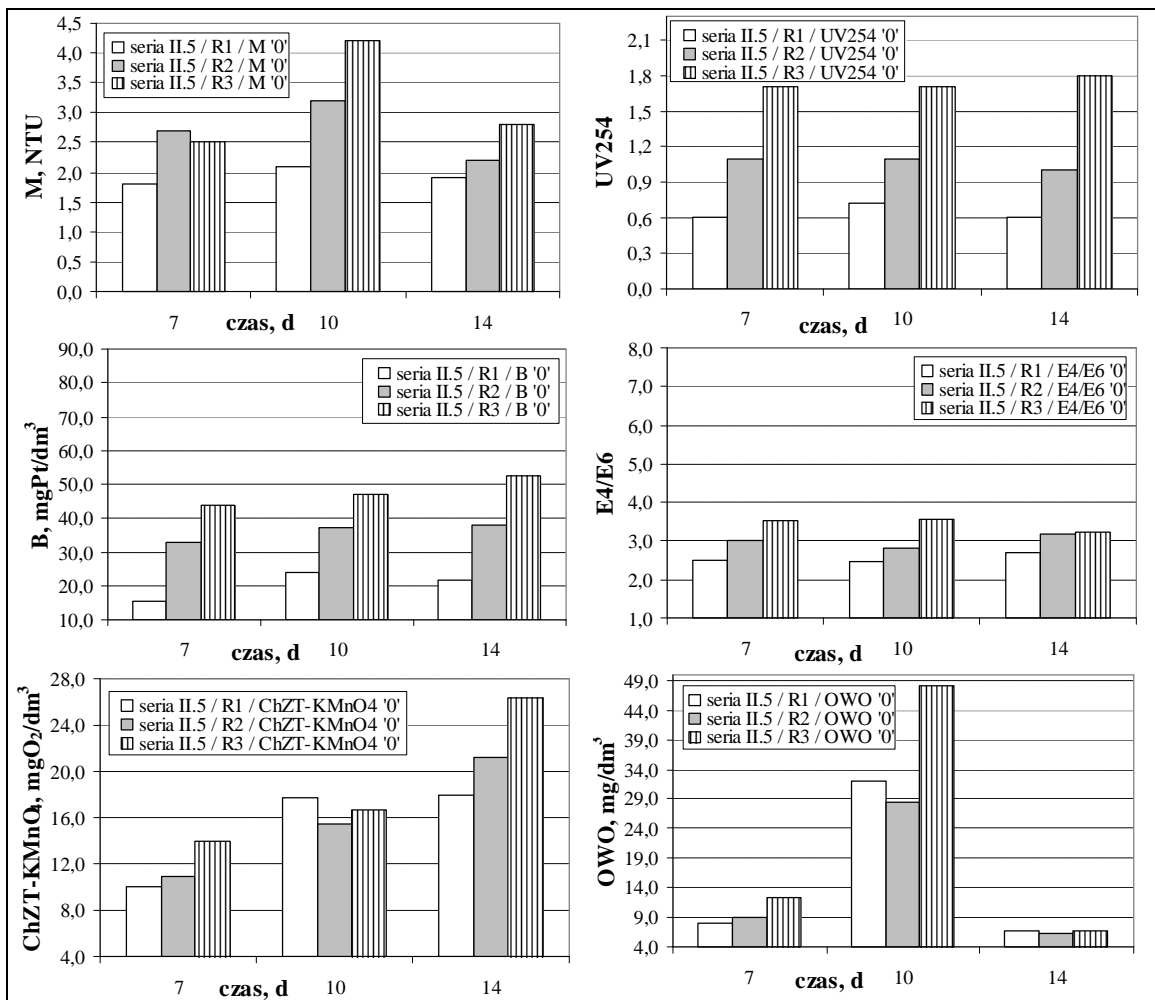
Rys. 2.1.3. Wyniki serii II.5. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego (R3)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

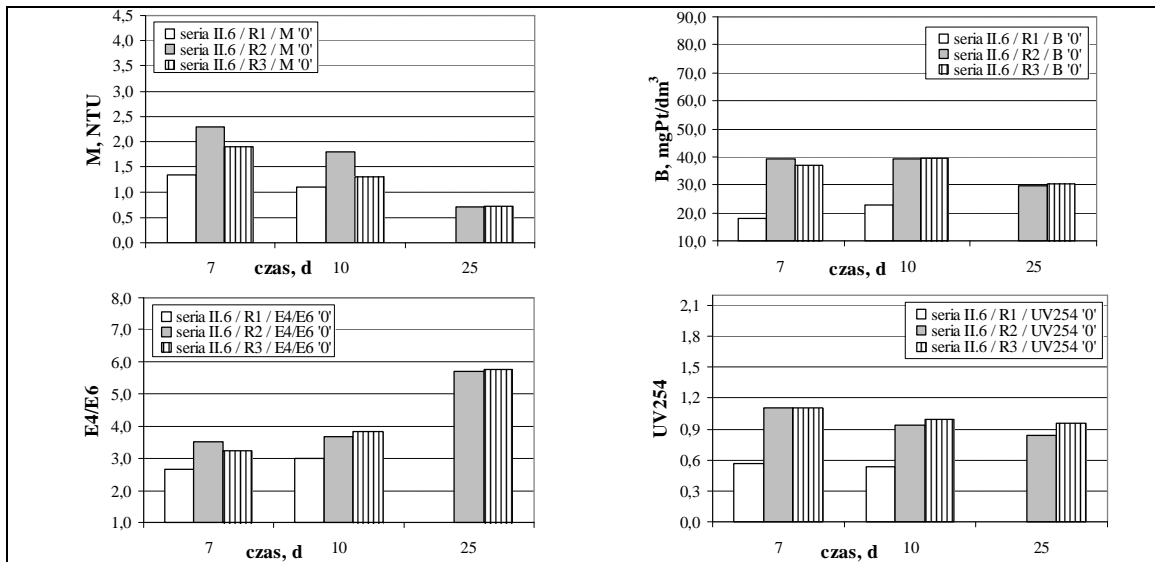
B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

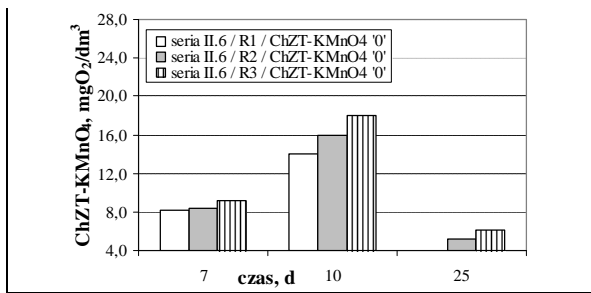
'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją





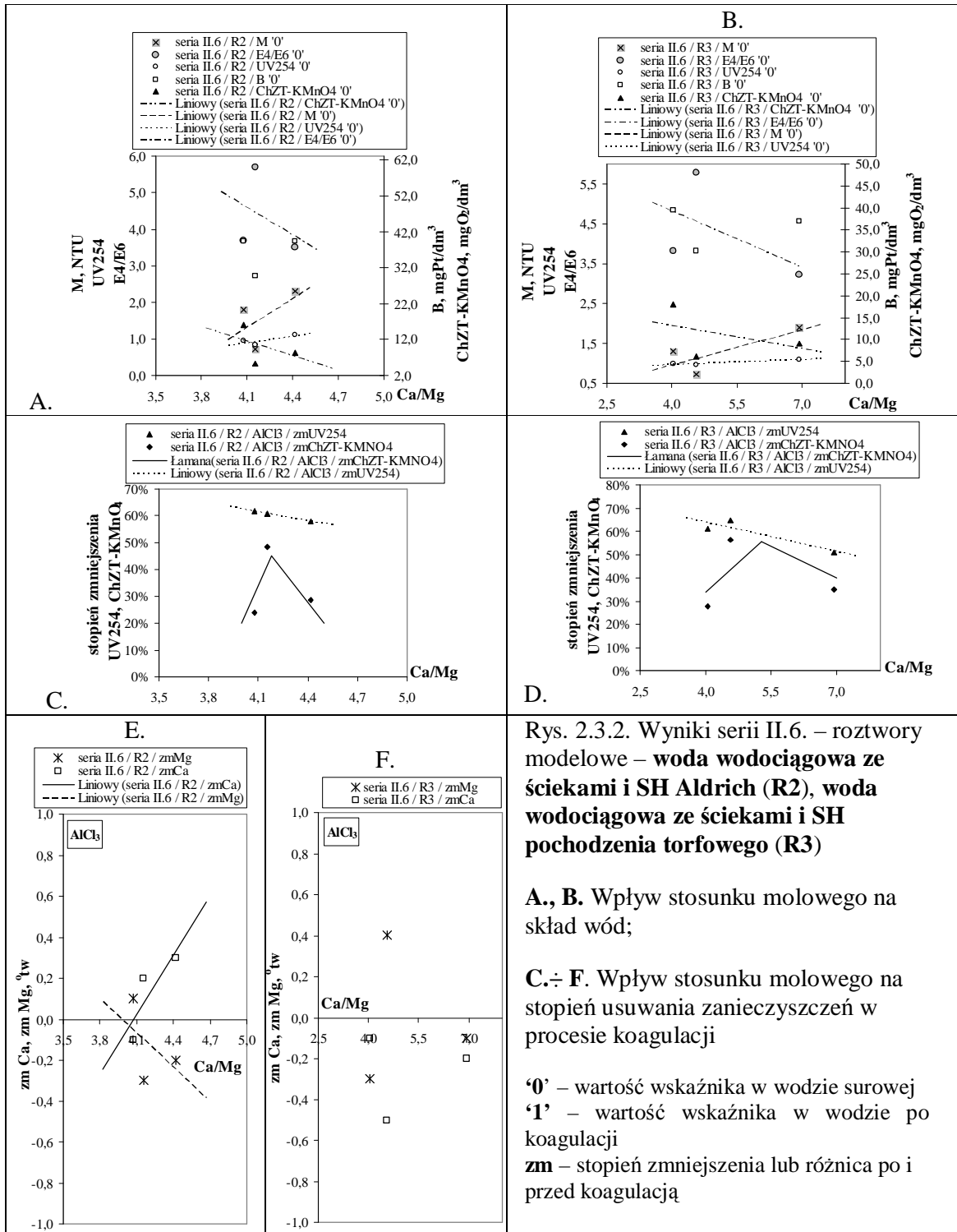
Rys. 2.2. Wyniki serii II.5. – przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody
 '0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej





Rys. 2.3.1. Wyniki serii II.6. – przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej

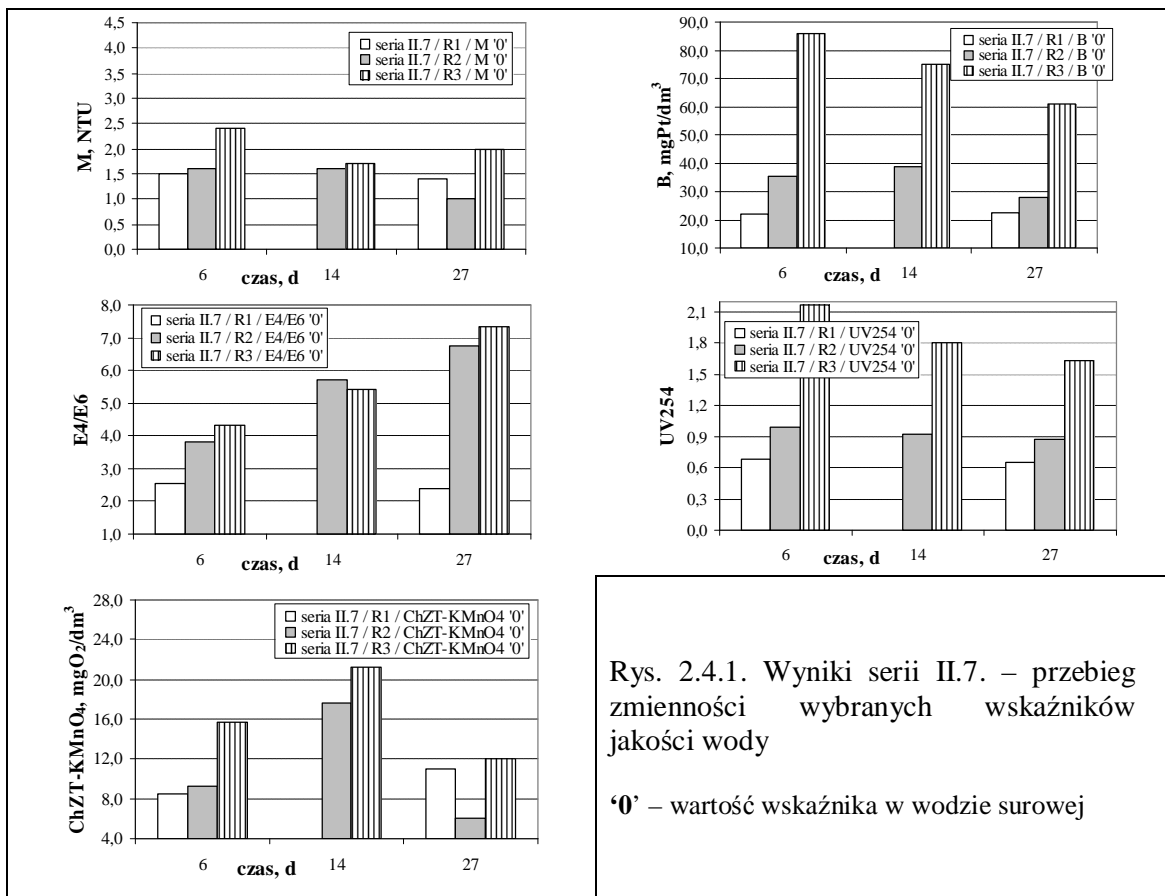


Rys. 2.3.2. Wyniki serii II.6. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich (R2), woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego (R3)

A., B. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

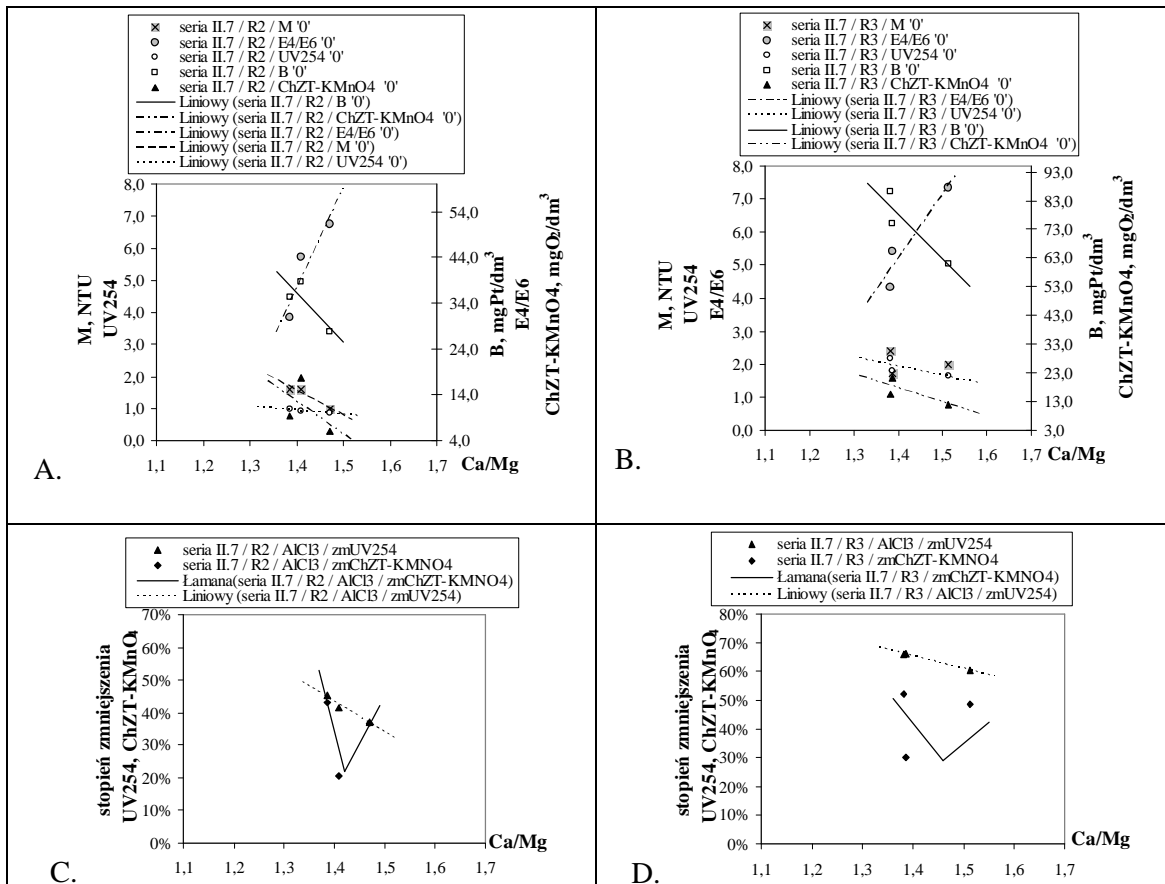
C.÷ F. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

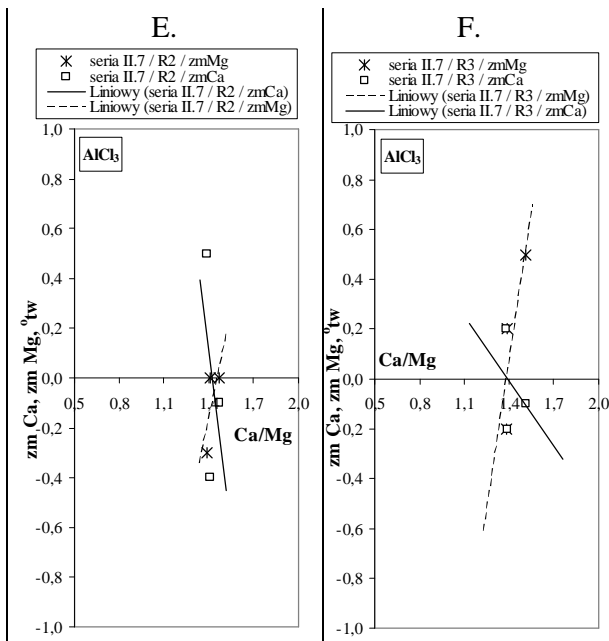
'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
'1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 2.4.1. Wyniki serii II.7. – przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej



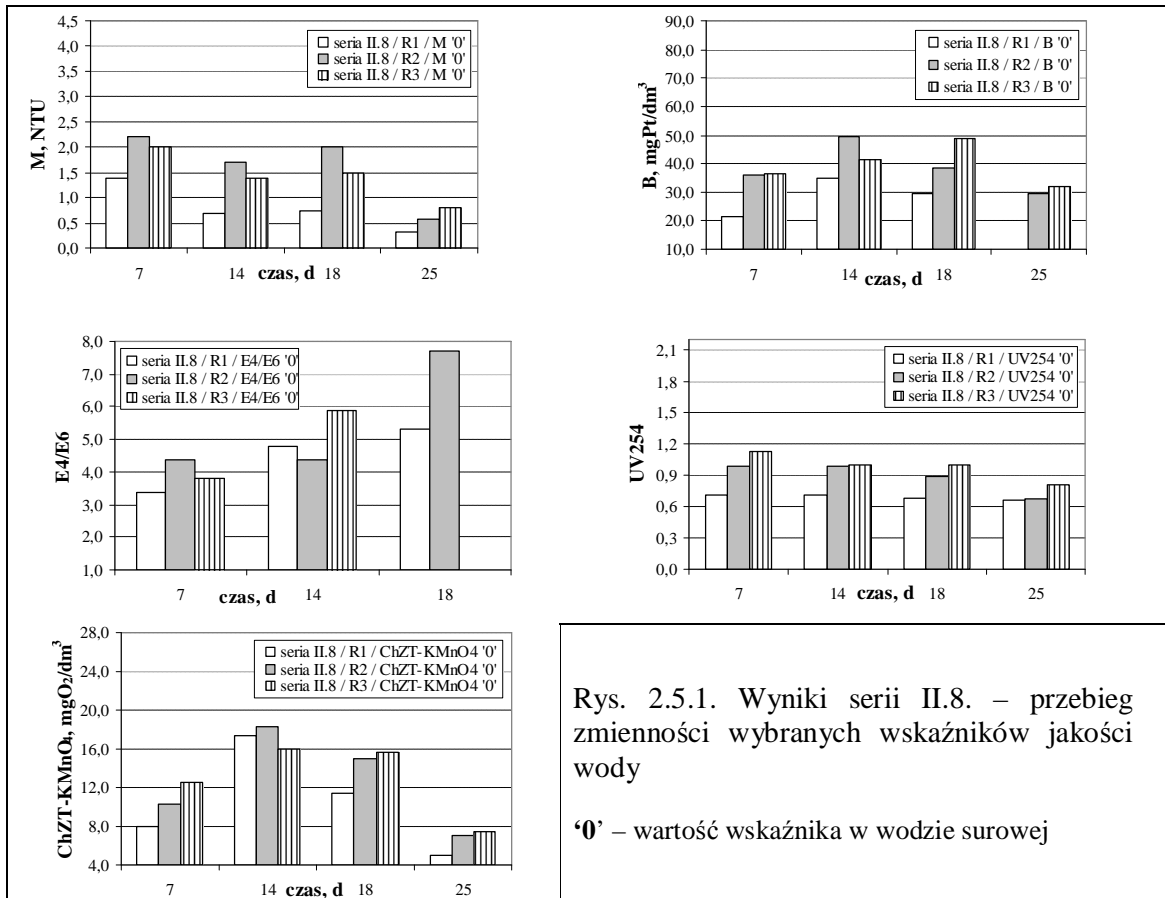


Rys. 2.4.2. Wyniki serii II.7. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich (R2), woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego (R3)

A., B. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

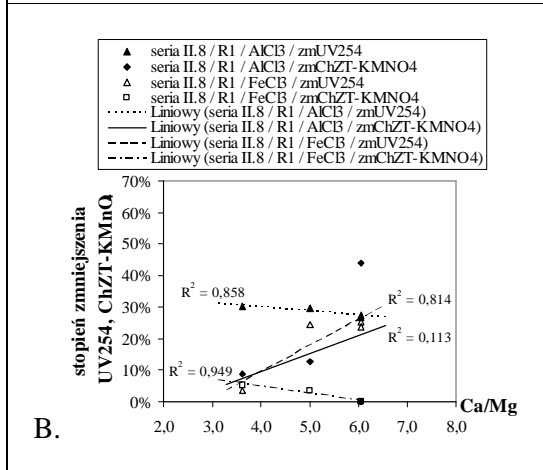
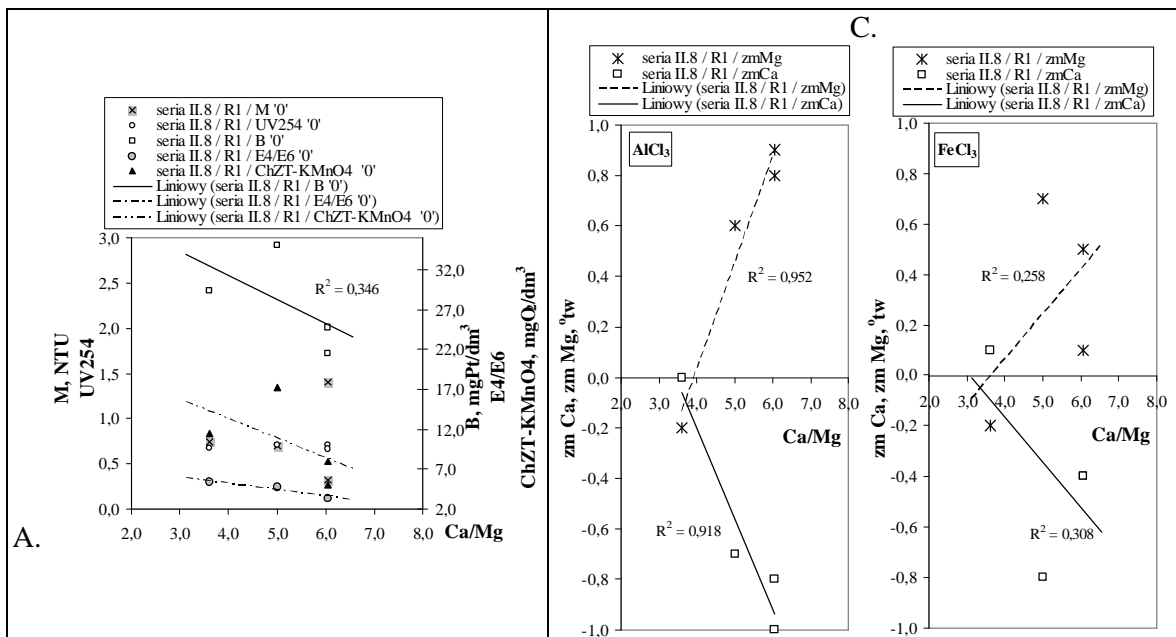
C.÷ F. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 2.5.1. Wyniki serii II.8. – przebieg zmienności wybranych wskaźników jakości wody

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej

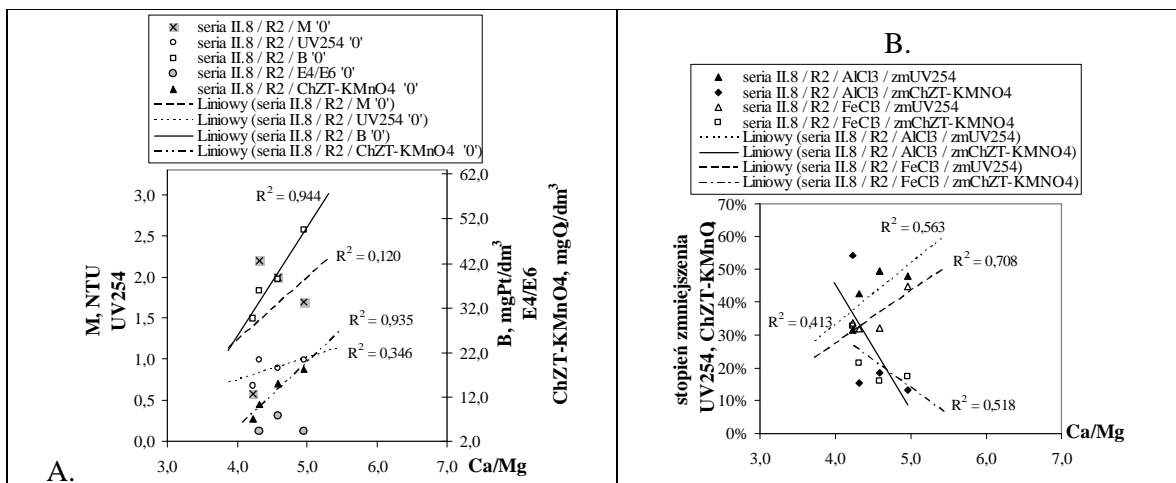


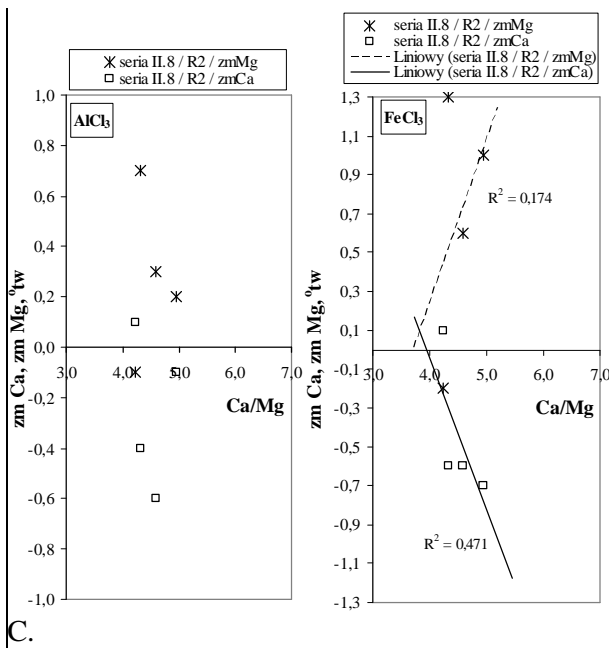
Rys. 2.5.2. Wyniki serii II.8. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami (R1)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



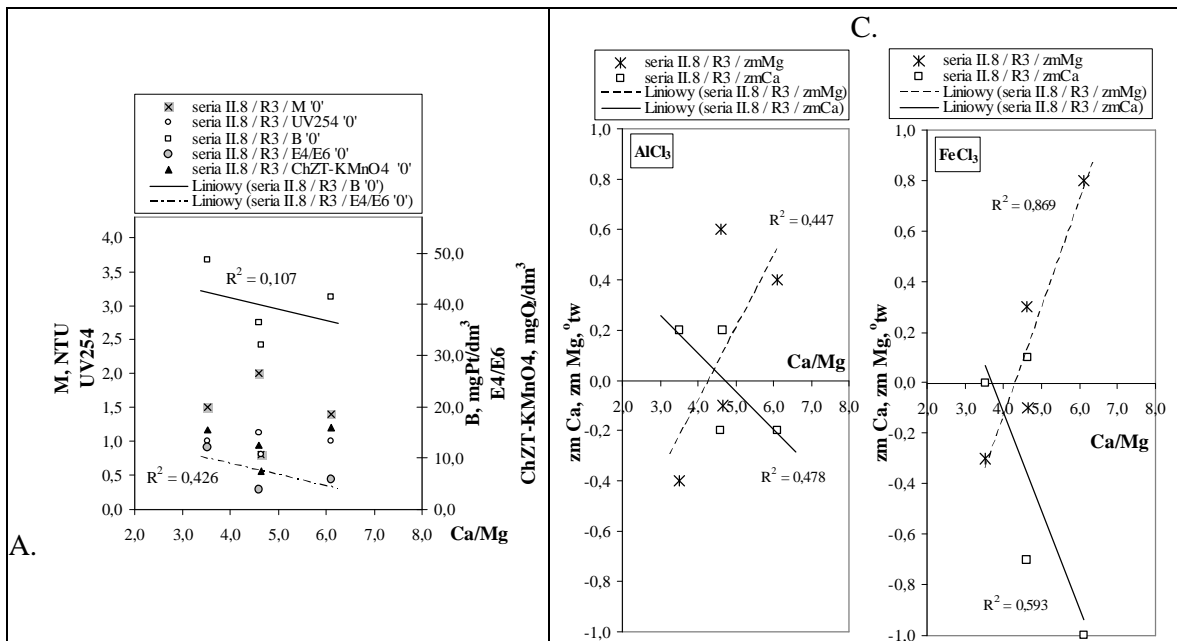


Rys. 2.5.3. Wyniki serii II.8. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH Aldrich (R2)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

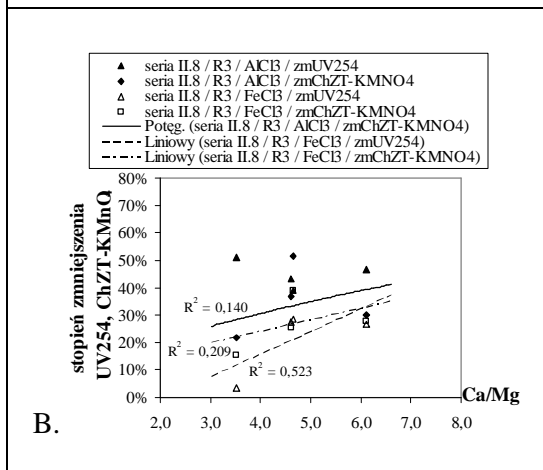


Rys. 2.5.4. Wyniki serii II.8. – roztwory modelowe – woda wodociągowa ze ściekami i SH pochodzenia torfowego (R3)

A. Wpływ stosunku molowego na skład wód;

B., C. Wpływ stosunku molowego na stopień usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Tab. 2.1.1. Badanie wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu zanieczyszczeń, na ich właściwości fizykochemiczne oraz na wynik i chemizm koagulacji - seria II, R1

seria	doba	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw, og. '0'	Tw, og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg					
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	-					
II.1	1	R1	AlCl ₃	8,2		0,650	5,5				44,5			2,0					12,2			3,6			15,9		13,6						5,9					
	3			8,4	7,0	0,744	0,789	2,7	0,39	85,6%	46,40	11,20	75,9%		2,6					7,6	7,4	2,6%	3,5	2,5	1,0	16,6	15,8	13,3	13,3	0,0	3,3	2,5	-0,8	4,0				
	7			8,4	7,0	0,748	0,789	1,3	0,30	76,9%	18,60	11,80	36,6%		2,5					7,3	5,3	27,4%	3,5	2,5	1,0	15,7	15,6	12,6	12,5	-0,1	3,1	3,1	0,0	4,1				
	10			8,3	7,0	0,740	0,778	0,75	0,36	52,0%	19,90	14,90	25,1%	6,7	2,4						9,2	8,0	13,0%	3,0	2,2	0,8	15,6	15,8	12,6	12,7	0,1	3,0	3,1	0,1	4,2			
	14			8,1	6,9	0,723	0,765	0,63	0,36	42,9%	16,98	12,03	29,2%	2,4	16,0						9,0	8,8	2,2%	2,8	1,8	1,0	15,6	15,6	12,6	12,7	0,1	3,0	2,9	-0,1	4,2			
II.2	1		R1	AlCl ₃	8,8		0,760	12,0				73,50			2,0		1,78			16,5			4,2			12,9		10,3						4,0				
	3				8,7	7,5	0,770	0,824	2,9	1,4	51,4%	19,42	11,86	38,9%	2,1	3,1	0,740	0,570	23,0%	10,3	8,1	21,4%	4,3	3,4	0,9	13,5	13,2	10,2	10,2	0,0	3,3	3,0	-0,3	3,1				
	6				8,6	7,5	0,750	0,800	2,0	1,1	45,0%	18,73	12,89	31,2%	2,8	3,6	0,700	0,530	24,3%	13,3	11,5	13,5%	3,7	2,8	0,9	13,3	13,3	10,6	10,3	-0,3	2,7	3,0	0,3	3,9				
	10				8,7	7,1	0,690	0,740	1,7	0,59	65,3%	28,15	18,57	34,0%	3,5	6,7	0,690	0,450	34,8%	16,6	14,2	14,5%	3,0	2,0	1,0	13,3	13,3	10,8	10,6	-0,2	2,5	2,7	0,2	4,3				
	18				8,3	6,8	0,690	0,730	0,90	0,30	66,7%	13,12	6,99	46,7%	3,4	6,0	0,620	0,420	32,3%				3,0	2,2	0,8	13,7	13,8	10,2	10,2	0,0	3,5	3,6	0,1	2,9				
II.3	1			R1	AlCl ₃	7,9		0,760	17,0				78,4			1,9		0,930						4,1			13,0		10,6						4,4			
	3					8,1	7,0	0,780	0,820	2,3	0,95	58,3%	21,71	13,20	39,2%	2,6	3,3	0,800	0,580	27,5%	11,3	8,9	21,2%	4,0	3,6	0,4	13,1	12,8	10,6	10,2	-0,4	2,5	2,6	0,1	4,2			
	6					8,0	6,7	0,720	0,760	1,4	0,68	51,4%	22,76	14,86	34,7%	2,4	3,8	0,750	0,535	28,7%	17,5	17,1	2,3%	2,8	1,8	1,0	13,9	13,2	10,6	10,0	-0,6	3,3	3,2	-0,1	3,2			
	9					8,2	6,6	0,720	0,760	1,6	0,51	68,1%	19,34	10,85	43,9%	2,9	5,0	0,720	0,480	33,3%	11,3	7,9	30,1%	2,6	1,7	0,9	13,4	13,6	11,6	11,0	-0,6	1,8	2,6	0,8	6,4			
	12					8,0		0,810		5,0			31,93				1,8		0,920				9,7			4,5			13,7		10,6						3,4	
II.4	1				R1	AlCl ₃	8,3	7,1	0,790	0,860	2,8	1,2	57,1%	22,63	14,23	37,1%	2,3	2,8	0,820	0,610	25,6%	9,6	5,8	39,6%	4,3	3,3	1,0	13,4	13,1	10,8	10,4	-0,4	2,6	2,7	0,1	4,2		
	6						8,2	6,7	0,740	0,780	1,5	0,44	70,7%	25,86	17,47	32,4%	2,6	6,5	0,770	0,531	31,0%	21,2	19,2	9,4%	2,6	1,5	1,1	13,4	13,4	11,3	10,3	-1,0	2,1	3,1	1,0	5,4		
	12						8,4	6,9	0,740	0,790	0,78	0,34	56,4%	13,90	8,06	42,0%	2,7	3,3	0,710	0,440	38,0%	7,1	5,3	25,4%	3,0	1,6	1,4	13,8	13,6	11,4	11,1	-0,3	2,4	2,5	0,1	4,8		
	20						8,3		0,820		4,0			22,83				1,7		0,750				9,1			3,5			13,8		10,5		-10,5	3,3			3,2
	1						8,1	6,8	0,810	0,860	1,8	0,56	68,9%	15,33	7,92	48,3%	2,5	11,0	0,610	0,430	29,5%	10,1	7,7	23,8%	2,9	1,9	1,0	14,3	14,3	12,4	11,4	-1,0	1,9	2,9	1,0	6,5		
II.5	7	R1				AlCl ₃	7,9	6,3	0,720	0,750	2,1	0,48	77,1%	24,09	13,16	45,4%	2,5	9,0	0,720	0,410	43,1%	17,7	15,7	11,3%	2,0	1,0	1,0	14,1	13,6	11,6	11,1	-0,5	2,5	2,5	0,0	4,6		
	10						8,0	6,1	0,770	0,820	1,9	0,41	78,4%	21,56	11,16	48,2%	2,7	7,0	0,610	0,370	39,3%	18,0	14,4	20,0%	2,0	0,8	1,2	14,2	13,7	11,4	11,0	-0,4	2,8	2,7	-0,1	4,1		
	14						8,2		0,862		7,3			77,91				2,0		1,07				9,9			2,8			13,0		10,8						4,9
	1						8,2	6,8	0,860	0,901	1,3	0,33	75,4%	18,09	8,90	50,8%	2,7	11,0	0,570	0,406	28,8%	8,2	6,4	22,0%	2,6	1,6	1,0	13,3	13,3	10,9	11,0	0,1	2,4	2,3	-0,1	4,5		
	7						8,1	6,1	0,806	0,809	1,1	0,48	56,4%	22,67	14,27	37,1%	3,0	10,0	0,540	0,360	33,3%	14,0	12,0	14,3%	1,6	0,6	1,0	13,6	13,7	11,1	11,2	0,1	2,5	2,5	0,0	4,4		
II.6	1		R1			AlCl ₃	7,8		1,10	10,0				52,27			2,1		1,41						4,2			20,8		12,8						1,6		
	6						8,1	7,0	1,11	1,15	1,5	0,78	48,0%	21,84	12,28	43,8%	2,6	5,7	0,679	0,490	27,8%	8,5	5,9	30,6%	4,4	3,5	0,9	20,9	20,8	13,0	12,6	-0,4	7,9	8,2	0,3	1,6		
	27						8,1	6,7	0,784	1,10	1,4	0,40	71,4%	22,28	15,86	28,8%	2,4	5,0	0,655	0,492	24,9%	11,0	8,8	20,0%	3,1	2,1	1,0	21,2	21,2	13,2	12,2	-1,0	8,0	9,0	1,0	1,7		
	7						8,4	7,1	0,796	0,844	1,4	0,50	64,3%	21,51	13,47	37,4%	3,4	9,5	0,709	0,520	26,7%	7,9	12,9	0,0%	4,4	3,4	1,0	13,4	13,3	11,5	10,5	-1,0	1,9	2,8	0,9	6,1		
	14						7,6	6,7	0,738	0,770	0,70	0,21	70,0%	35,10	27,27	22,3%	4,8	10,0	0,706	0,497	29,6%	17,3	15,1	12,7%	2,8	1,8	1,0	13,2	13,1	11,0	10,3	-0,7	2,2	2,8	0,6	5,0		
II.8	18			R1		AlCl ₃	8,1	6,7	0,733	0,773	0,74	0,23	68,9%	29,45	21,08	28,4%	5,3	19,0	0,677	0,472	30,3%	11,4	10,4	8,8%	2,8	1,6	1,2	13,4	13,2	10,5	10,5	0,0	2,9	2,7	-0,2	3,6		
	18						8,2	6,9	0,731	0,768	0,32	0,24	25,0%	24,77	17,06	31,1%	30,0	19,0	0,661	0,480	27,4%	5,0	2,8	44,0%	2,9	2,0	0,9	13,4	13,4	11,5	10,7	-0,8	1,9	2,7	0,8	6,1		

seria	dobaj	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg		
-	-	-	-	-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	-		
II.1	1	R1	FeCl ₃	8,6	7,0	0,730	0,823	2,1	1,3	38,1%	18,80	28,00	0,0%	2,0	3,7				7,5	5,9	21,3%	3,5	2,7	0,8	15,9	15,6	12,9	12,4	-0,5	3,0	3,2	0,2	4,30		
	4			8,6	7,0	0,770	0,819	0,77	0,97	0,0%	11,50	21,60	0,0%	2,5	5,2					7,1	6,0	15,5%	3,5	2,6	0,9	15,9	15,6	12,8	12,6	-0,2	3,1	3,0	-0,1	4,13	
	7			8,5	6,8	0,751	0,792	0,52	0,68	0,0%	15,10	19,20	0,0%	3,1	7,0					11,3	10,8	4,4%	2,9	2,0	0,9	15,8	15,8	12,8	12,6	-0,2	3,0	3,2	0,2	4,27	
II.2	1		FeCl ₃	8,8		0,760		12,0				73,50			2,0		1,78			16,5			4,2			12,9								2,6	3,96
	3			8,7	7,5	0,770	0,812	2,9	2,0	30,2%	19,42	26,00	0,0%	2,1	3,7	0,740	0,750	0,0%	10,3	8,7	15,5%	4,3	3,4	0,9	13,5	13,0	10,2	9,9	-0,3	3,3	3,1	-0,2	3,09		
	6			8,6	7,4	0,750	0,790	2,0	1,4	30,0%	18,73	22,71	0,0%	2,8	4,4	0,700	0,700	0,0%	13,3	11,5	13,5%	3,7	2,8	0,9	13,3	13,0	10,6	10,3	-0,3	2,7	2,7	0,0	3,93		
II.3	1		FeCl ₃	8,7	7,1	0,690	0,730	1,7	1,6	7,1%	28,15	41,21	0,0%	3,5	4,8	0,690	0,770	0,0%	16,6	15,4	7,2%	3,0	2,1	0,9	13,3	13,1	10,8	10,3	-0,5	2,5	2,8	0,3	4,32		
	3			8,3	6,8	0,690	0,720	0,90	0,70	22,2%	13,12	12,84	2,1%	3,4	4,4	0,620	0,540	12,9%				3,0	2,2	0,8	13,7	13,7	10,2	10,6	0,4	3,5	3,1	-0,4	2,91		
	6			7,9		0,760		17,0				78,40			1,9		0,93							4,1			13,0							2,4	4,42
II.4	1		FeCl ₃	8,1	7,0	0,780	0,820	2,3	1,6	29,8%	21,71	26,83	0,0%	2,6	3,8	0,800	0,720	10,0%	11,3	10,1	10,6%	4,0	3,6	0,4	13,1	12,7	10,6	10,0	-0,6	2,5	2,7	0,2	4,24		
	3			8,0	6,7	0,720	0,760	1,4	1,4	0,0%	22,76	26,08	0,0%	2,4	3,3	0,750	0,764	0,0%	17,5	18,7	0,0%	2,8	1,8	1,0	13,9	13,0	10,6	10,0	-0,6	3,3	3,0	-0,3	3,21		
	6			8,2	6,7	0,720	0,760	1,6	0,95	40,6%	19,34	19,86	0,0%	2,9	5,4	0,720	0,580	19,4%	11,3	7,9	30,1%	2,6	1,6	1,0	13,4	13,2	11,6	10,9	-0,7	1,8	2,3	0,5	6,44		
II.5	1		FeCl ₃	8,0		0,810		5,0			31,93			1,8		0,920				9,7			4,5			13,7							3,1	3,42	
	6			8,3	7,1	0,790	0,860	2,8	2,5	10,7%	22,63	37,79	0,0%	2,3	3,7	0,820	1,00	0,0%	9,6	7,4	22,9%	4,3	3,4	0,9	13,4	13,1	10,8	10,2	-0,6	2,6	2,9	0,3	4,15		
	12			8,2	6,7	0,740	0,780	1,5	0,82	45,3%	25,86	24,95	3,5%	2,6	4,8	0,770	0,650	15,6%	21,2	20,0	5,7%	2,6	1,5	1,1	13,4	13,5	11,3	10,5	-0,8	2,1	3,0	0,9	5,38		
II.6	1		FeCl ₃	8,4	6,8	0,740	0,790	0,8	0,52	33,3%	13,90	9,03	35,0%	2,7	3,0	0,710	0,480	32,4%	7,1	5,5	22,5%	3,0	1,6	1,4	13,8	13,7	11,4	10,9	-0,5	2,4	2,8	0,4	4,75		
	7			8,3		0,820		4,0				22,83			1,7		0,750				9,1			3,5			13,8							3,3	3,18
	10			8,1	6,8	0,810	0,860	1,8	0,73	59,4%	15,33	10,94	28,6%	2,5	5,7	0,610	0,470	23,0%	10,1	7,5	25,7%	2,9	2,1	0,8	14,3	13,9	12,4	11,4	-1,0	1,9	2,5	0,6	6,53		
II.7	1		FeCl ₃	7,9	6,3	0,720	0,810	2,1	0,44	79,0%	24,09	13,49	44,0%	2,5	9,0	0,72	0,450	37,5%	17,7	16,5	6,8%	2,0	1,0	1,0	14,1	14,0	11,6	11,2	-0,4	2,5	2,8	0,3	4,64		
	6			8,0	6,3	0,770	0,800	1,9	0,39	79,5%	21,56	12,38	42,6%	2,7	8,0	0,610	0,420	31,1%	18,0	14,8	17,8%	2,0	0,8	1,2	14,2	14,2	11,4	10,9	-0,5	2,8	3,3	0,5	4,07		
	14			8,2		0,862		7,3				77,91			2,0		1,07				9,9			2,8			13,0							2,2	4,91
II.8	1		FeCl ₃	8,2	6,8	0,860	0,896	1,3	0,59	56,0%	18,09	10,72	40,7%	2,7	13,0	0,570	0,422	26,0%	8,2	6,4	22,0%	2,6	1,6	1,0	13,3	13,3	10,9	10,6	-0,3	2,4	2,7	0,3	4,54		
	7			8,1	5,9	0,806	0,799	1,1	0,42	61,8%	22,67	13,36	41,1%	3,0	9,0	0,540	0,340	37,0%	14,0	11,4	18,6%	1,6	0,6	1,0	13,6	13,4	11,1	10,7	-0,4	2,5	2,7	0,2	4,44		
	10			7,8		1,10		10,0				52,27			2,1		1,41				14,6			4,2			20,8							8,0	1,60
II.8	6	FeCl ₃	8,1	7,0	1,11	1,15	1,5	0,88	41,3%	21,84	14,89	31,8%	2,6	4,2	0,679	0,590	13,1%	8,5	5,9	30,6%	4,4	3,4	1,0	20,9	20,8	13,0	12,4	-0,6	7,9	8,4	0,5	1,65			
	27		8,1	6,7	0,78	1,10	1,4	0,55	60,7%	22,28	17,17	22,9%	2,4	18,0	0,655	0,514	21,5%	11,0	9,0	18,2%	3,1	2,1	1,0	21,2	21,0	13,2	12,2	-1,0	8,0	8,8	0,8	1,65			
	7		8,4	7,1	0,796	0,842	1,4	0,62	55,7%	21,51	17,17	20,2%	3,4	11,5	0,709	0,528	25,5%	7,9	13,9	0,0%	4,4	3,4	1,0	13,4	13,1	11,5	11,1	-0,4	1,9	2,0	0,1	6,05			
II.8	14	FeCl ₃	7,6	6,6	0,738	0,776	0,70	0,39	44,3%	35,10	28,79	18,0%	4,8	11,5	0,706	0,533	24,5%	17,3	16,7	3,5%	2,8	1,8	1,0	13,2	13,1	11,0	10,2	-0,8	2,2	2,9	0,7	5,00			
	18		8,1	6,8	0,733	0,774	0,74	0,83	0,0%	29,45	30,42	0,0%	5,3	16,0	0,677	0,652	3,7%	11,4	10,8	5,3%	2,8	1,8	1,0	13,4	13,3	10,5	10,6	0,1	2,9	2,7	-0,2	3,62			
	25		8,2	6,9	0,731	0,776	0,32	0,31	3,1%	24,77	18,36	25,9%	30,0	11,5	0,667	0,509	23,7%	5,0	4,6	0,0%	2,9	2,0	0,9	13,4	13,5	11,5	11,1	-0,4	1,9	2,4	0,5	6,05			

Tab. 2.1.2. Badanie wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu zanieczyszczeń, na ich właściwości fizykochemiczne oraz na wynik i chemizm koagulacji - seria II, R2

seria	doza	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	mChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg					
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgP/dm ³	mgP/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw					
II.1	1	R2	AlCl ₃	8.2		0.744		8.3			60.50			2.1					12.8			3.7			15.7		13.3			2.4			5.5					
	3			8.5	7.0	0.608	0.788	3.7	0.46	87.6%	70.00	12.90	81.6%			2.8				9.4	6.6	29.8%	3.5	2.5	1.0	16.5	15.8	13.4	13.2	-0.2	3.1	2.6	-0.5	4.3				
	7			8.4	7.0	0.742	0.788	2.3	0.38	83.5%	39.40	12.90	67.3%			2.4				7.7	5.1	33.8%	3.5	2.5	1.0	15.6	15.6	12.6	12.6	0.0	3.0	3.0	0.0	4.2				
	10			8.4	7.0	0.738	0.778	1.6	0.46	71.3%	43.10	14.90	65.4%			2.5	2.6			10.0	7.5	25.0%	3.0	2.2	0.8	15.7	15.6	12.9	12.6	-0.3	2.8	3.0	0.2	4.6				
	14			8.2	6.9	0.723	0.763	0.90	0.41	54.4%	33.22	14.17	57.3%	3.7	18.0					11.2	9.6	14.3%	2.8	1.8	1.0	15.6	15.7	12.6	12.6	0.0	3.0	3.1	0.1	4.2				
II.2	1		R2	AlCl ₃	8.7		0.770		14.6			120			2.4		2.91			23.7			4.2			13.0		10.6			2.4			4.4				
	3				8.8	7.6	0.770	0.819	4.9	2.0	58.9%	59.73	24.13	59.6%	3.2	3.9	1.70	0.890	47.6%	14.7	9.7	34.0%	4.3	3.4	0.9	13.7	13.4	10.4	10.3	-0.1	3.3	3.1	-0.2	3.2				
	6				8.8	7.6	0.770	0.820	3.1	1.8	41.9%	49.18	21.48	56.3%	4.0	4.1	1.46	0.810	44.5%	12.9	11.3	12.4%	4.3	3.4	0.9	13.3	13.0	10.5	10.6	0.1	2.8	2.4	-0.4	3.8				
	10				8.6	7.1	0.700	0.740	3.2	0.87	72.8%	62.28	27.35	56.1%	3.9	4.4	1.31	0.630	51.9%	25.0	18.6	25.6%	2.9	2.0	0.9	13.3	13.3	10.7	10.5	-0.2	2.6	2.8	0.2	4.1				
	18				8.4	6.8	0.690	0.730	1.5	0.50	66.7%	31.50	11.22	64.4%	4.3	5.7	1.10	0.530	51.8%				3.2	2.2	1.0	13.8	13.8	10.9	10.6	-0.3	2.9	3.2	0.3	3.8				
II.3	1			R2	AlCl ₃	8.0		0.750		18.2			105			2.4		1.63						4.0			12.6		10.5			2.1			5.0			
	3					8.2	7.1	0.780	0.820	4.4	1.6	63.6%	53.04	21.86	58.8%	2.8	3.1	1.40	0.760	45.7%	13.3	8.5	36.1%	4.2	3.5	0.7	12.6	12.6	10.4	10.2	-0.2	2.2	2.4	0.2	4.7			
	6					8.1	7.0	0.760	0.800	1.9	0.83	56.3%	37.19	15.94	57.1%	3.2	3.9	1.20	0.653	45.6%	15.5	12.3	20.6%	3.7	2.8	0.9	13.2	12.8	10.4	10.0	-0.4	2.8	2.8	0.0	3.7			
II.4	1				R2	AlCl ₃	8.2	6.7	0.720	0.750	1.7	0.52	69.4%	38.6	17.64	54.3%	4.3	6.3	1.40	0.570	59.3%	20.5	14.3	30.2%	2.8	1.8	1.0	13.2	13.6	10.9	10.4	-0.5	2.3	3.2	0.9	4.7		
	6						7.9		0.810		6.6			73.38				2.4		1.70						4.5			13.4		10.6			2.8			3.8	
	12	8.3					7.1	0.810	0.860	3.4	1.7	50.0%	52.24	41.76	20.1%	3.4	4.2	1.40	0.800	42.9%	11.4	6.4	43.9%	4.3	3.4	0.9	13.3	13.2	11.0	10.5	-0.5	2.3	2.7	0.4	4.8			
II.5	1	R2				AlCl ₃	8.1	6.8	0.740	0.780	2.3	0.73	68.3%	45.15	20.35	54.9%	3.6	4.4	1.30	0.670	48.5%	22.4	18.0	19.6%	2.6	1.6	1.0	13.6	13.4	11.2	10.5	-0.7	2.4	2.9	0.5	4.7		
	6						8.4	6.9	0.740	0.780	1.5	0.50	66.7%	31.30	10.93	65.1%	3.7	4.5	1.10	0.570	48.2%	7.5	6.3	16.0%	2.6	1.6	1.0	14.0	13.7	11.2	11.0	-0.2	2.8	2.7	-0.1	4.0		
	10						8.4		0.830		4.8			43.12				2.2		1.20						3.5			13.5		10.2			3.3			3.1	
II.6	1					R2	AlCl ₃	8.2	6.9	0.830	0.880	2.7	0.47	82.6%	32.88	8.87	73.0%	3.0	15.0	1.10	0.480	56.4%	10.9	6.7	38.5%	3.4	2.5	0.9	14.7	14.2	12.2	11.2	-1.0	2.5	3.0	0.5	4.9	
	7		8.0					6.7	0.790	0.840	3.2	0.33	89.7%	37.14	11.70	68.5%	2.8	11.0	1.10	0.450	59.1%	15.5	11.9	23.2%	2.5	1.8	0.7	13.8	13.6	11.1	11.2	0.1	2.7	2.4	-0.3	4.1		
	10		8.0					6.5	0.780	0.810	2.2	0.38	82.7%	37.99	13.05	65.6%	3.2	8.0	1.00	0.400	60.0%	21.2	16.0	24.5%	2.0	1.0	1.0	13.8	13.9	11.6	11.4	-0.2	2.2	2.5	0.3	5.3		
II.7	1		R2				AlCl ₃	8.2		0.857		8.9			76.50			2.4		1.80						2.8			13.4		11.0			2.4			4.6	
	7							8.3	6.9	0.864	0.901	2.3	0.33	85.7%	39.29	10.91	72.2%	3.5	7.0	1.10	0.462	58.0%	8.4	6.0	28.6%	2.6	1.7	0.9	13.0	13.1	10.6	10.9	0.3	2.4	2.2	-0.2	4.4	
	10							8.1	6.1	0.802	0.809	1.8	0.48	73.3%	39.25	14.47	63.1%	3.7	10.0	0.940	0.360	61.7%	16.0	12.2	23.8%	1.6	0.6	1.0	13.2	13.2	10.6	10.5	-0.1	2.6	2.7	0.1	4.1	
II.8	1			R2			AlCl ₃	8.2	7.3	0.810	0.852	0.71	0.35	50.7%	29.59	10.45	64.7%	5.7	6.5	0.840	0.330	60.7%	5.2	2.7	48.4%	1.8	1.0	0.8	13.4	13.3	10.8	11.0	0.2	2.6	2.3	-0.3	4.2	
	6							7.7		1.09		9.8			63.35				2.5		1.68						4.2			20.8		12.8			8.0			1.6
	14							8.1	7.0	1.11	1.14	1.6	0.55	65.6%	35.31	14.13	60.0%	3.8	5.0	0.987	0.540	45.3%	9.3	5.3	43.0%	4.4	3.5	0.9	21.0	21.2	12.2	12.7	0.5	8.8	8.5	-0.3	1.4	

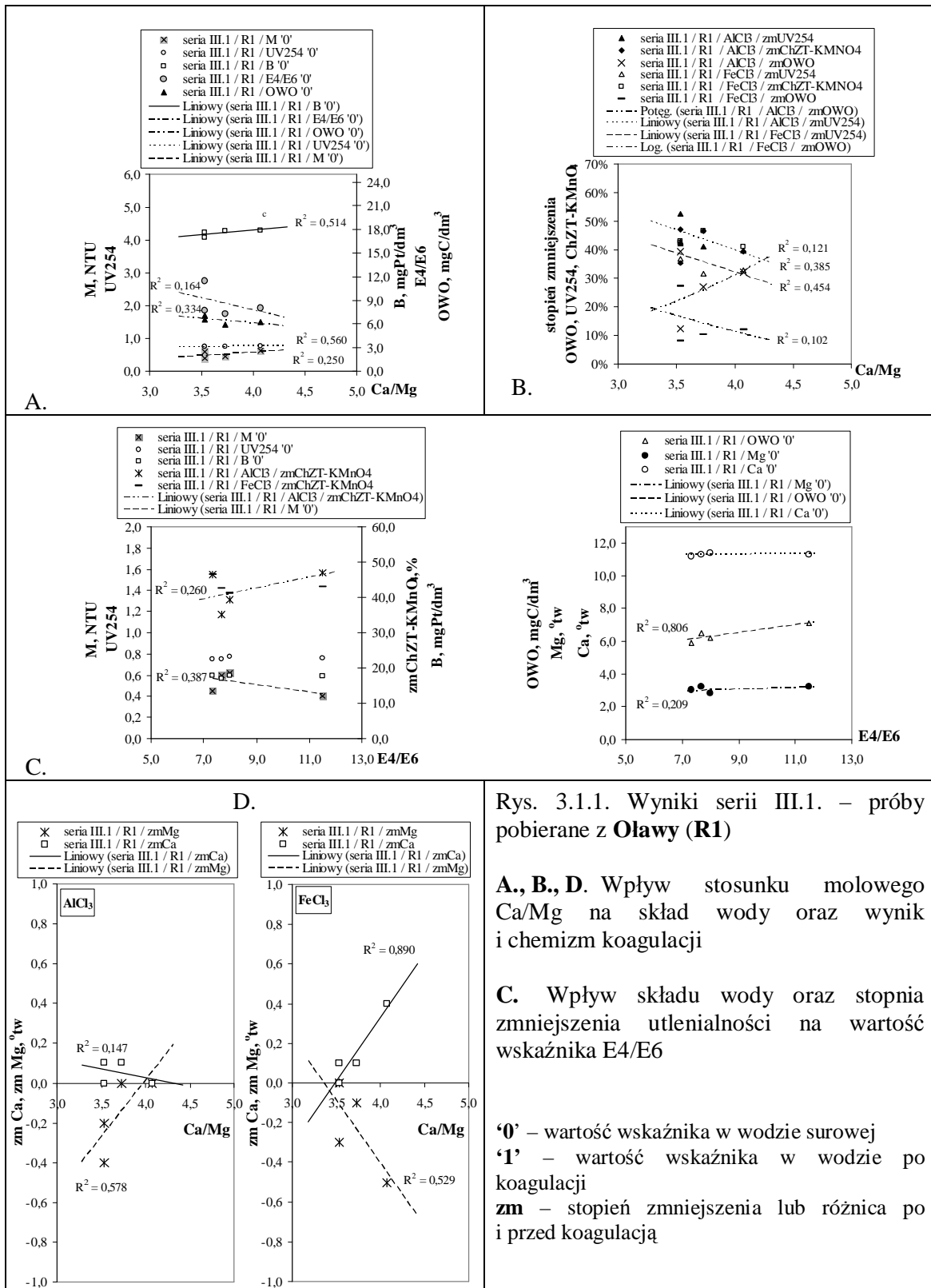
seria	dobę	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg		
-	-	-	-	-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	-		
II.1	1	R2	FeCl ₃	8,6	7,0	0,732	0,818	1,3	0,74	43,1%	31,70	22,6	28,7%	3,1	3,8				7,5	5,9	21,3%	3,5	2,7	0,8	15,9	15,6	12,9	12,4	-0,5	3,0	3,2	0,2	4,3		
	4			8,6	7,0	0,768	0,819	1,2	1,1	8,3%	27,30	25,50	6,6%	3,7	5,7					8,5	6,0	29,4%	3,5	2,6	0,9	15,9	15,6	12,8	12,5	-0,3	3,1	3,1	0,0	4,1	
	7			8,5	6,8	0,754	0,790	0,84	0,65	22,6%	28,70	19,20	33,1%	4,8	7,3						12,7	10,6	16,5%	2,9	2,0	0,9	15,9	15,8	12,8	12,5	-0,3	3,1	3,3	0,2	4,1
	11			8,7		0,770		14,6				120			2,4		2,91				23,7			4,2			13,0			10,6			2,4		4,4
II.2	1		FeCl ₃	8,8	7,6	0,770	0,820	4,9	2,7	46,0%	59,73	38,93	34,8%	3,2	4,1	1,700	1,04	38,8%	14,7	9,4	36,1%	4,3	3,4	0,9	13,7	13,8	10,4	10,0	-0,4	3,3	3,8	0,5	3,2		
	3			8,8	7,6	0,770	0,820	3,1	2,4	22,6%	49,18	33,93	31,0%	4,0	4,2	1,46	1,04	28,8%	12,9	10,9	15,5%	4,3	3,4	0,9	13,3	13,0	10,5	10,7	0,2	2,8	2,3	-0,5	3,8		
	6			8,6	7,1	0,700	0,730	3,2	1,5	53,1%	62,28	43,81	29,7%	3,9	5,7	1,310	0,860	34,4%	25,0	19,0	24,0%	2,9	2,0	0,9	13,3	13,4	10,7	10,4	-0,3	2,6	3,0	0,4	4,1		
	10			8,4	6,7	0,690	0,730	1,5	1,2	20,0%	31,50	21,44	31,9%	4,3	4,5	1,100	0,760	30,9%				3,2	2,2	1,0	13,8	13,8	10,9	10,2	-0,7	2,9	3,6	0,7	3,8		
II.3	1		FeCl ₃	8,0		0,750		18,2			105			2,4		1,63							4,0			12,6			10,5			2,1		5,0	
	3			8,2	7,0	0,780	0,820	4,4	2,0	54,5%	53,04	35,92	32,3%	2,8	3,5	1,40	0,980	30,0%	13,3	8,5	36,1%	4,2	3,3	0,9	12,6	12,6	10,4	10,4	0,0	2,2	2,2	0,0	4,7		
	6			8,1	6,9	0,760	0,790	1,9	0,97	48,9%	37,19	22,67	39,0%	3,2	4,6	1,20	0,820	31,7%	15,5	11,5	25,8%	3,7	2,7	1,0	13,2	12,8	10,4	10,0	-0,4	2,8	2,8	0,0	3,7		
	9			8,2	6,7	0,720	0,750	1,7	0,82	51,8%	38,6	25,40	34,2%	4,3	6,0	1,40	0,680	51,4%	20,5	14,3	30,2%	2,8	1,8	1,0	13,2	13,2	10,9	10,3	-0,6	2,3	2,9	0,6	4,7		
II.4	1		FeCl ₃	7,9		0,810		6,6			73,38			2,4		1,70							4,5			13,4			10,6			2,8		3,8	
	6			8,3	7,1	0,810	0,850	3,4	2,4	29,4%	52,24	41,68	20,2%	3,4	4,2	1,400	1,20	14,3%	11,4	7,0	38,6%	4,3	3,4	0,9	13,3	13,1	11,0	10,1	-0,9	2,3	3,0	0,7	4,8		
	12			8,1	6,8	0,740	0,780	2,3	1,1	52,2%	45,15	28,46	37,0%	3,6	4,1	1,30	0,750	42,3%	22,4	19,6	12,5%	2,6	1,6	1,0	13,6	13,2	11,2	10,5	-0,7	2,4	2,7	0,3	4,7		
	20			8,4	6,8	0,740	0,780	1,5	0,60	60,0%	31,30	13,16	58,0%	3,7	5,0	1,10	0,610	44,5%	7,5	6,7	10,7%	2,6	1,6	1,0	14,0	13,7	11,2	10,8	-0,4	2,8	2,9	0,1	4,0		
II.5	1		FeCl ₃	8,4		0,830		4,8			43,12			2,2		1,20							3,5			13,5			10,2			3,3		3,1	
	7			8,2	6,9	0,830	0,880	2,7	0,84	68,9%	32,88	13,64	58,5%	3,0	6,0	1,10	0,630	42,7%	10,9	6,7	38,5%	3,4	2,5	0,9	14,7	14,2	12,2	11,3	-0,9	2,5	2,9	0,4	4,9		
	10			8,0	6,65	0,790	0,840	3,2	0,53	83,4%	37,14	13,91	62,5%	2,8	7,0	1,10	0,520	52,7%	15,5	13,1	15,5%	2,5	1,7	0,8	13,8	13,8	11,1	11,0	-0,1	2,7	2,8	0,1	4,1		
	14			8,0	6,4	0,780	0,810	2,2	0,44	80,0%	37,99	14,40	62,1%	3,2	10,0	1,00	0,460	54,0%	21,2	15,6	26,4%	2,0	1,0	1,0	13,8	13,9	11,6	11,1	-0,5	2,2	2,8	0,6	5,3		
II.6	1	FeCl ₃	8,2		0,857		8,9			76,50			2,4		1,80							2,8			13,4			11,0			2,4		4,6		
	7		8,3	6,9	0,864	0,897	2,3	0,57	75,2%	39,29	12,10	69,2%	3,5	8,0	1,10	0,500	54,5%	8,4	5,2	38,1%	2,6	1,7	0,9	13,0	13,1	10,6	10,6	0,0	2,4	2,5	0,1	4,4			
	10		8,1	6,0	0,802	0,789	1,8	0,37	79,4%	39,25	13,78	64,9%	3,7	5,0	0,940	0,350	62,8%	16,0	11,8	26,3%	1,6	0,6	1,0	13,2	13,2	10,6	10,6	0,0	2,6	2,6	0,0	4,1			
II.7	1	FeCl ₃	7,7		1,09		9,8			63,35			2,5		1,68							4,2			20,8			12,8			8,0		1,6		
	6		8,1	7,0	1,11	1,14	1,6	0,80	50,0%	35,31	18,15	48,6%	3,8	6,5	0,987	0,600	39,2%	9,3	6,5	30,1%	4,4	3,4	1,0	21,0	21,2	12,2	12,7	0,5	8,8	8,5	-0,3	1,4			
	27		8,0	6,7	1,04	1,08	1,0	0,45	55,0%	27,82	13,04	53,1%	6,8	16,0	0,869	0,480	44,8%	6,0	3,0	50,0%	3,1	2,0	1,1	21,0	21,0	12,5	12,0	-0,5	8,5	9,0	0,5	1,5			
II.8	7	FeCl ₃	8,5	7,1	0,785	0,839	2,2	0,60	72,7%	35,97	17,93	50,2%	4,4	23,0	0,99	0,676	31,8%	10,3	8,1	21,4%	4,3	3,4	0,9	13,3	14,0	10,8	10,2	-0,6	2,5	3,8	1,3	4,3			
	14		8,0	6,7	0,741	0,777	1,7	0,45	73,5%	49,44	30,97	37,4%	4,4	26,0	0,990	0,548	44,6%	18,3	15,1	17,5%	3,0	1,8	1,2	13,1	13,4	10,9	10,2	-0,7	2,2	3,2	1,0	5,0			
	18		8,3	6,8	0,729	0,772	2,0	0,88	56,0%	38,47	32,82	14,7%	7,7	15,5	0,886	0,601	32,2%	15,0	12,6	16,0%	2,8	1,8	1,0	13,4	13,4	11,0	10,4	-0,6	2,4	3,0	0,6	4,6			
	25		8,5	6,9	0,740	0,778	0,58	0,37	36,2%	29,56	18,69	36,8%	22,5	8,3	0,713	0,472	33,8%	7,0	4,7	32,9%	3,0	1,8	1,2	13,6	13,5	11,0	11,1	0,1	2,6	2,4	-0,2	4,2			

Tab. 2.1.3. Badanie wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu zanieczyszczeń, na ich właściwości fizykochemiczne oraz na wynik i chemizm koagulacji - seria II, R3

seria	doza	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg				
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw				
II.1	1	R3	AlCl ₃	8,1	7,0	0,745	0,788	6,2	0,65	81,9%	96,80	16,10	39,2%	2,6						13,8	4,4	67,2%	3,7	2,5	0,9	15,8	15,8	13,2	13,2	0,0	3,2	2,6	-0,6	4,1			
	3			8,4	7,0	0,745	0,788	2,1	0,45	78,6%	39,50	15,50	60,8%		2,5					10,7	5,9	44,9%	3,4	2,5	0,9	15,6	15,4	12,5	12,5	0,0	3,1	2,9	-0,2	4,0			
	7			8,3	7,0	0,739	0,781	1,2	0,46	61,7%	55,70	17,00	69,5%	3,6	2,6						12,0	7,0	41,7%	3,0	2,2	0,8	15,9	15,8	12,8	12,6	-0,2	3,1	3,2	0,1	4,1		
	10			8,2	6,9	0,724	0,763	1,1	0,48	57,5%	52,55	16,21	69,2%	4,0	2,10						14,6	10,0	31,5%	2,8	1,8	1,0	15,7	15,6	12,5	12,8	0,3	3,2	2,8	-0,4	3,9		
	14			8,8	7,5	0,760	0,820	4,4	2,7	38,1%	65,84	28,25	57,1%	2,3	3,0	2,91						25,3	19,1	10,8	4,2	3,4	0,9	13,0	13,2	13,4	10,4	10,3	-0,1	2,8	3,1	0,3	3,7
II.2	3		AlCl ₃	8,7	7,6	0,770	0,820	2,6	2,0	23,1%	54,37	23,71	56,4%	4,3	4,3	1,77	1,01	42,9%	16,7	11,5	31,1%	4,3	3,3	1,0	13,4	12,9	10,5	10,7	10,7	0,2	2,9	2,2	-0,7	3,6			
	6			8,6	7,1	0,700	0,740	2,2	1,1	50,0%	75,22	33,55	55,4%	4,6	3,9	1,68	0,800	52,4%	26,6	21,0	21,1%	2,9	2,0	0,9	13,9	13,2	10,6	10,6	0,0	3,3	2,6	-0,7	3,2				
	10			8,3	6,7	0,700	0,730	1,0	0,50	50,0%	32,95	10,70	67,5%	5,7	6,0	1,40	0,620	55,7%				2,9	1,9	1,0	13,9	13,6	10,7	10,3	-0,4	3,2	3,3	0,1	3,3				
	18			7,7	7,7	0,770		21,3			146			2,3		2,70								4,2			12,7		10,5						2,2		4,8
II.3	1		AlCl ₃	8,2	7,0	0,790	0,840	2,6	1,5	42,3%	75,32	30,77	59,1%	3,7	3,6	2,50	1,20	52,0%	17,3	12,5	27,7%	4,2	3,4	0,8	12,6	12,6	10,2	10,2	0,0	2,4	2,4	0,0	4,3				
	3			8,0	7,0	0,780	0,810	2,1	1,2	42,9%	61,60	24,38	60,4%	3,6	3,8	2,00	1,10	45,0%	21,5	11,9	44,7%	3,8	3,0	0,8	13,6	12,7	10,4	9,9	-0,5	3,2	2,8	-0,4	3,3				
	6			8,1	6,7	0,720	0,760	1,7	1,2	29,4%	69,57	29,51	57,6%	4,8	5,8	2,00	0,940	53,0%	27,7	20,1	27,4%	2,7	1,8	0,9	12,8	13,1	11,1	10,4	-0,7	1,7	2,7	1,0	6,5				
II.4	1		AlCl ₃	8,0		0,840		6,2			54,66			1,9		1,80							4,5			13,7		10,4							3,3		3,2
	6			8,4	7,1	0,830	0,880	2,8	1,3	53,6%	41,68	22,31	46,5%	3,5	3,5	1,30	0,870	33,1%	13,0	8,6	33,8%	4,3	3,4	0,9	13,6	13,2	11,0	10,0	-1,0	2,6	3,2	0,6	4,2				
	12	8,3		6,8	0,770	0,810	1,6	0,68	57,5%	40,43	20,92	48,3%	4,0	4,8	1,28	0,750	41,4%	23,2	20,0	13,8%	2,6	1,5	1,1	13,8	13,4	11,4	10,6	-0,8	2,4	2,8	0,4	4,8					
	20	8,3		6,9	0,770	0,800	0,8	0,44	43,6%	27,14	10,82	60,1%	4,8	4,5	1,20	0,660	45,0%	13,9	5,9	57,6%	2,6	1,6	1,0	13,9	13,8	11,2	10,6	-0,6	2,7	3,2	0,5	4,1					
	25	8,1			0,850		6,8			66,02			2,3		2,00								3,5			13,3		10,9							2,4		4,5
II.5	1	AlCl ₃	8,3	7,0	0,840	0,840	2,5	0,54	78,4%	43,64	12,04	72,4%	3,5	9,0	1,70	0,720	57,6%	13,9	8,5	38,8%	3,6	2,6	1,0	14,4	14,2	12,5	11,2	-1,3	1,9	3,0	1,1	6,6					
	7		8,1	6,8	0,830	0,870	4,2	0,43	89,8%	47,08	12,85	72,7%	3,6	7,5	1,70	0,690	59,4%	16,7	11,1	33,5%	3,0	2,1	0,9	13,6	13,6	11,2	10,9	-0,3	2,4	2,7	0,3	4,7					
	10		8,0	6,4	0,790	0,820	2,8	0,37	86,8%	52,47	15,03	71,4%	3,2	10,0	1,80	0,570	68,3%	26,4	20,8	21,2%	2,0	1,0	1,0	13,7	13,8	11,4	11,0	-0,4	3,3	2,8	0,5	5,0					
	14		8,1		0,893		8,4			68,26			2,1		1,73								2,8			13,5		10,4							2,3		3,4
II.6	1	AlCl ₃	8,2	7	0,893	0,931	1,9	0,36	81,1%	37,01	11,53	68,8%	3,2	13,0	1,10	0,540	50,9%	9,2	6,0	34,8%	2,7	1,8	0,9	13,5	13,2	11,8	11,6	-0,2	1,7	1,6	-0,1	6,9					
	7		8,1	6	0,833	0,853	1,3	0,49	62,3%	39,62	15,53	60,8%	3,8	9,0	1,00	0,390	61,0%	18,0	13,0	27,8%	1,6	0,6	1,0	13,6	13,2	10,9	10,8	-0,1	2,7	2,4	-0,3	4,0					
	10		8,2	7,20	0,846	0,890	0,73	0,31	57,5%	30,32	10,48	65,4%	5,8	6,0	0,960	0,340	64,6%	6,2	2,7	56,2%	1,8	0,8	1,0	13,9	13,8	11,4	10,9	-0,5	2,5	2,9	0,4	4,6					
II.7	1	AlCl ₃	7,7		1,09		14,2			121			3,0		2,88							4,4			21,0		12,8							8,2		1,6	
	6		8,1	7,0	1,09	1,13	2,4	0,56	76,7%	86,06	21,95	74,5%	4,3	6,0	2,17	0,740	65,9%	15,7	7,5	52,2%	4,3	3,4	0,9	21,2	21,2	12,3	12,5	0,2	8,9	8,7	-0,2	1,4					
	14		8,0	6,6	1,05	1,09	1,7	0,31	81,8%	75,08	21,51	71,3%	5,4	15,0	1,80	0,609	66,2%	21,2	14,8	30,2%	3,2	2,2	1,0	21,0	21,0	12,2	12,0	-0,2	8,8	9,0	0,2	1,4					
	27		8,0	6,7	1,03	1,07	2,0	0,42	79,0%	60,96	18,15	70,2%	7,4	10,0	1,64	0,647	60,5%	12,0	6,2	48,3%	3,0	2,0	1,0	20,6	21,0	12,4	12,3	-0,1	8,2	8,7	0,5	1,5					
II.8	7	AlCl ₃	8,0	7,1	0,810	0,847	2,0	0,58	71,0%	36,40	17,39	52,2%	3,8	22,0	1,12	0,635	43,3%	12,5	7,9	36,8%	4,3	3,6	0,7	12,9	13,3	10,6	10,4	-0,2	2,3	2,9	0,6	4,6					
	14		7,6	6,9	0,774	0,807	1,4	0,42	70,0%	41,51	25,75	38,0%	5,9	8,3	0,998	0,532	46,7%	15,9	11,1	30,2%	3,5	2,4	1,1	12,8	13,0	11,0	10,8	-0,2	1,8	2,2	0,4	6,1					
	18		8,1	6,7	0,729	0,769	1,5	0,39	74,0%	48,79	24,23	50,3%	12,1	19,0	1,00	0,489	51,1%	15,6	12,2	21,8%	2,7	1,8	0,9	13,1	12,9	10,2	10,4	0,2	2,9	2,5	-0,4	3,5					
	25		8,4	7,0	0,724	0,760	0,80	0,37	53,8%	32,05	21,08	34,2%	42,0	8,3	0,812	0,494	39,16%	7,4	3,6	51,4%	2,8	2,0	0,8	13,0	13,1	10,7	10,9	0,2	2,3	2,2	-0,1	4,7					

seria	dobaj	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg							
-	-	-	-	-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	-							
II.1	1	4	FeCl ₃	8.5	7.0	0.770	0.814	2.3	0.59	74.3%	46.20	22.3	51.7%	3.0	4.0				11.3	6.9	38.9%	3.4	2.5	0.9	15.7	15.9	12.7	12.3	-0.4	3.0	3.6	0.6	4.2							
				8.5	7.0	0.767	0.814	0.98	0.63	35.7%	36.70	21.50	41.4%	4.7	6.8						11.9	6.6	44.5%	3.4	2.5	0.9	15.8	15.6	12.8	12.5	-0.3	3.0	3.1	0.1	4.3					
				8.4	6.8	0.751	0.790	0.56	0.50	10.7%	37.70	17.60	53.3%	5.4	7.5							13.5	11.4	15.6%	2.8	2.0	0.8	15.8	15.7	12.8	12.5	-0.3	3.0	3.2	0.2	4.3				
II.2	1	3	FeCl ₃	8.8		0.760		16.2			125.20			2.3		2.91				25.3			4.2			13.0		10.2					2.8		3.6					
				8.7	7.5	0.770	0.810	4.4	1.5	65.7%	65.84	29.12	55.8%	3.0	4.3	2.08	1.19	42.8%	19.1	9.8	48.7%	4.3	3.4	0.9	13.2	13.6	10.4	10.5	0.1	2.8	3.1	0.3	3.7				3.7			
				8.8	7.6	0.770	0.810	2.6	2.6	0.0%	54.37	40.15	26.2%	4.3	4.3	1.77	1.39	21.5%	16.7	11.1	33.5%	4.3	3.3	1.0	13.4	12.9	10.5	10.4	-0.1	2.9	2.5	-0.4	3.6				3.6			
II.3	1	3	FeCl ₃	8.6	7.1	0.700	0.730	2.2	1.3	40.9%	75.22	45.22	39.9%	4.6	5.3	1.68	0.940	44.0%	26.6	20.6	22.6%	2.9	2.0	0.9	13.9	13.2	10.6	10.2	-0.4	3.3	3.0	-0.3	3.2				3.2			
				8.3	6.7	0.700	0.730	1.0	0.80	20.0%	32.95	16.05	51.3%	5.7	5.4	1.40	0.760	45.7%							2.9	1.9	1.0	13.9	13.8	10.7	10.6	-0.1	3.2	3.2	0.0	3.3				3.3
				7.7		0.770		21.3			146						2.3		2.70									12.7		10.5						2.2		4.8		
II.4	1	3	FeCl ₃	8.2	7.0	0.790	0.830	2.6	1.4	46.2%	75.32	42.17	44.0%	3.7	4.3	2.50	1.40	44.0%	17.3	11.3	34.7%	4.2	3.3	0.9	12.6	12.6	10.2	10.2	0.0	2.4	2.4	0.0	4.3				4.3			
				8.0	7.0	0.780	0.810	2.1	1.2	42.9%	61.6	33.13	46.2%	3.6	4.3	2.00	1.30	35.0%	21.5	15.5	27.9%	3.8	3.0	0.8	13.6	12.7	10.4	9.9	-0.5	3.2	2.8	-0.4	3.3				3.3			
				8.1	6.6	0.720	0.760	1.7	1.4	17.6%	69.57	41.61	40.2%	4.8	6.1	2.00	1.40	30.0%	27.7	19.1	31.0%	2.7	1.7	1.0	12.8	12.8	11.1	10.7	-0.4	1.7	2.1	0.4	6.5				6.5			
II.5	1	6	FeCl ₃	8.0		0.840		6.2			54.66			1.9		1.80				14.9			4.5			13.7		10.4					3.3		3.2					
				8.4	7.1	0.830	0.880	2.8	1.1	60.7%	41.68	29.66	28.8%	3.5	4.2	1.30	1.00	23.1%	13.0	8.8	32.3%	4.3	3.4	0.9	13.6	13.2	11.0	10.4	-0.6	2.6	2.8	0.2	4.2				4.2			
				8.3	6.8	0.770	0.800	1.6	0.80	50.0%	40.43	25.47	37.0%	4.0	6.0	1.28	0.830	35.2%	23.2	19.2	17.2%	2.6	1.5	1.1	13.8	13.2	11.4	10.3	-1.1	2.4	2.9	0.5	4.8				4.8			
II.6	1	7	FeCl ₃	8.3	6.8	0.770	0.810	0.8	0.57	26.9%	27.14	11.63	57.1%	4.8	4.3	1.20	0.670	44.2%	13.9	5.7	59.0%	2.6	1.5	1.1	13.9	13.6	11.2	10.8	-0.4	2.7	2.8	0.1	4.1				4.1			
				8.3		0.850		6.8			66.02						2.3		2.00									13.3		10.9						2.4		4.5		
				8.3	6.9	0.840	0.860	2.5	1.2	52.0%	43.64	18.69	57.2%	3.5	6.0	1.70	0.970	42.9%	13.9	8.3	40.3%	3.6	2.4	1.2	14.4	13.8	12.5	11.2	-1.3	1.9	2.6	0.7	6.6				6.6			
II.7	1	6	FeCl ₃	8.1	6.8	0.830	0.870	4.2	0.9	78.6%	47.08	17.81	62.2%	3.6	5.8	1.70	0.810	52.4%	16.7	11.5	31.1%	3.0	2.0	1.0	13.6	13.4	11.2	10.7	-0.5	2.4	2.7	0.3	4.7				4.7			
				8.0	6.4	0.790	0.820	2.8	0.65	76.8%	52.47	16.66	68.2%	3.2	13.0	1.80	0.660	63.3%	26.4	20.0	24.2%	2.0	1.0	1.0	13.7	13.8	11.4	11.0	-0.4	2.3	2.8	0.5	5.0				5.0			
				8.1		0.893		8.4			68.26						2.1		1.73									13.5		10.4					3.1		3.4			
II.8	1	7	FeCl ₃	8.2	6.8	0.893	0.934	1.9	0.68	64.2%	37.01	14.67	60.4%	3.2	6.3	1.10	0.550	50.0%	9.2	6.4	30.4%	2.7	1.8	0.9	13.5	13.0	11.8	11.5	-0.3	1.7	1.5	-0.2	6.9				6.9			
				8.1	5.9	0.833	0.843	1.3	0.47	63.8%	39.62	15.15	61.8%	3.8	9.0	1.00	0.410	59.0%	18.0	15.8	12.2%	1.6	0.5	1.1	13.6	13.3	10.9	10.7	-0.2	2.7	2.6	-0.1	4.0				4.0			
				7.7		1.09		14.2			121						3.0		2.88									21.0		12.8					8.2		1.6			
II.8	6	27	FeCl ₃	8.1	7.0	1.09	1.13	2.4	0.81	66.3%	86.06	25.97	69.8%	4.3	5.6	2.17	0.820	62.2%	15.7	7.9	49.7%	4.3	3.4	0.9	21.2	20.7	12.3	12.1	-0.2	8.9	8.6	-0.3	1.4				1.4			
				8.0	6.7	1.03	1.08	2.0	0.64	68.0%	60.96	22.71	62.7%	7.4	13.0	1.64	0.745	54.5%	12.0	6.6	45.0%	3.0	2.0	1.0	20.6	20.8	12.4	12.2	-0.2	8.2	8.6	0.4	1.5				1.5			
				8.0	7.0	0.810	0.846	2.0	0.77	61.5%	36.40	24.67	32.2%	3.8	17.5	1.12	0.811	27.6%	12.5	9.3	25.6%	4.3	3.4	0.9	12.9	12.5	10.6	9.9	-0.7	2.3	2.6	0.3	4.6				4.6			
II.8	7	14	FeCl ₃	7.6	6.8	0.774	0.809	1.4	0.63	55.0%	41.51	29.34	29.3%	5.9	6.6	0.998	0.730	26.9%	15.9	11.5	27.7%	3.5	2.6	0.9	12.8	12.6	11.0	10.0	-1.0	1.8	2.6	0.8	6.1				6.1			
				8.1	6.8	0.729	0.765	1.5	1.2	20.0%	48.79	26.62	45.4%	12.1	13.0	1.00	0.967	3.3%	15.6	13.2	15.4%	2.7	1.8	0.9	13.1	12.8	10.2	10.2	0.0	2.9	2.6	-0.3	3.5				3.5			
				8.4	6.9	0.724	0.765	0.80	0.44	45.0%	32.05	19.56	39.0%	42.0	8.7	0.770	0.550	28.6%	7.4	4.5	39.2%	2.8	1.9	0.9	13.0	13.0	10.7	10.8	0.1	2.3	2.2	-0.1	4.7				4.7			

3. Badanie wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu zanieczyszczeń, na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji w wodach Odry i Oławy – **seria III**

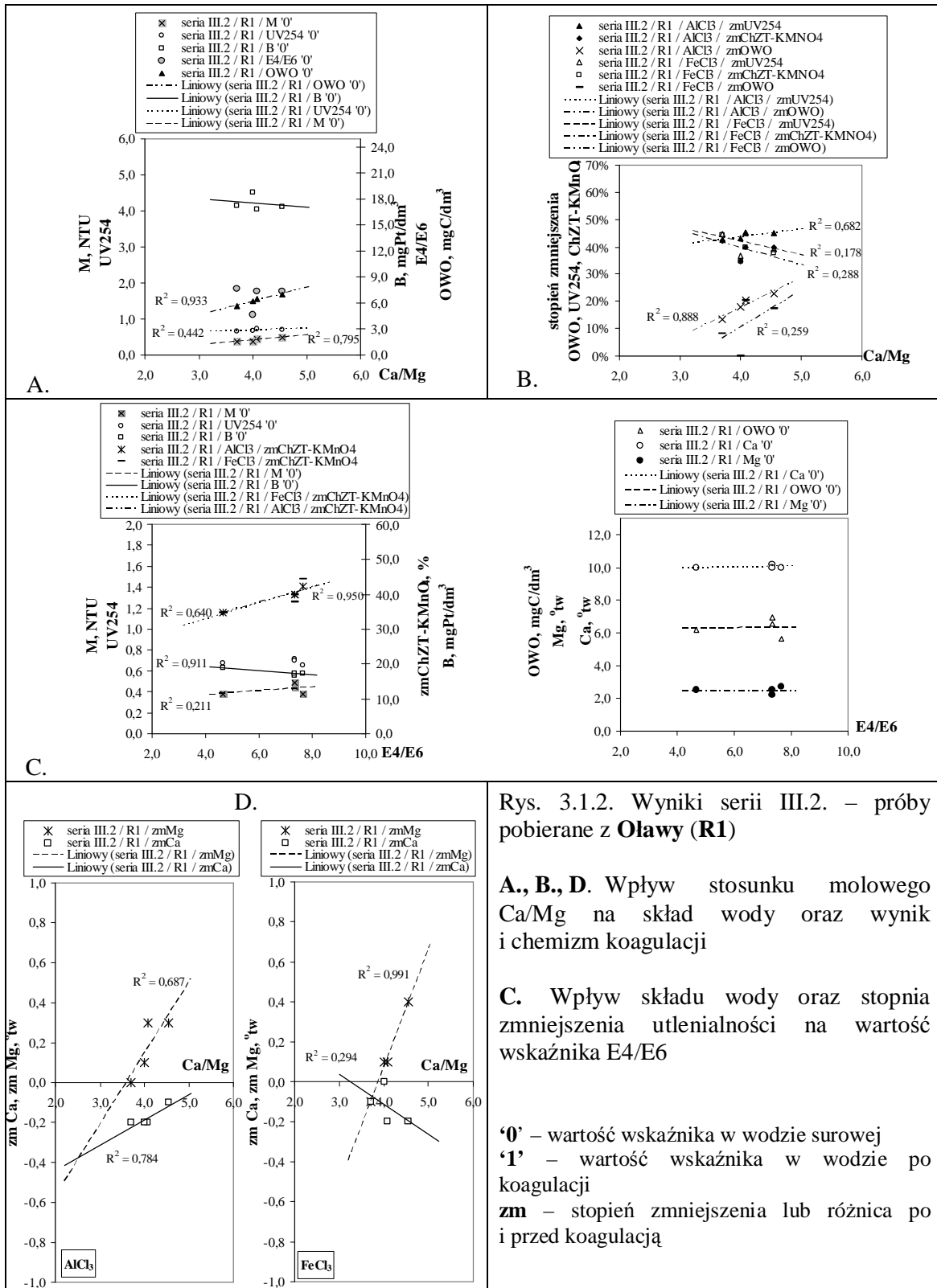


Rys. 3.1.1. Wyniki serii III.1. – próby pobierane z Oławy (R1)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

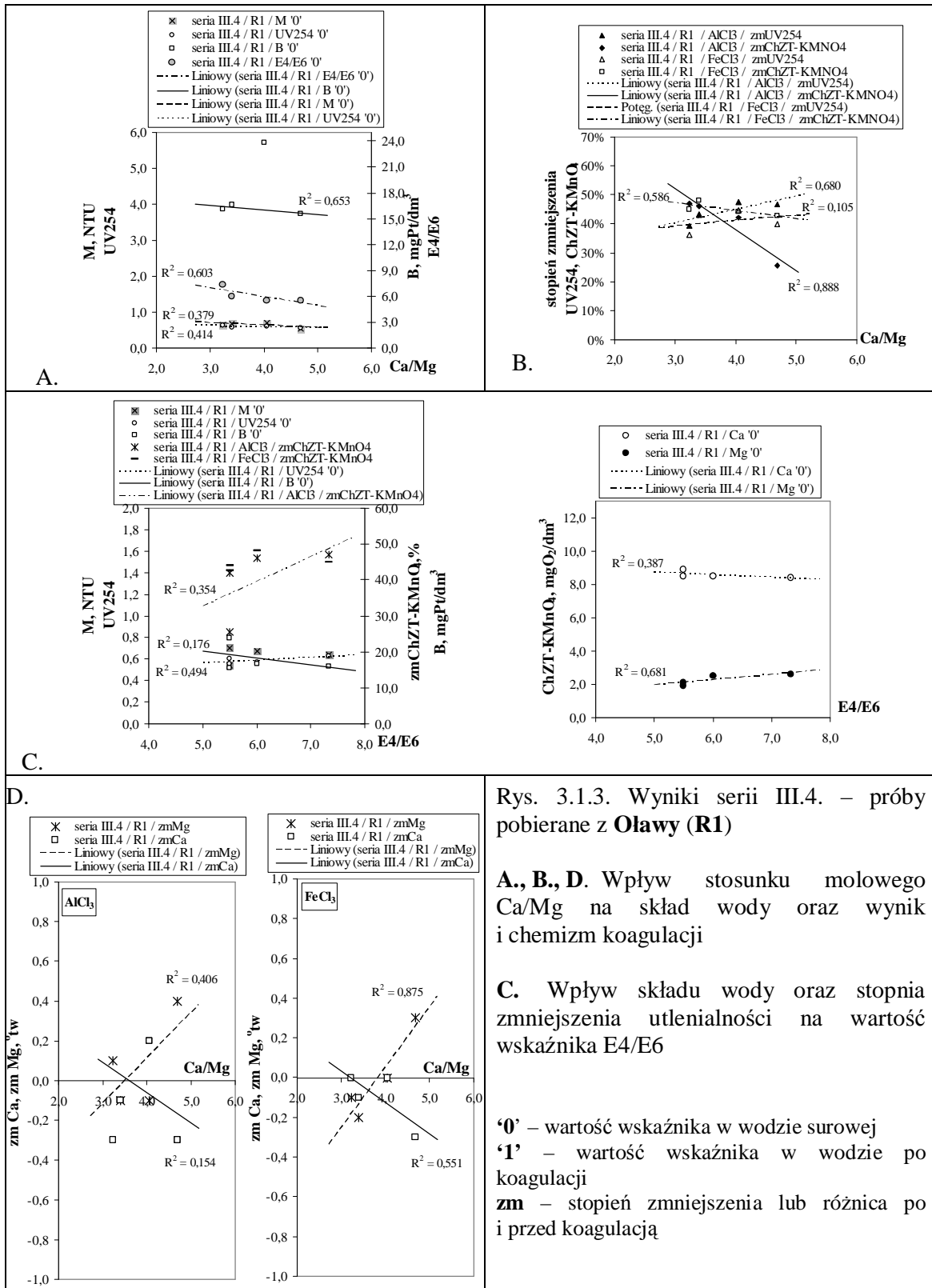


Rys. 3.1.2. Wyniki serii III.2. – próby pobierane z Olawy (R1)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 3.1.3. Wyniki serii III.4. – próby pobierane z Olawy (R1)

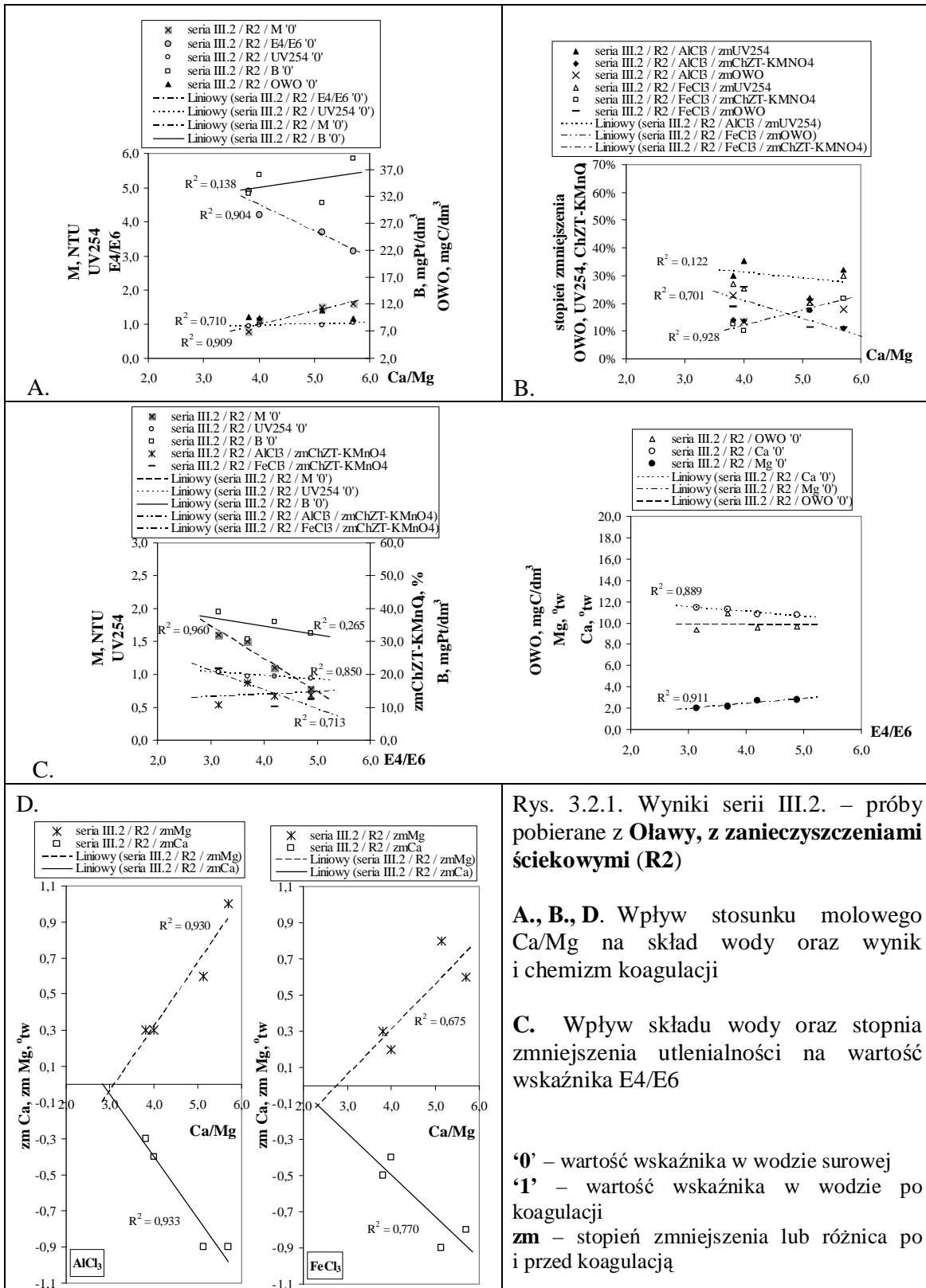
A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 3.1. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 3.1.1. – Rys. 3.1.3.

zależność	R ²	zależność	R ²
Rys. 3.1.1. A (seria III.1., R1)		Rys. 3.1.2. A (seria III.2., R1)	
$M = 0,214 \text{ Ca/Mg} - 0,278$	0,250	$M = 0,139 \text{ Ca/Mg} - 0,144$	0,795
$UV254 = 0,029 \text{ Ca/Mg} + 0,653$	0,560	$UV254 = 0,050 \text{ Ca/Mg} + 0,483$	0,442
$B = 1,23 \text{ Ca/Mg} + 13,0$	0,514	$B = -0,552 \text{ Ca/Mg} + 18,2$	0,653
$E4/E6 = -3,07 \text{ Ca/Mg} + 20,0$	0,164	$OWO = 1,53 \text{ Ca/Mg} + 0,076$	0,933
$OWO = -1,15 \text{ Ca/Mg} + 10,7$	0,334	Rys. 3.1.2. B (seria III.2., R1)	
Rys. 3.1.1. B (seria III.1., R1)		$zmUV254 = 0,028 \text{ Ca/Mg} + 0,324$	0,682
$zmUV254 = -0,143 \text{ Ca/Mg} + 0,969$	0,385	$zmOWO = 0,109 \text{ Ca/Mg} - 0,259$	0,888
$zmOWO = 0,008 \text{ Ca/Mg}^{2,61}$	0,121	$zmUV254 = -0,051 \text{ Ca/Mg} + 0,622$	0,178
$zmUV254 = -0,134 \text{ Ca/Mg} + 0,857$	0,454	$zmChZT-KMnO_4 = -0,063 \text{ Ca/Mg} + 0,648$	0,288
$zmOWO = -0,416 \text{ Ln(Ca/Mg)} + 0,690$	0,102	$zmOWO = 0,135 \text{ Ca/Mg} - 0,437$	0,259
Rys. 3.1.1. C (seria III.1., R1)		Rys. 3.1.2. C (seria III.2., R1)	
$M = -0,035 \text{ E4/E6} + 0,820$	0,387	$M = 0,018 \text{ E4/E6} + 0,304$	0,211
$OWO = 0,235 \text{ E4/E6} + 4,41$	0,806	$B = -0,595 \text{ E4/E6} + 21,5$	0,911
$Mg = 0,045 \text{ E4/E6} + 2,66$	0,209	$zmChZT-KMnO_4 = 0,022 \text{ E4/E6} + 0,244$	0,950
$zmChZT-KMnO_4 = 0,015 \text{ E4/E6} + 0,289$	0,260	$zmChZT-KMnO_4 = 0,023 \text{ E4/E6} + 0,235$	0,640
Rys. 3.1.1. D (seria III.1., R1)		Rys. 3.1.2. D (seria III.2., R1)	
$zmCa = -0,087 \text{ Ca/Mg} + 0,372$	0,147	$zmCa = 0,127 \text{ Ca/Mg} - 0,694$	0,784
$zmMg = 0,571 \text{ Ca/Mg} - 2,27$	0,578	$zmMg = 0,357 \text{ Ca/Mg} - 1,28$	0,687
$zmCa = 0,641 \text{ Ca/Mg} - 2,23$	0,890	$zmCa = -0,149 \text{ Ca/Mg} + 0,483$	0,294
$zmMg = -0,633 \text{ Ca/Mg} + 2,13$	0,529	$zmMg = 0,589 \text{ Ca/Mg} - 2,28$	0,991
Rys. 3.1.3. A (seria III.4., R1)			
$M = -0,064 \text{ Ca/Mg} + 0,885$	0,379		
$UV254 = -0,028 \text{ Ca/Mg} + 0,696$	0,414		
$E4/E6 = -1,01 \text{ Ca/Mg} + 9,98$	0,603		
Rys. 3.1.3. B (seria III.4., R1)			
$zmUV254 = 0,046 \text{ Ca/Mg} + 0,265$	0,680		
$zmChZT-KMnO_4 = -0,142 \text{ Ca/Mg} + 0,946$	0,888		
$zmUV254 = 0,320 \text{ Ca/Mg}^{0,181}$	0,106		
$zmChZT-KMnO_4 = -0,027 \text{ Ca/Mg} + 0,552$	0,586		
Rys. 3.1.3. C (seria III.4., R1)			
$UV254 = 0,023 \text{ E4/E6} + 0,448$	0,494		
$B = -1,88 \text{ E4/E6} + 29,4$	0,176		
$Ca = -0,159 \text{ E4/E6} + 9,54$	0,387		
$Mg = 0,315 \text{ E4/E6} + 0,360$	0,681		
$zmChZT-KMnO_4 = 0,069 \text{ E4/E6} - 0,016$	0,354		
Rys. 3.1.3. D (seria III.4., R1)			
$zmCa = -0,154 \text{ Ca/Mg} + 0,556$	0,154		
$zmMg = 0,227 \text{ Ca/Mg} + 0,797$	0,406		
$zmCa = -0,158 \text{ Ca/Mg} + 0,508$	0,551		
$zmMg = 0,305 \text{ Ca/Mg} - 1,17$	0,875		

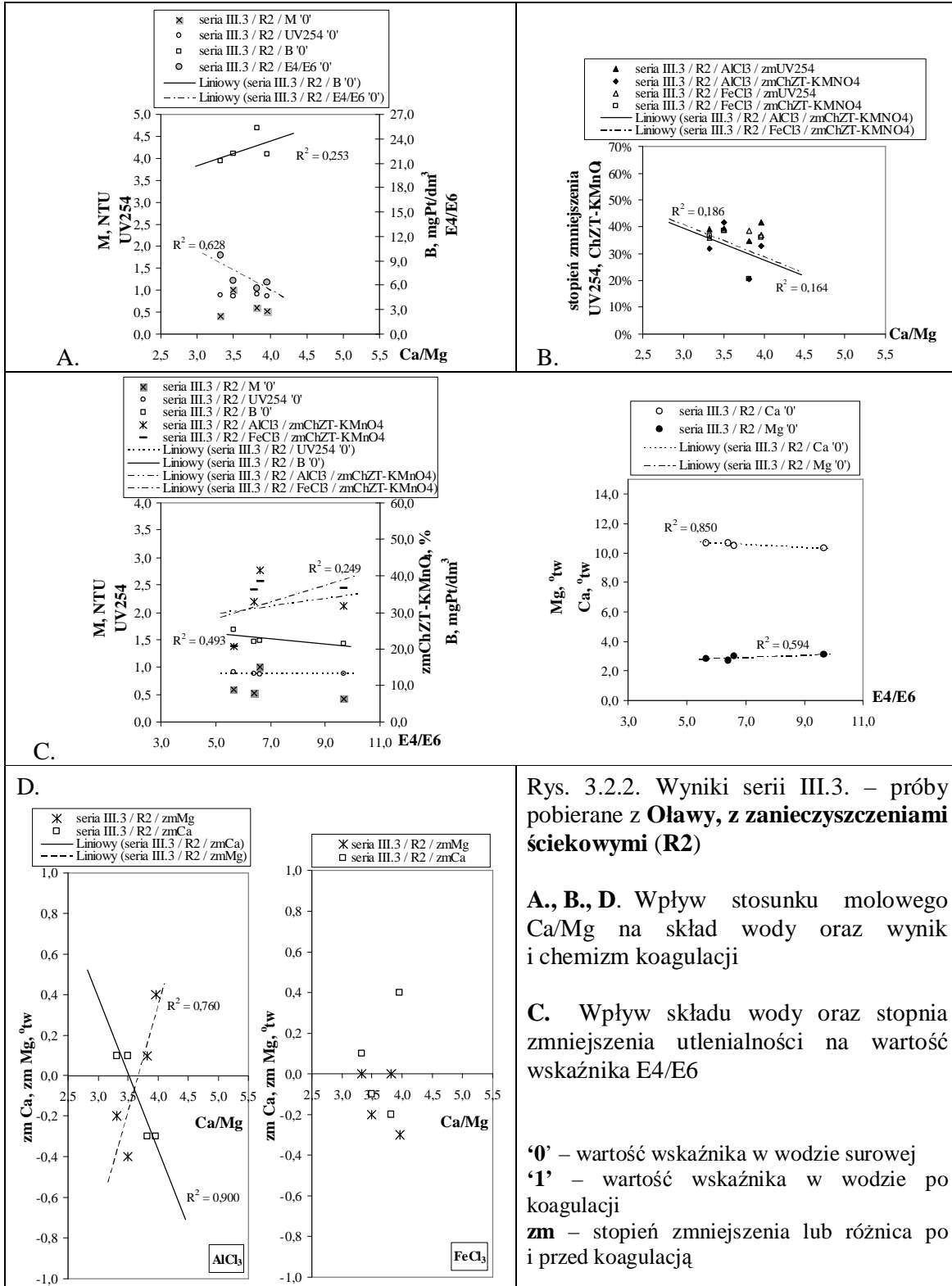


Rys. 3.2.1. Wyniki serii III.2. – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 ‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

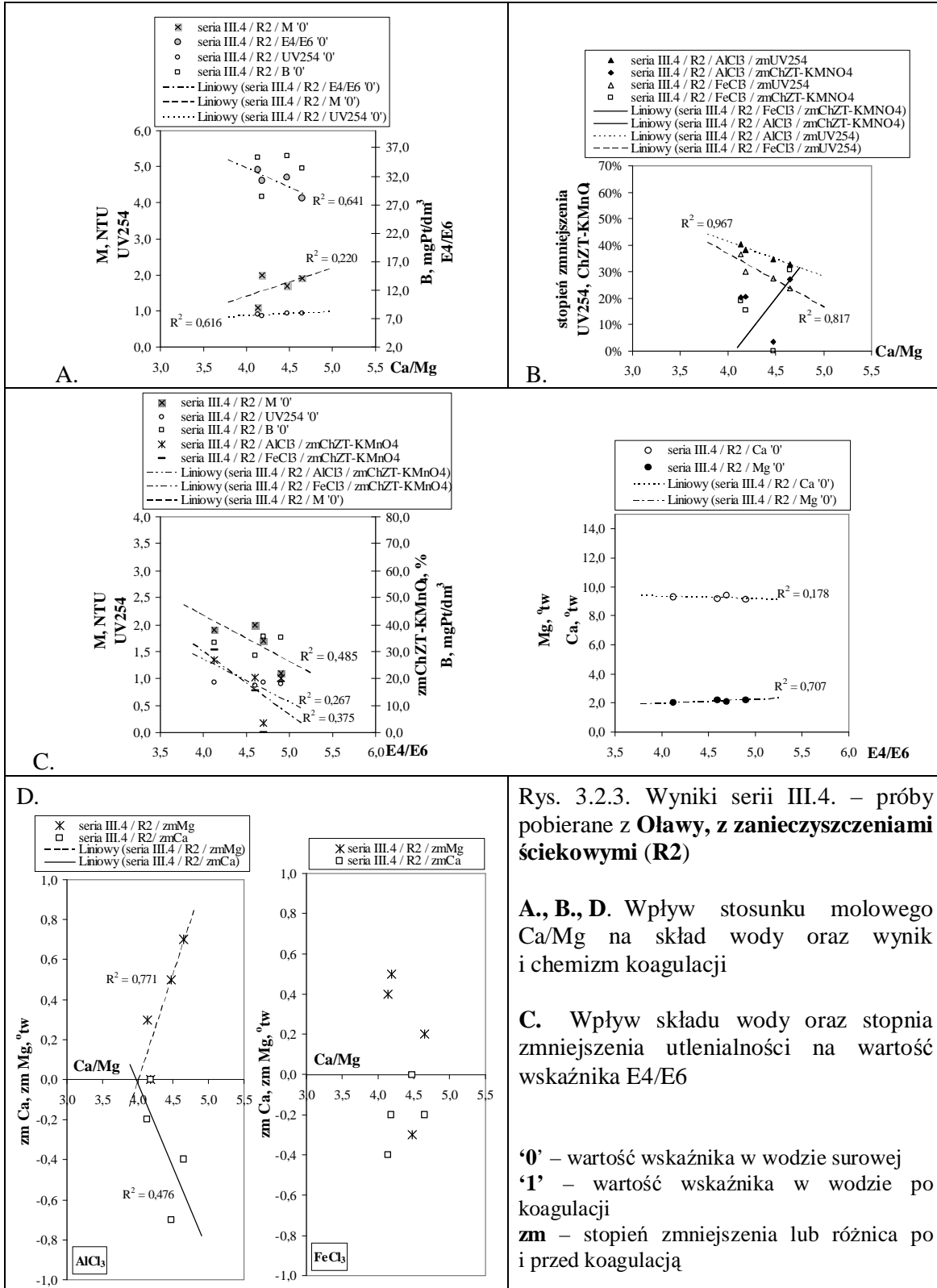


Rys. 3.2.2. Wyniki serii III.3. – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 3.2.3. Wyniki serii III.4. – próby pobierane z Oławy, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R2)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

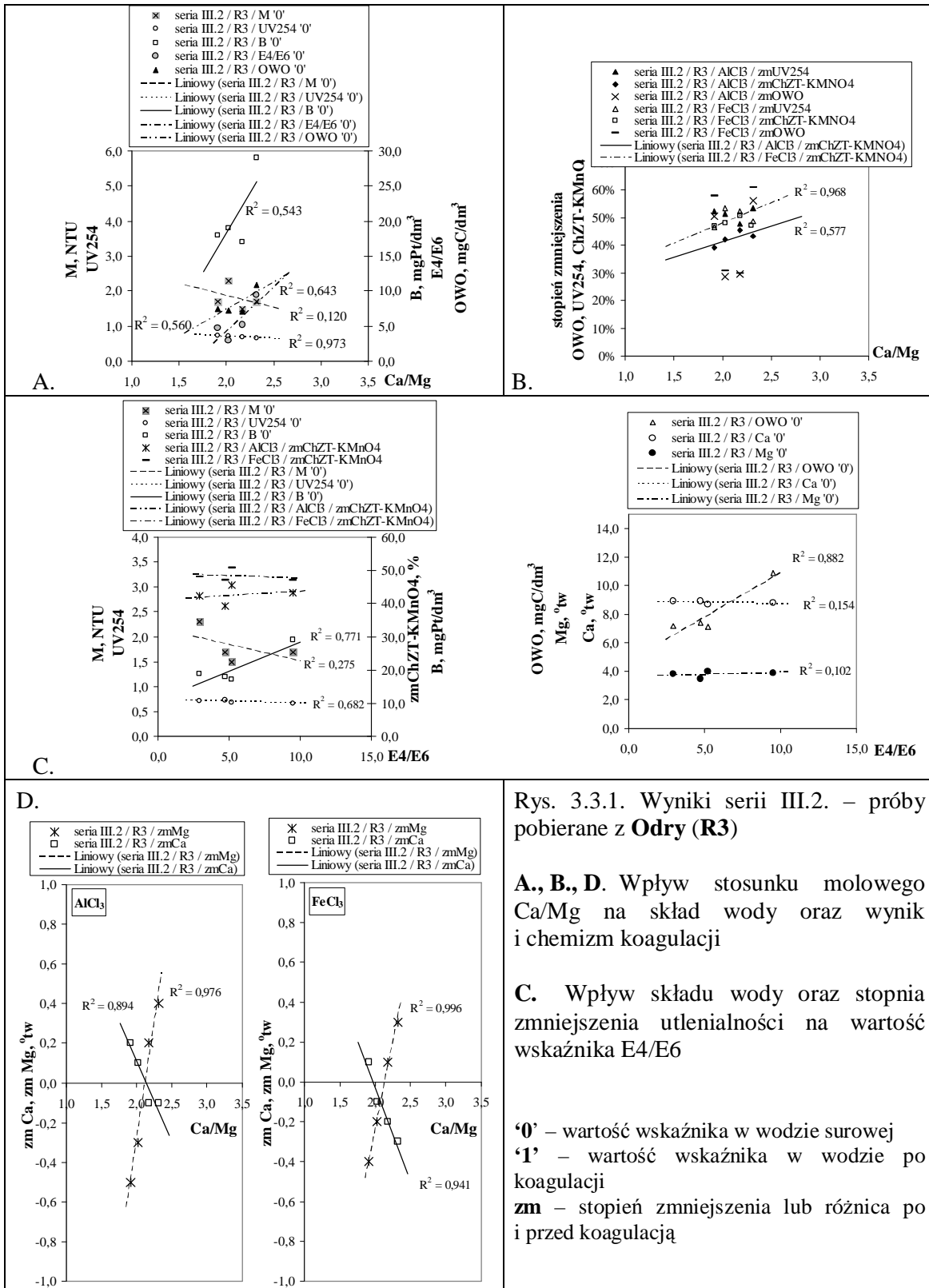
'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 3.2. Zestawienie równań oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 3.2.1. – Rys. 3.2.3.

zależność	R²
Rys. 3.2.1. A (seria III.2., R2)	
$M = 0,399 \text{ Ca/Mg} - 0,616$	0,909
$UV254 = 0,041 \text{ Ca/Mg} + 0,788$	0,710
$B = 1,51 \text{ Ca/Mg} + 27,6$	0,138
$E4/E6 = -0,783 \text{ Ca/Mg} + 7,63$	0,904
Rys. 3.2.1. B (seria III.2., R2)	
$zmUV = -0,022 \text{ Ca/Mg} + 0,401$	0,122
$zmChZT-KMnO_4 = 0,055 \text{ Ca/Mg} - 0,104$	0,928
$zmOWO = -0,064 \text{ Ca/Mg} + 0,467$	0,701
Rys. 3.2.1. C (seria III.2., R2)	
$M = -0,498 \text{ E4/E6} + 3,23$	0,960
$UV254 = -0,055 \text{ E4/E6} + 1,20$	0,850
$B = -2,53 \text{ E4/E6} + 44,7$	0,265
$Ca = -0,445 \text{ E4/E6} + 12,8$	0,889
$Mg = 0,495 \text{ E4/E6} + 0,453$	0,911
$zmChZT-KMnO_4 = -0,059 \text{ E4/E6} + 0,389$	0,713
Rys. 3.2.1. D (seria III.2., R2)	
$zmCa = -0,342 \text{ Ca/Mg} + 0,972$	0,933
$zmMg = 0,354 \text{ Ca/Mg} - 1,10$	0,930
$zmCa = -0,231 \text{ Ca/Mg} + 0,429$	0,770
$zmMg = 0,251 \text{ Ca/Mg} - 0,694$	0,675

Rys. 3.2.2. A (seria III.3., R2)	
$B = 3,06 \text{ Ca/Mg} + 11,5$	0,253
$E4/E6 = -4,79 \text{ Ca/Mg} + 24,6$	0,628
Rys. 3.2.2. B (seria III.3., R2)	
$zmChZT-KMnO_4 = -0,119 \text{ Ca/Mg} + 0,750$	0,164
$zmChZT-KMnO_4 = -0,122 \text{ Ca/Mg} + 0,774$	0,186
Rys. 3.2.2. C (seria III.3., R2)	
$B = -0,707 \text{ E4/E6} + 27,7$	0,493
$Ca = -0,100 \text{ E4/E6} + 11,2$	0,850
$Mg = 0,080 \text{ E4/E6} + 2,34$	0,594
$zmChZT-KMnO_4 = 0,023 \text{ E4/E6} + 0,164$	0,249
Rys. 3.2.2. D (seria III.3., R2)	
$zmCa = -0,748 \text{ Ca/Mg} + 2,63$	0,900
$zmMg = 1,04 \text{ Ca/Mg} - 3,83$	0,760

zależność	R²
Rys. 3.2.3. A (seria III.4., R2)	
$M = 0,774 \text{ Ca/Mg} - 1,70$	0,220
$UV254 = 0,106 \text{ Ca/Mg} + 0,440$	0,616
$E4/E6 = -1,08 \text{ Ca/Mg} + 9,28$	0,641
Rys. 3.2.3. B (seria III.4., R2)	
$zmUV254 = -0,134 \text{ Ca/Mg} + 0,949$	0,967
$zmUV254 = -0,203 \text{ Ca/Mg} + 1,18$	0,817
Rys. 3.2.3. C (seria III.4., R2)	
$M = -0,854 \text{ E4/E6} + 5,587$	0,485
$Ca = -0,166 \text{ E4/E6} + 10,0$	0,178
$Mg = 0,245 \text{ E4/E6} + 1,00$	0,707
$zmChZT-KMnO_4 = -0,158 \text{ E4/E6} + 0,902$	0,267
$zmChZT-KMnO_4 = -0,235 \text{ E4/E6} + 1,24$	0,375
Rys. 3.2.3. D (seria III.4., R2)	
$zmCa = -0,843 \text{ Ca/Mg} + 3,35$	0,476
$zmMg = 1,07 \text{ Ca/Mg} - 4,30$	0,771
$zmCa = 0,379 \text{ Ca/Mg} - 1,85$	0,322
$zmMg = -0,871 \text{ Ca/Mg} + 4,00$	0,358

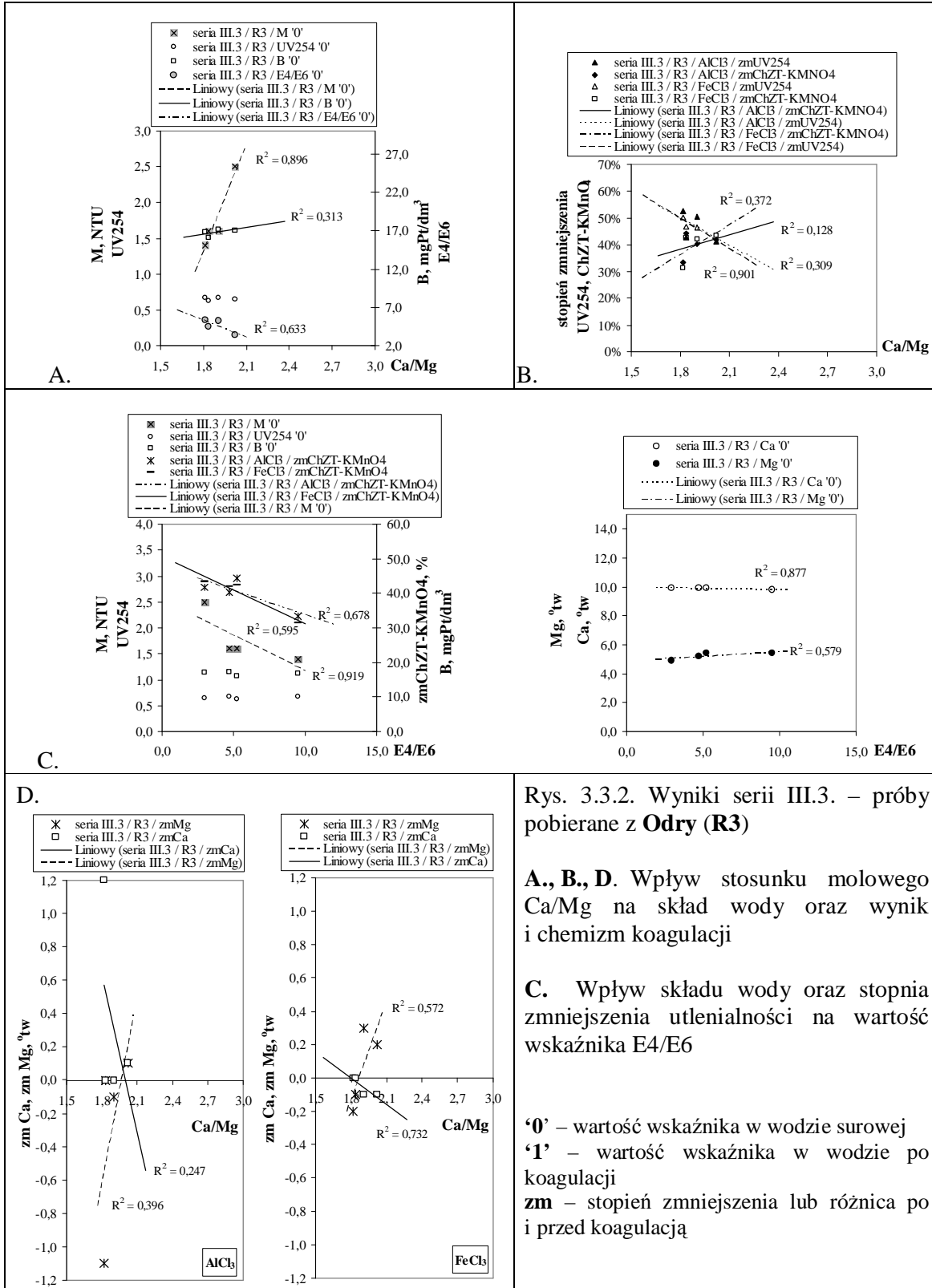


Rys. 3.3.1. Wyniki serii III.2. – próby pobierane z **Odry (R3)**

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

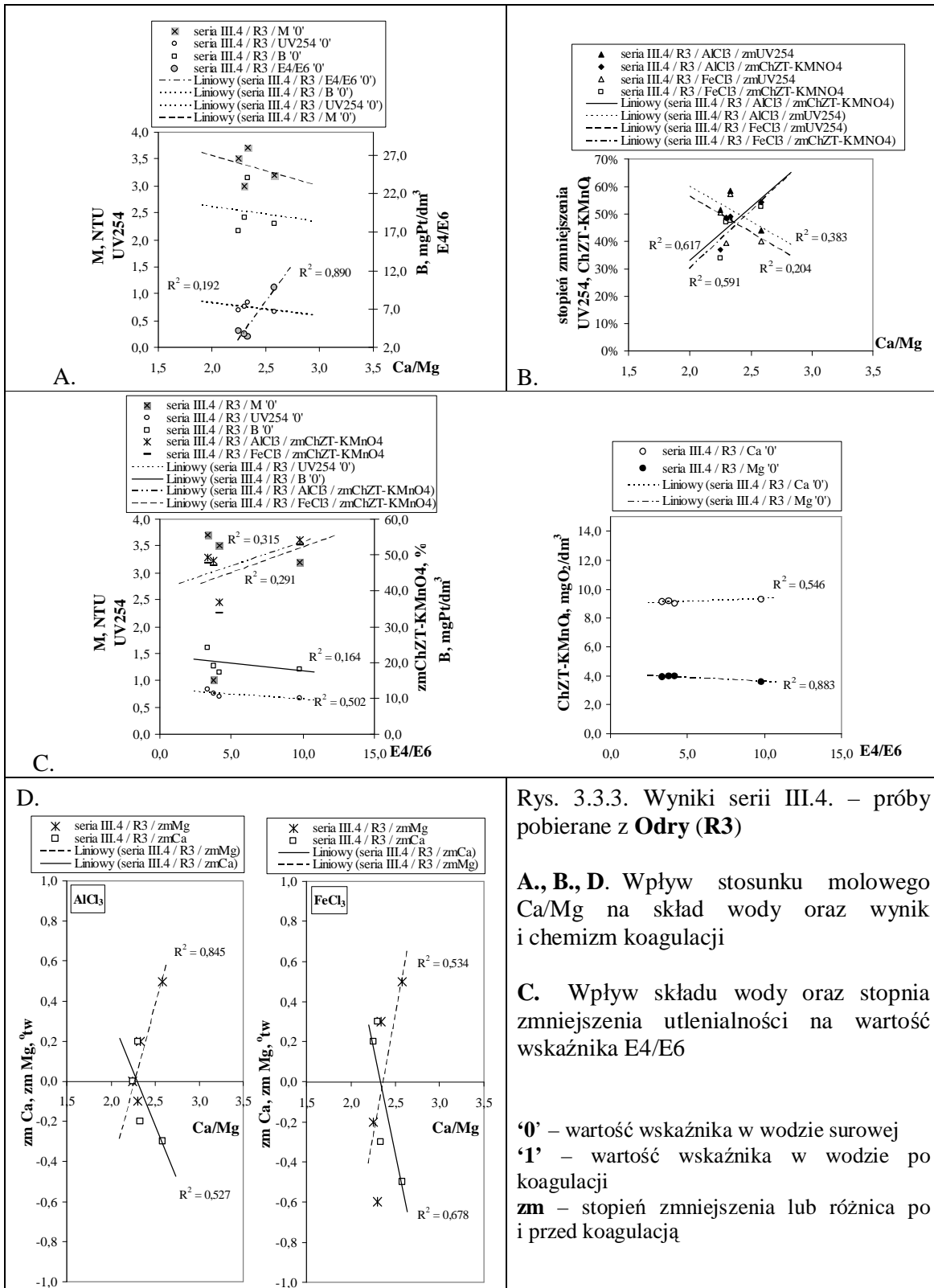


Rys. 3.3.2. Wyniki serii III.3. – próby pobierane z **Odry (R3)**

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

‘0’ – wartość wskaźnika w wodzie surowej
‘1’ – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 3.3.3. Wyniki serii III.4. – próby pobierane z **Odry (R3)**

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

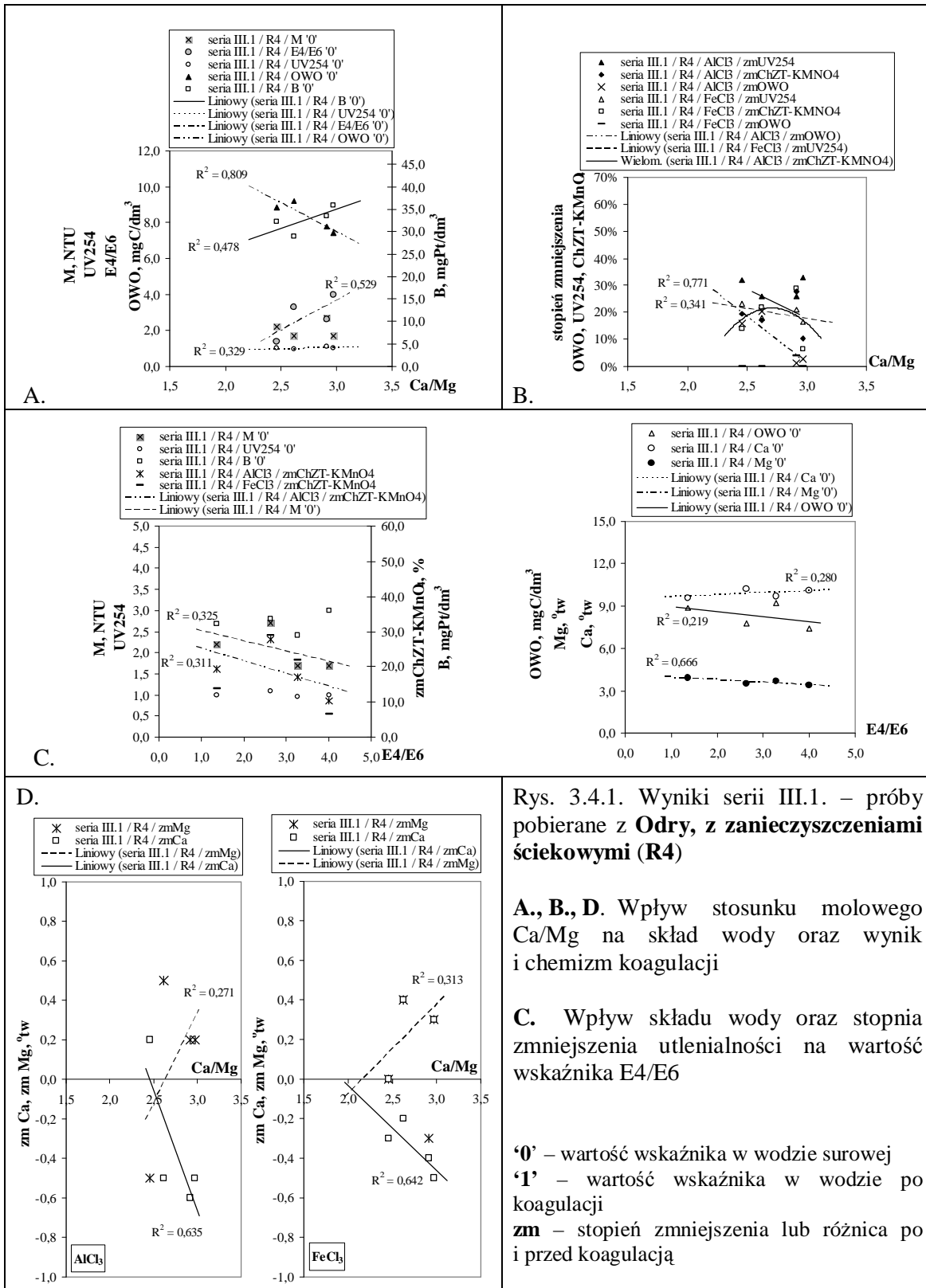
'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 3.3. Zestawienie równań oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 3.3.1. – Rys. 3.3.3.

zależność	R ²
Rys. 3.3.1. A (seria III.2., R3)	
$M = -0,679 \text{ Ca/Mg} + 3,23$	0,120
$UV254 = -0,148 \text{ Ca/Mg} + 1,01$	0,973
$B = 23,2 \text{ Ca/Mg} - 28,12$	0,543
$E4/E6 = 12,7 \text{ Ca/Mg} - 21,0$	0,643
$OWO = 7,80 \text{ Ca/Mg} - 8,28$	0,560
Rys. 3.3.1. B (seria III.2., R3)	
$zmChZT-KMnO_4 = 0,112 \text{ Ca/Mg} + 0,190$	0,577
Rys. 3.4.2. C (seria III.2., R3)	
$M = -0,481 \text{ Ln}(E4/E6) + 2,59$	0,451
$UV254 = -0,008 \text{ E4/E6} + 0,740$	0,682
$B = 1,75 \text{ E4/E6} + 11,0$	0,771
$OWO = 0,621 \text{ E4/E6} + 4,69$	0,882
$Ca = -0,013 \text{ E4/E6} + 8,90$	0,154
$Mg = 0,025 \text{ E4/E6} + 3,66$	0,102
Rys. 3.3.1. D (seria III.2., R3)	
$zmCa = -0,803 \text{ Ca/Mg} + 1,72$	0,894
$zmMg = 2,35 \text{ Ca/Mg} - 5,00$	0,976
$zmCa = -0,938 \text{ Ca/Mg} + 1,85$	0,941
$zmMg = 1,76 \text{ Ca/Mg} - 3,75$	0,996

Rys. 3.3.2. A (seria III.3., R3)	
$M = 5,00 \text{ Ca/Mg} - 7,70$	0,896
$B = 2,95 \text{ Ca/Mg} + 11,2$	0,313
$E4/E6 = -7,38 \text{ Ca/Mg} + 18,6$	0,633
Rys. 3.3.2. B (seria III.3., R3)	
$zmUV254 = -0,335 \text{ Ca/Mg} + 1,10$	0,309
$zmChZT-KMnO_4 = 0,181 \text{ Ca/Mg} + 0,056$	0,128
$zmUV254 = -0,377 \text{ Ca/Mg} + 1,18$	0,901
$zmChZT-KMnO_4 = 0,372 \text{ Ca/Mg} - 0,305$	0,372
Rys. 3.3.2. C (seria III.3., R3)	
$M = 3,74 \text{ E4/E6}^{-0,472}$	0,813
$Ca = -0,017 \text{ E4/E6} + 9,97$	0,877
$Mg = 0,420 \text{ Ln}(E4/E6) + 4,54$	0,738
$zmChZT-KMnO_4 = -0,014 \text{ E4/E6} + 0,478$	0,678
$zmChZT-KMnO_4 = 0,020 \text{ E4/E6} + 0,508$	0,919
Rys. 3.4.3. D (seria III.3., R3)	
$zmCa = -3,12 \text{ Ca/Mg} + 6,23$	0,247
$zmMg = 3,76 \text{ Ca/Mg} - 7,39$	0,396
$zmCa = -0,530 \text{ Ca/Mg} + 0,954$	0,732
$zmMg = 1,93 \text{ Ca/Mg} - 3,61$	0,572

zależność	R ²
Rys. 3.3.3. A (seria III.4., R3)	
$UV254 = -0,230 \text{ Ca/Mg} + 1,28$	0,192
$E4/E6 = 19,3 \text{ Ca/Mg} - 40,4$	0,890
Rys. 3.3.3. B (seria III.4., R3)	
$zmUV254 = -0,254 \text{ Ca/Mg} + 1,11$	0,383
$zmChZT-KMnO_4 = 0,386 \text{ Ca/Mg} - 0,443$	0,617
$zmUV254 = -0,264 \text{ Ca/Mg} + 1,09$	0,204
$zmChZT-KMnO_4 = 0,418 \text{ Ca/Mg} - 0,537$	0,591
Rys. 3.3.3. C (seria III.4., R3)	
$UV254 = -0,018 \text{ E4/E6} + 0,831$	0,502
$B = -0,407 \text{ E4/E6} + 21,7$	0,164
$Ca = 0,031 \text{ E4/E6} + 8,98$	0,546
$Mg = -0,059 \text{ E4/E6} + 4,18$	0,883
$zmChZT-KMnO_4 = 0,014 \text{ E4/E6} + 0,401$	0,315
$zmChZT-KMnO_4 = 0,014 \text{ E4/E6} + 0,378$	0,291
Rys. 3.3.3. D (seria III.4., R3)	
$zmCa = -1,08 \text{ Ca/Mg} + 2,49$	0,527
$zmMg = 1,64 \text{ Ca/Mg} - 3,73$	0,845
$zmCa = -2,14 \text{ Ca/Mg} + 4,50$	0,678
$zmMg = 2,45 \text{ Ca/Mg} - 5,79$	0,534

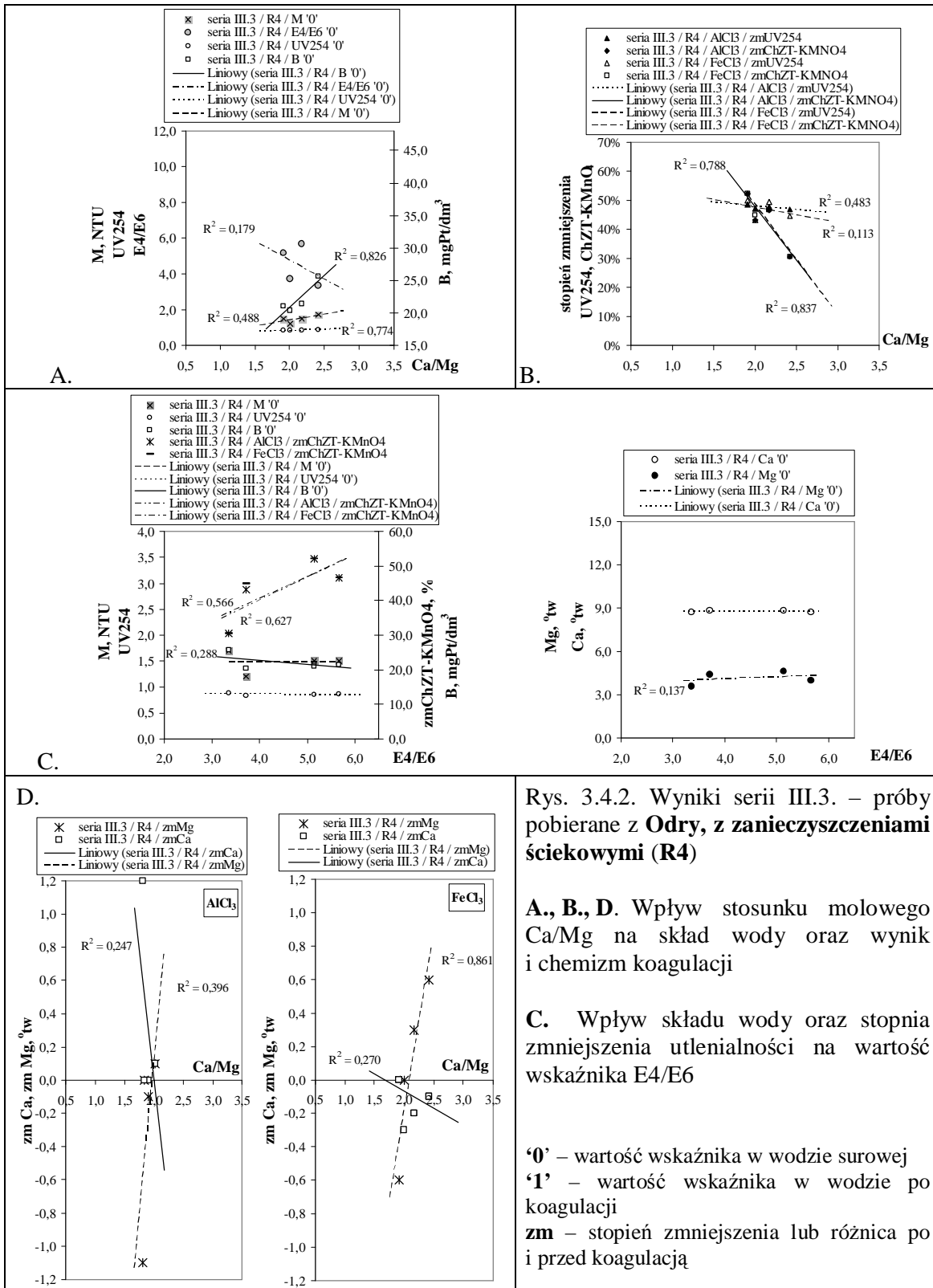


Rys. 3.4.1. Wyniki serii III.1. – próby pobierane z **Odry**, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

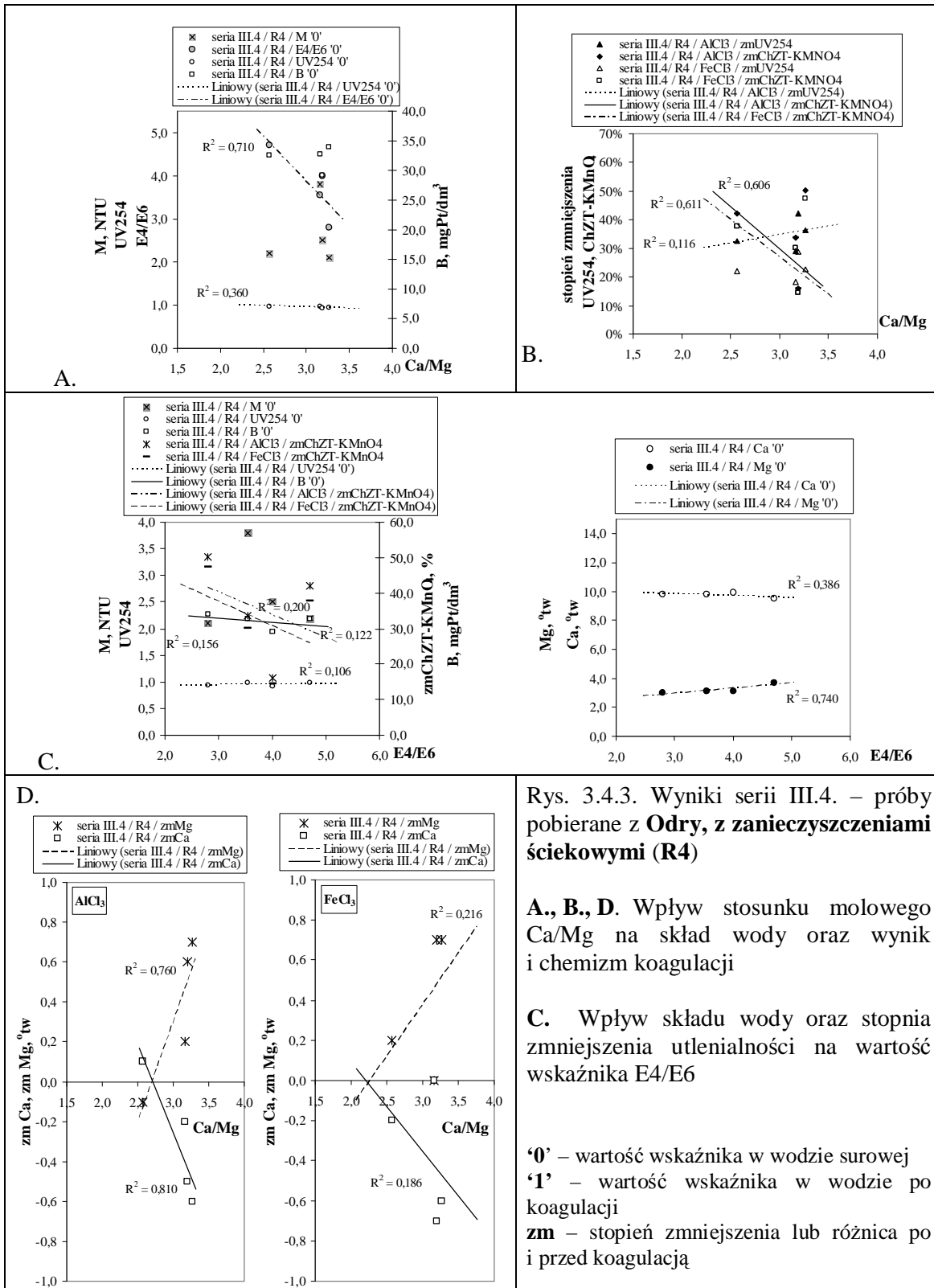


Rys. 3.4.2. Wyniki serii III.3. – próby pobierane z **Odry**, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
'1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 3.4.3. Wyniki serii III.4. – próby pobierane z **Odry**, z zanieczyszczeniami ściekowymi (R4)

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody oraz stopnia zmniejszenia utlenialności na wartość wskaźnika E4/E6

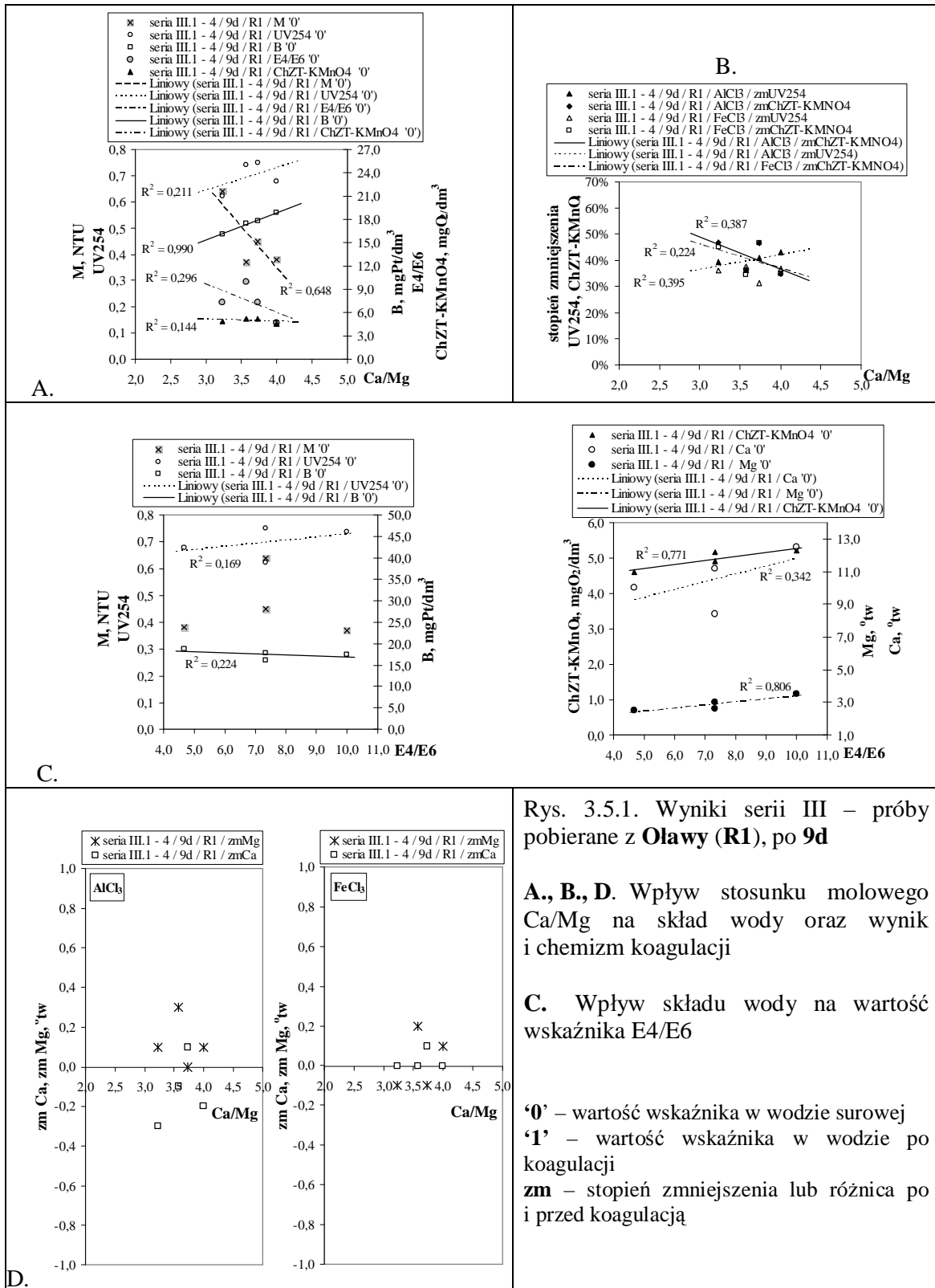
'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 3.4. Zestawienie równań oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 3.4.1. – Rys. 3.4.3.

zależność	R ²
Rys. 3.4.1. A (seria III.1., R4)	
UV254 = 0,128 Ca/Mg + 0,653	0,329
B = 8,47 Ca/Mg + 9,47	0,478
E4/E6 = 3,36 Ca/Mg - 6,40	0,529
OWO = -3,22 Ca/Mg + 17,1	0,809
Rys. 3.4.1. B (seria III.1., R4)	
zmOWO = -0,347 Ca/Mg + 1,05	0,771
zmUV254 = -0,073 Ca/Mg + 0,396	0,341
Rys. 3.4.1. C (seria III.1., R4)	
M = -0,244 E4/E6 + 2,76	0,325
OWO = -0,362 E4/E6 + 9,33	0,219
Ca = 0,139 E4/E6 + 9,51	0,280
Mg = -0,162 E4/E6 + 4,08	0,666
Rys. 3.4.1. D (seria III.1., R4)	
zmCa = -1,22 Ca/Mg + 3,00	0,635
zmMg = 0,915 Ca/Mg - 2,41	0,271
zmCa = -0,428 Ca/Mg + 0,824	0,642
zmMg = 0,447 Ca/Mg - 0,968	0,313

Rys. 3.4.2. A (seria III.3., R4)	
M = 0,648 Ca/Mg + 0,098	0,488
UV254 = 0,079 Ca/Mg + 0,688	0,774
B = 9,77 Ca/Mg + 1,34	0,826
E4/E6 = -2,11 Ca/Mg + 8,96	0,179
Rys. 3.4.2. B (seria III.3., R4)	
zmUV254 = -0,026 Ca/Mg + 0,532	0,483
zmChZT-KMnO ₄ = -0,368 Ca/Mg + 1,21	0,788
zmUV254 = -0,052 Ca/Mg + 0,579	0,113
zmChZT-KMnO ₄ = -0,381 Ca/Mg + 1,25	0,837
Rys. 3.4.2. C (seria III.3., R4)	
B = -1,16 E4/E6 + 27,3	0,288
Mg = 0,148 E4/E6 + 3,49	0,137
zmChZT-KMnO ₄ = 0,066x + 0,138	0,627
zmChZT-KMnO ₄ = 0,063x + 0,155	0,566
Rys. 3.4.2. D (seria III.3., R4)	
zmCa = -3,12 Ca/Mg + 6,23	0,247
zmMg = 3,76 Ca/Mg - 7,39	0,396
zmCa = -0,206 Ca/Mg + 0,348	0,270
zmMg = 2,14 Ca/Mg - 4,47	0,861

zależność	R ²
Rys. 3.4.3. A (seria III.4., R4)	
UV254 = -0,053 Ca/Mg + 1,11	0,360
E4/E6 = -2,08 Ca/Mg + 10,1	0,710
Rys. 3.4.3. B (seria III.4., R4)	
zmUV254 = 0,059 Ca/Mg + 0,171	0,116
zmChZT-KMnO ₄ = -0,294 Ca/Mg + 1,18	0,606
zmChZT-KMnO ₄ = -0,264 Ca/Mg + 1,06	0,611
Rys. 3.4.3. C (seria III.4., R4)	
UV254 = 0,012 E4/E6 + 0,907	0,106
B = -1,15 E4/E6 + 36,4	0,200
Ca = -0,135 E4/E6 + 10,3	0,386
Mg = 0,345 E4/E6 + 1,93	0,740
zmChZT-KMnO ₄ = -0,064x + 0,596	0,122
zmChZT-KMnO ₄ = -0,069x + 0,584	0,156
Rys. 3.4.3. D (seria III.4., R4)	
zmCa = -0,881 Ca/Mg + 2,39	0,810
zmMg = 0,998 Ca/Mg - 2,69	0,760
zmCa = -0,442 Ca/Mg + 0,971	0,186
zmMg = 0,512 Ca/Mg - 1,16	0,216

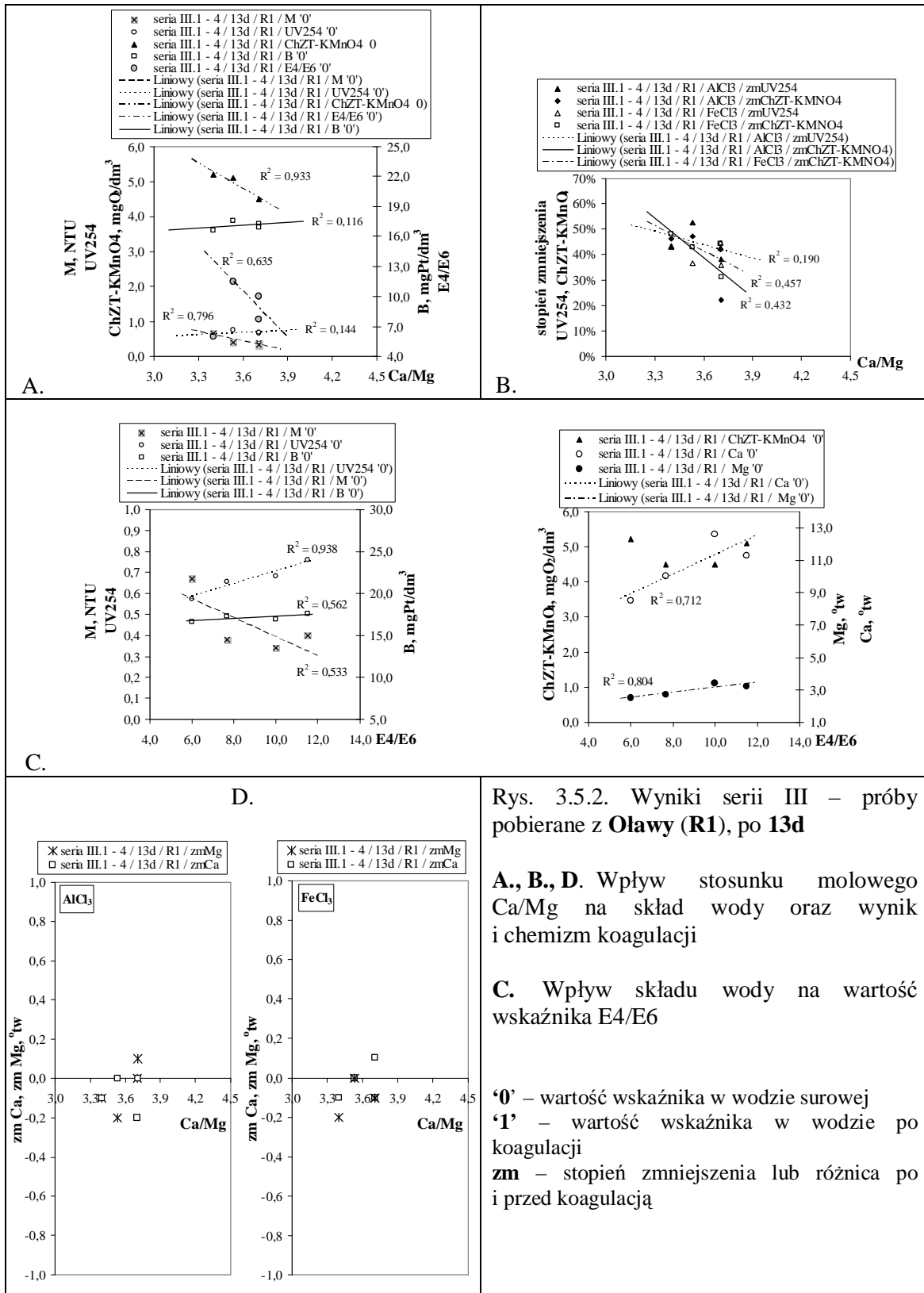


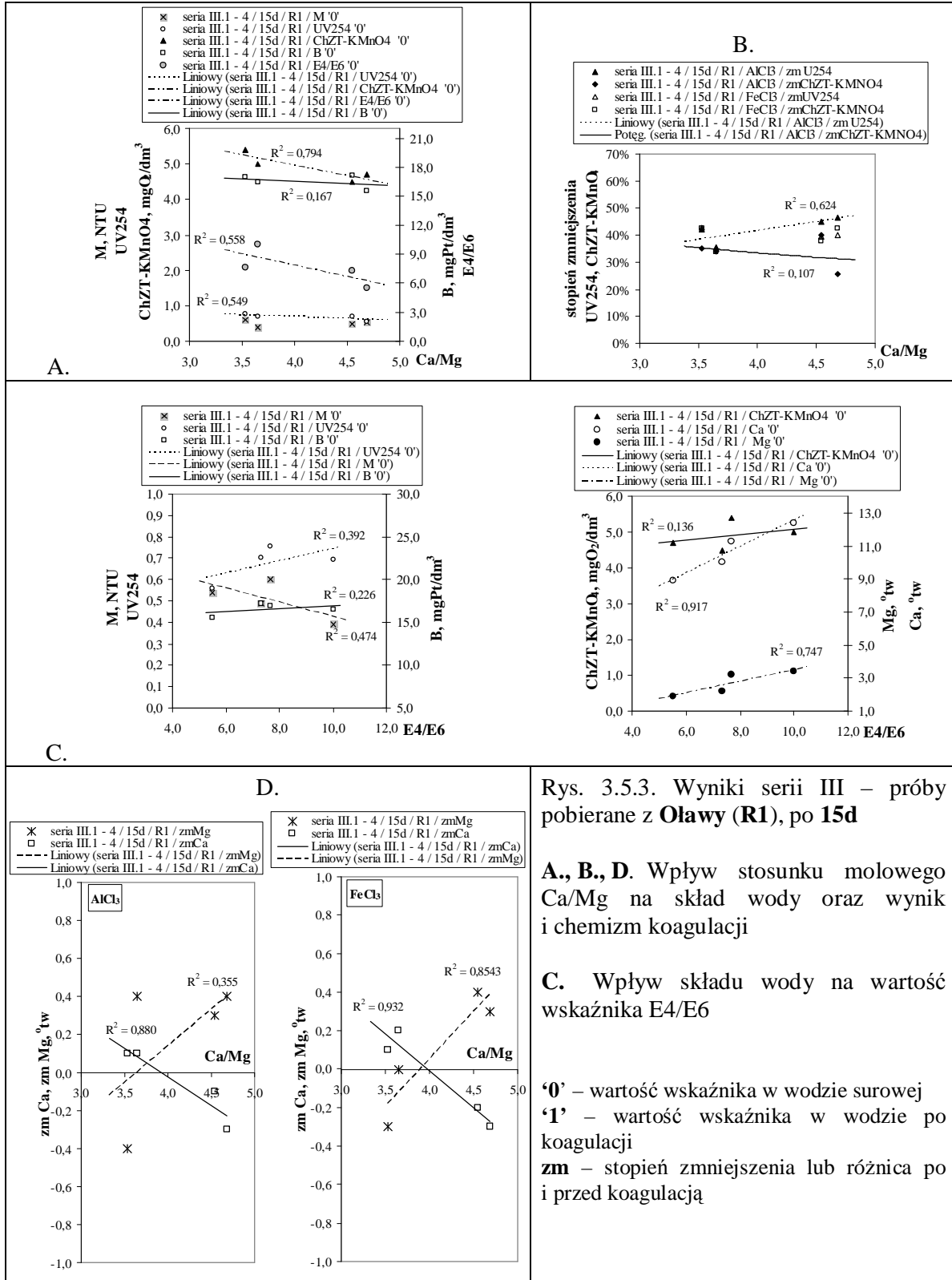
Rys. 3.5.1. Wyniki serii III – próby pobierane z Olawy (R1), po 9d

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją





Rys. 3.5.3. Wyniki serii III – próby pobierane z Olawy (R1), po 15d

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

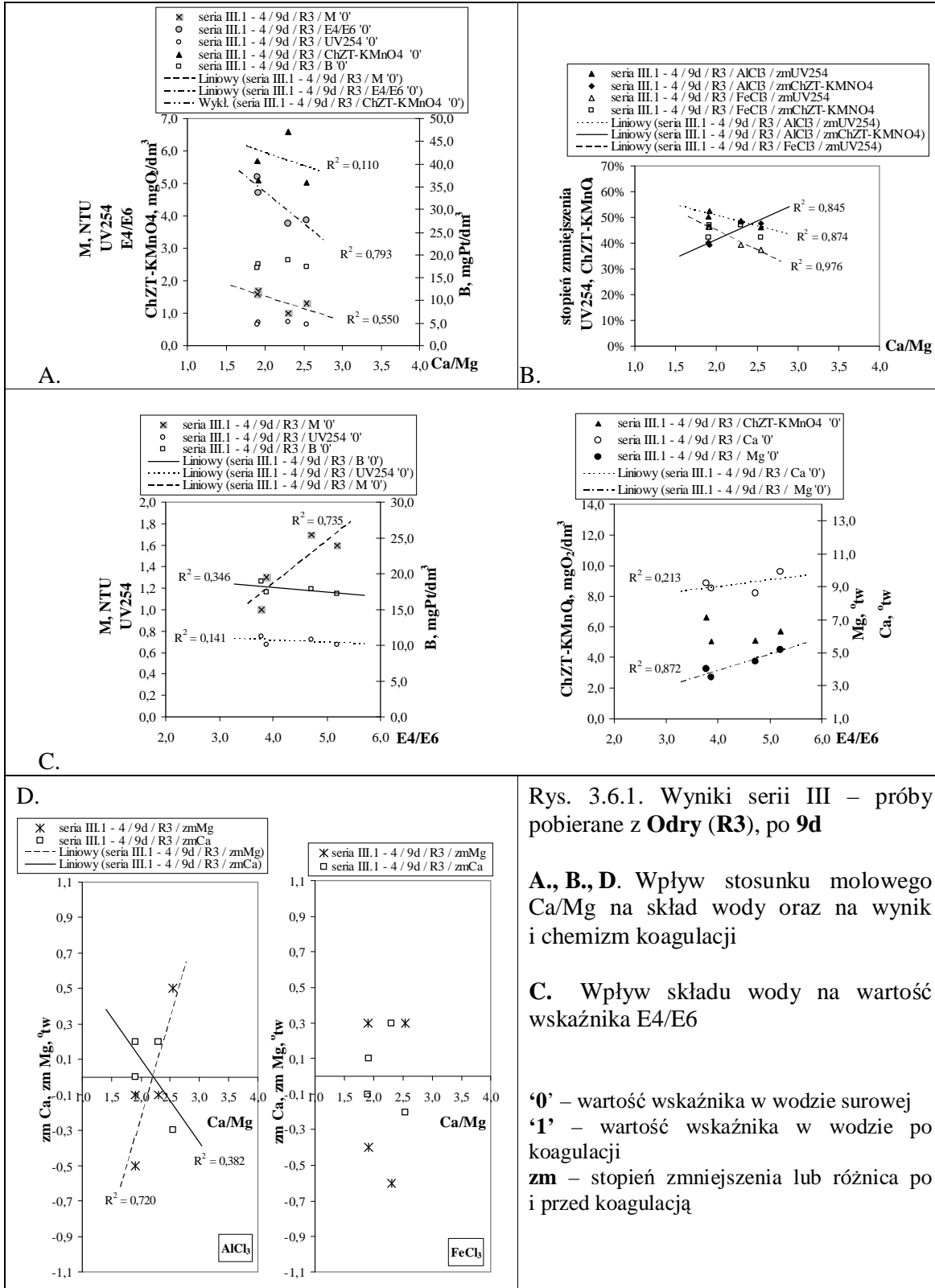
'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 3.5. Zestawienie równań regresji oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 3.5.1. + Rys. 3.5.3.

zależność	R²
Rys. 3.5.1. A (seria III, R1, 9d)	
$M = -0,313 \text{ Ca/Mg} + 1,60$	0,648
$UV254 = 0,085 \text{ Ca/Mg} + 0,389$	0,211
$B = 3,48 \text{ Ca/Mg} + 4,91$	0,990
$E4/E6 = -3,68 \text{ Ca/Mg} + 20,7$	0,296
$ChZT-KMnO_4 = -0,329 \text{ Ca/Mg} + 6,16$	0,144
Rys. 3.5.1. B (seria III, R1, 9d)	
$zmUV254 = 0,056 \text{ Ca/Mg} + 0,198$	0,395
$zmChZT-KMnO_4 = -0,124 \text{ Ca/Mg} + 0,863$	0,387
$zmChZT-KMnO_4 = -0,094 \text{ Ca/Mg} + 0,742$	0,224
Rys. 3.5.1. C (seria III, R1, 9d)	
$UV254 = 0,011 \text{ E4/E6} + 0,615$	0,169
$B = -0,244 \text{ E4/E6} + 19,3$	0,224
$Mg = 0,188 \text{ E4/E6} + 1,52$	0,806
$Ca = 0,469 \text{ E4/E6} + 7,09$	0,342
$ChZT-KMnO_4 = 0,113 \text{ E4/E6} + 4,14$	0,771

Rys. 3.5.2. A (seria III, R1, 13d)	
$M = -0,906 \text{ Ca/Mg} + 3,69$	0,796
$UV254 = 0,197 \text{ Ca/Mg} - 0,037$	0,144
$B = 0,970 \text{ Ca/Mg} + 13,6$	0,116
$E4/E6 = -15,3 \text{ Ca/Mg} + 65,4$	0,635
$ChZT-KMnO_4 = -2,46 \text{ Ca/Mg} + 13,7$	0,933
Rys. 3.5.2. B (seria III, R1, 13d)	
$zmUV254 = -0,175 \text{ Ca/Mg} + 1,07$	0,190
$zmChZT-KMnO_4 = -0,517 \text{ Ca/Mg} + 2,25$	0,432
$zmChZT-KMnO_4 = -0,336 \text{ Ca/Mg} + 1,62$	0,457
Rys. 3.5.2. C (seria III, R1, 13d)	
$M = -0,045 \text{ E4/E6} + 0,843$	0,533
$UV254 = 0,030 \text{ E4/E6} + 0,400$	0,938
$B = 0,129 \text{ E4/E6} + 16,0$	0,562
$Mg = 0,154 \text{ E4/E6} + 1,59$	0,804
$Ca = 0,608 \text{ E4/E6} + 5,26$	0,712
$zmChZT-KMnO_4 = -0,017 \text{ E4/E6} + 0,564$	0,306

zależność	R²
Rys. 3.5.3. A (seria III, R1, 15d)	
$UV254 = -0,104 \text{ Ca/Mg} + 1,10$	0,549
$B = -0,495 \text{ Ca/Mg} + 18,6$	0,167
$E4/E6 = -2,31 \text{ Ca/Mg} + 17,1$	0,558
$ChZT-KMnO_4 = -0,585 \text{ Ca/Mg} + 7,30$	0,794
Rys. 3.5.3. B (seria III, R1, 15d)	
$zmUV254 = 0,065 \text{ Ca/Mg} + 0,155$	0,624
$zmChZT-KMnO_4 = 0,516 e^{-0,107 \text{ Ca/Mg}}$	0,114
Rys. 3.5.3. C (seria III, R1, 15d)	
$M = -0,033 \text{ E4/E6} + 0,757$	0,474
$UV254 = 0,028 \text{ E4/E6} + 0,461$	0,392
$B = 0,186 \text{ E4/E6} + 15,12$	0,226
$Mg = 0,345 \text{ E4/E6} + 0,048$	0,747
$Ca = 0,790 \text{ E4/E6} + 4,63$	0,917
$ChZT-KMnO_4 = 0,078 \text{ E4/E6} + 4,30$	0,136
$zmChZT-KMnO_4 = 0,016x + 0,215$	0,238
$zmChZT-KMnO_4 = -0,0185x + 0,5331$	0,674
Rys. 3.5.3. C (seria III, R1, 15d)	
$zmCa = -0,301 \text{ Ca/Mg} + 1,19$	0,880
$zmMg = 0,386 \text{ Ca/Mg} - 1,41$	0,355
$zmCa = -0,385 \text{ Ca/Mg} + 1,53$	0,932
$zmMg = 0,490 \text{ Ca/Mg} - 1,91$	0,854

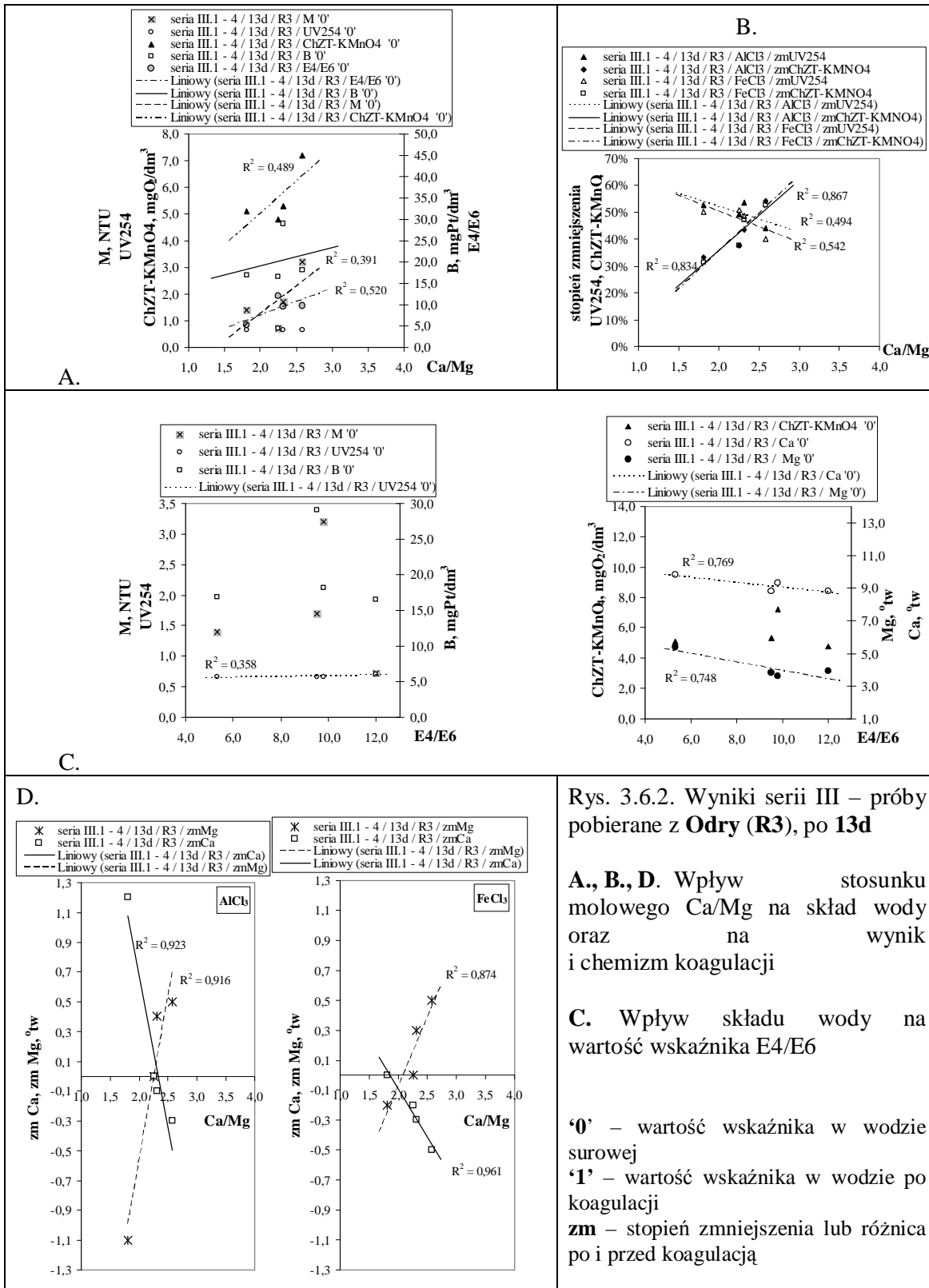


Rys. 3.6.1. Wyniki serii III – próby pobierane z **Odry (R3)**, po **9d**

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz na wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
'1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

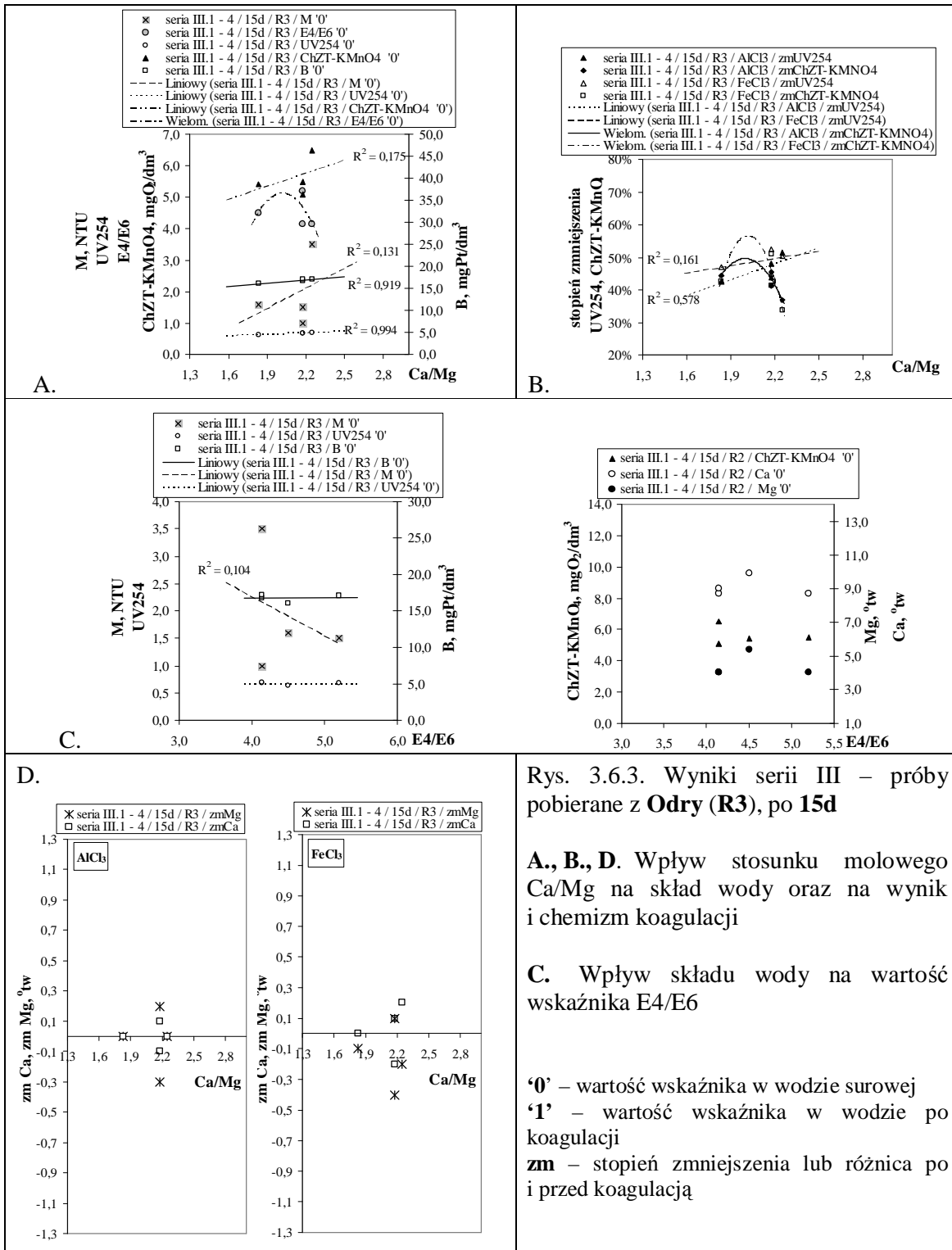


Rys. 3.6.2. Wyniki serii III – próby pobierane z Odry (R3), po 13d

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz na wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją



Rys. 3.6.3. Wyniki serii III – próby pobierane z Odry (R3), po 15d

A., B., D. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na skład wody oraz na wynik i chemizm koagulacji

C. Wpływ składu wody na wartość wskaźnika E4/E6

'0' – wartość wskaźnika w wodzie surowej
 '1' – wartość wskaźnika w wodzie po koagulacji
 zm – stopień zmniejszenia lub różnica po i przed koagulacją

Tab. 3.6. Zestawienie równań oraz współczynników korelacji dla zależności przedstawionych na Rys. 3.6.1. ÷ Rys. 3.6.3.

zależność	R²
Rys. 3.6.1. A (seria III, R3, 9d)	
$M = -0,750 \text{ Ca/Mg} + 3,02$	0,550
$E4/E6 = -1,95 \text{ Ca/Mg} + 8,60$	0,793
$\text{ChZT-KMnO}_4 = 7,862e^{-0,140 \text{ Ca/Mg}}$	0,110
Rys. 3.6.1. B (seria III, R3, 9d)	
$\text{zmUV254} = -0,081 \text{ Ca/Mg} + 0,669$	0,874
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,142 \text{ Ca/Mg} + 0,132$	0,845
$\text{zmUV254} = -0,153 \text{ Ca/Mg} + 0,754$	0,976
Rys. 3.6.1. C (seria III, R3, 9d)	
$M = 0,397 \text{ E4/E6} - 0,342$	0,735
$\text{UV254} = -0,021 \text{ E4/E6} + 0,796$	0,141
$B = -0,667 \text{ E4/E6} + 20,8$	0,346
$\text{Mg} = 0,992 \text{ E4/E6} - 0,055$	0,872
$\text{Ca} = 0,376 \text{ E4/E6} + 7,50$	0,213
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = -0,065 \text{ E4/E6} + 0,726$	0,855
Rys. 3.6.1. D (seria III, R3, 9d)	
$\text{zmCa} = -0,467 \text{ Ca/Mg} + 1,04$	0,382
$\text{zmMg} = 1,12 \text{ Ca/Mg} - 2,47$	0,720

Rys. 3.6.2. A (seria III, R3, 13d)	
$M = 2,05 \text{ Ca/Mg} - 2,85$	0,391
$E4/E6 = 6,30 \text{ Ca/Mg} - 4,97$	0,520
$\text{ChZT-KMnO}_4 = 2,38 \text{ Ca/Mg} + 0,255$	0,489
Rys. 3.6.2. B (seria III, R3, 13d)	
$\text{zmUV254} = -0,096 \text{ Ca/Mg} + 0,714$	0,494
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,259 \text{ Ca/Mg} - 0,160$	0,834
$\text{zmUV254} = -0,117 \text{ Ca/Mg} + 0,738$	0,542
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,280 \text{ Ca/Mg} - 0,206$	0,867
Rys. 3.6.2.C (seria III, R3, 13d)	
$\text{UV254} = 0,005 \text{ E4/E6} + 0,631$	0,358
$\text{Mg} = -0,257 \text{ E4/E6} + 6,53$	0,748
$\text{Ca} = -0,151 \text{ E4/E6} + 10,6$	0,769
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,012 \text{ E4/E6} + 0,308$	0,144
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,016 \text{ E4/E6} + 0,278$	0,208
Rys. 3.6.2.D (seria III, R3, 13d)	
$\text{zmCa} = -2,05 \text{ Ca/Mg} + 4,79$	0,923
$\text{zmMg} = 2,20 \text{ Ca/Mg} - 4,98$	0,916
$\text{zmCa} = -0,640 \text{ Ca/Mg} + 1,19$	0,961
$\text{zmMg} = 0,912 \text{ Ca/Mg} - 1,90$	0,874

zależność	R²
Rys. 3.6.3. A (seria III, R3, 15d)	
$M = 2,13 \text{ Ca/Mg} - 2,59$	0,131
$\text{UV254} = 0,143 \text{ Ca/Mg} + 0,369$	0,994
$B = 2,51 \text{ Ca/Mg} + 11,5$	0,919
$\text{ChZT-KMnO}_4 = 1,36 \text{ Ca/Mg} + 2,75$	0,175
Rys. 3.6.3. B (seria III, R3, 15d)	
$\text{zmUV254} = 0,161 \text{ Ca/Mg} + 0,125$	0,578
$\text{zmUV254} = 0,072 \text{ Ca/Mg} + 0,335$	0,161
Rys. 3.6.3. C (seria III, R3, 15d)	
$M = -0,711 \text{ E4/E6} + 5,10$	0,104
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,061 \text{ E4/E6} + 0,147$	0,620
$\text{zmChZT-KMnO}_4 = 0,127 \text{ E4/E6} - 0,149$	0,815

Tab. 3.7.1. Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu, na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji w wodach Odry i Olawy - seria III, R1 (Olawa)

seria	doza	reaktor	koagulant	pH	pH '1	przewod '0	przewod '1	M '0	M '1	zmM	B '0	B '1	zmB	E4/E6 '0	E4/E6 '1	UV254 '0	UV254 '1	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0	ChZT-KMnO ₄ '1	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0	Zas '1	zmZas	Tw. og. '0	Tw. og. '1	Ca '0	Ca '1	zmCa	Mg '0	Mg '1	zmMg	Ca/Mg			
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	-			
III.1	1	R1	AlCl ₃	8,6		0,615		3,4			24,01			3,8		0,92			6,0			3,2			14,6		11,2			3,4			3,3			
	6			8,6	7,0	0,620	0,665	0,62	0,33	46,8%	17,93	9,02	49,7%	8,0	8,0	0,77	0,466	39,7%	5,6	3,4	39,3%	3,2	2,1	1,1	14,2	14,2	11,4	11,4	0,0	2,8	2,8	0,0	4,1			
	9			8,6	7,0	0,618	0,666	0,45	0,37	17,8%	17,82	8,80	50,6%	7,3	7,0	0,751	0,443	41,0%	5,2	2,8	46,5%	3,2	2,2	1,0	14,2	14,3	11,2	11,3	0,1	3,0	3,0	0,0	3,7			
	13			8,7	6,8	0,620	0,667	0,40	0,31	22,5%	17,60	7,39	58,0%	11,5	6,0	0,76	0,361	52,5%	5,1	2,7	47,1%	3,1	2,3	0,8	14,5	14,3	11,3	11,3	0,0	3,2	3,0	-0,2	3,5			
	15			8,7	6,9	0,620	0,664	0,60	0,33	45,0%	16,95	8,48	50,0%	7,7	9,0	0,754	0,437	42,0%	5,4	3,5	35,2%	3,2	2,2	1,0	14,5	14,2	11,3	11,4	0,1	3,2	2,8	-0,4	3,5			
III.2	1		R1	AlCl ₃	8,7		0,561		1,8			20,97			3,4		0,757			5,6			3,0			12,4		10,2			2,2			4,6		
	6				8,5	6,9	0,550	0,593	0,45	0,31	31,1%	16,84	9,13	45,8%	7,3	4,3	0,717	0,395	44,9%	5,0	3,0	40,0%	3,0	2,0	1,0	12,7	12,8	10,2	10,0	-0,2	2,5	2,8	0,3	4,1		
	9				8,7	6,9	0,553	0,59	0,38	0,31	18,4%	18,80	8,69	53,8%	4,7	9,0	0,679	0,386	43,2%	4,6	3,0	34,8%	2,8	1,9	0,9	12,5	12,4	10,0	9,8	-0,2	2,5	2,6	0,1	4,0		
	13				8,6	7,0	0,547	0,596	0,38	0,31	18,4%	17,28	7,71	55,3%	7,7	8,0	0,656	0,376	42,7%	4,5	2,6	42,2%	2,9	1,9	1,0	12,7	12,5	10,0	9,8	-0,2	2,7	2,7	0,0	3,7		
	15				8,6	7,0	0,552	0,590	0,49	0,30	38,8%	17,17	8,91	48,1%	7,3	8,0	0,700	0,385	45,0%	4,5	2,7	40,0%	2,9	1,9	1,0	12,2	12,4	10,0	9,9	-0,1	2,2	2,5	0,3	4,5		
III.3	1			R1	AlCl ₃	8,5		0,705		1,8			19,56			3,8		0,775			5,5			3,5			16,0		12,5			2,5			3,6	
	6					8,8	7,3	0,698	0,747	0,39	0,34	12,8%	17,17	10,11	41,1%	5,5	6,0	0,716	0,461	35,6%	4,7	3,5	25,5%	3,4	2,5	0,9	16,0	16,0	12,9	12,5	-0,4	3,1	3,5	0,4	4,2	
	9					8,9	7,3	0,685	0,749	0,37	0,36	2,7%	17,49	11,08	36,6%	10,0	12,0	0,739	0,470	36,4%	5,2	3,3	36,5%	3,5	2,4	1,1	16,0	16,2	12,5	12,4	-0,1	3,5	3,8	0,3	3,6	
	13					8,7	7,3	0,701	0,752	0,34	0,31	8,8%	16,95	9,56	43,6%	10,0	4,0	0,684	0,422	38,3%	4,5	3,5	22,2%	3,4	2,4	1,0	16,0	16,1	12,6	12,6	0,0	3,4	3,5	0,1	3,7	
	15					8,8	7,3	0,700	0,751	0,39	0,29	25,6%	16,52	9,78	40,8%	10,0	9,0	0,694	0,448	35,4%	5,0	3,3	34,0%	3,5	2,5	1,0	15,8	16,3	12,4	12,5	0,1	3,4	3,8	0,4	3,6	
III.4	1				R1	AlCl ₃	8,3		0,457		1,7			22,17			4,1		0,65			5,3			2,7			10,7		8,4			2,3			3,7
	6						8,3	6,8	0,473	0,512	0,70	0,28	60,0%	23,80	10,21	57,1%	5,5	13,0	0,603	0,316	47,6%	5,0	2,9	42,0%	2,7	1,7	1,0	10,6	10,7	8,5	8,7	0,2	2,1	2,0	-0,1	4,0
	9						8,4	6,8	0,474	0,492	0,64	0,26	59,4%	16,08	8,91	44,6%	7,3	6,5	0,622	0,377	39,4%	4,9	2,6	46,9%	2,8	1,8	1,0	11,0	10,8	8,4	8,1	-0,3	2,6	2,7	0,1	3,2
	13						8,4	6,8	0,474	0,511	0,67	0,31	53,7%	16,63	8,26	50,3%	6,0	7,0	0,574	0,326	43,2%	5,2	2,8	46,2%	2,7	1,8	0,9	11,0	10,8	8,5	8,4	-0,1	2,5	2,4	-0,1	3,4
	15						8,3	6,8	0,476	0,513	0,54	0,28	48,1%	15,54	7,28	53,1%	5,5	8,0	0,558	0,298	46,6%	4,7	3,5	25,5%	2,7	1,6	1,1	10,8	10,9	8,9	8,6	-0,3	1,9	2,3	0,4	4,7
III.1	1	R1				FeCl ₃	8,6		0,615		3,4			24,01			3,8		0,920			6,0			3,2			14,6		11,2			3,4			3,3
	6						8,6	7,0	0,620	0,662	0,62	0,63	0,0%	17,93	11,08	38,2%	8,0	11,0	0,773	0,520	32,7%	5,6	3,3	41,1%	3,2	2,2	1,0	14,2	14,1	11,4	11,8	0,4	2,8	2,3	-0,5	4,1
	9						8,6	7,0	0,618	0,664	0,45	0,52	0,0%	17,82	11,52	35,4%	7,3	12,0	0,751	0,515	31,4%	5,2	2,8	46,5%	3,2	2,1	1,1	14,2	14,2	11,2	11,3	0,1	3,0	2,9	-0,1	3,7
	13						8,7	7,0	0,620	0,667	0,40	0,52	0,0%	17,60	9,34	46,9%	11,5	8,0	0,760	0,481	36,7%	5,1	2,9	43,1%	3,1	2,1	1,0	14,5	14,5	11,3	11,3	0,0	3,2	3,2	0,0	3,5
	15						8,7	6,9	0,620	0,663	0,60	0,46	23,3%	16,95	9,02	46,8%	7,7	10,0	0,754	0,432	42,7%	5,4	3,1	42,6%	3,2	2,2	1,0	14,5	14,3	11,3	11,4	0,1	3,2	2,9	-0,3	3,5
III.2	1		R1			FeCl ₃	8,7		0,561		1,8			20,97			3,4		0,757			5,6			3,0			12,4		10,2			2,2			4,6
	6						8,5	6,9	0,550	0,593	0,45	0,48	0,0%	16,84	9,89	41,3%	7,3	4,3	0,717	0,391	45,5%	5,0	3,0	40,0%	3,0	1,9	1,1	12,7	12,6	10,2	10,0	-0,2	2,5	2,6	0,1	4,1
	9						8,7	6,8	0,553	0,595	0,38	0,44	0,0%	18,80	9,24	50,9%	4,7	8,0	0,679	0,429	36,8%	4,6	3,0	34,8%	2,8	1,8	1,0	12,5	12,6	10,0	10,0	0,0	2,5	2,6	0,1	4,0
	13						8,6	6,9	0,547	0,597	0,38	0,45	0,0%	17,28	8,37	51,6%	7,7	8,0	0,656	0,363	44,7%	4,5	2,5	44,4%	2,9	1,9	1,0	12,7	12,5	10,0	9,9	-0,1	2,7	2,6	-0,1	3,7
	15						8,6	6,9	0,552	0,595	0,49	0,40	18,4%	17,17	10,32	39,9%	7,3	4,3	0,700	0,425	39,3%	4,5	2,8	37,8%	2,9	1,9	1,0	12,2	12,4	10,0	9,8	-0,2	2,2	2,6	0,4	4,5
III.3	1			R1		FeCl ₃	8,5		0,705		1,8			19,56			3,8		0,775			5,5			3,5			16,0		12,5			2,5			3,6
	6						8,8	7,2	0,698	0,750	0,39	0,45	0,0%	17,17	10,87	36,7%	5,5	12,0	0,716	0,471	34,2%	4,7	3,6	23,4%	3,4	2,4	1,0	16,0	16,0	12,9	12,2	-0,7	3,1	3,8	0,7	4,2
	9						8,9	7,2	0,685	0,748	0,37	0,58	0,0%	17,49	11,08	36,6%	10,0	11,0	0,739	0,461	37,6%	5,2	3,4	34,6%	3,5	2,4	1,1	16,0	16,2	12,5	12,5	0,0	3,5	3,7	0,2	3,6
	13						8,7	7,3	0,701	0,751	0,34	0,50	0,0%	16,95	10,00	41,0%	10,0	5,5	0,684	0,439	35,8%	4,5	3,1	31,1%	3,4	2,4	1,0	16,0	16,0	12,6	12,7	0,1	3,4	3,3	-0,1	3,7
	15						8,8	7,3	0,700	0,751	0,39	0,44	0,0%	16,52	9,89	40,1%	10,0	10,0	0,694	0,449	35,3%	5,0	3,3	34,0%	3,5	2,4	1,1	15,8	16,0	12,4	12,6	0,2	3,4	3,4	0,0	3,6
III.4	1				R1	FeCl ₃	8,3		0,457		1,7			22,17			4,1		0,650			5,3			2,7			10,7		8,4			2,3			3,7
	6						8,3	6,8	0,473	0,513	0,70	0,41	41,4%	23,80	19,23	19,2%	5,5	11,5	0,603	0,334	44,6%	5,0	2,8	44,0%	2,7	1,8	0,9	10,6	10,6	8,5	8,5	0,0	2,1	2,1	0,0	4,0
	9						8,4	6,8	0,474	0,514	0,64	0,42	34,4%	16,08	10,11	37,2%	7,3	11,0	0,622	0,398	36,0%	4,9	2,7	44,9%	2,8	1,8	1,0	11,0	10,9	8,4	8,4	0,0	2,6	2,5	-0,1	3,2
	13						8,4	6,7	0,474	0,512	0,67	0,42	37,3%	16,63	8,69	47,7%	6,0	7,0	0,574	0,327	43,0%	5,2	2,7	48,1%	2,7	1,7	1,0	11,0	10,7	8,5	8,4	-0,1	2,5	2,3	-0,2	3,4
	15																																			

Tab. 3.7.2. Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu, na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji w wodach Odry i Olawy - seria III, R2 (Olawa + ścieki)

seria	doza	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg			
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	°tw	-			
III.1	1	R2	AlCl ₃	8,4		0,845		12,2			24,56			3,5		0,92			14,6			4,9			14,5		11,3			3,2			3,53			
	6			8,5	7,2	0,886	0,935	1,7	1,1	35,3%	31,51	23,25	26,2%	3,5	4,0	1,11	0,855	23,0%	10,3	8,6	16,8%	4,3	3,3	1,0	14,8	14,4	11,8	11,8	0,0	3,0	2,6	-0,4	3,93			
	9			8,4	7,0	0,811	0,890	1,5	0,48	68,0%	37,05	24,45	34,0%	3,7	20,0	1,08	0,74	31,9%	16,5	12,1	26,7%	3,2	2,2	1,0	14,6	14,6	11,7	11,5	-0,2	2,9	3,1	0,2	4,03			
	13			8,6	7,1	0,839	0,886	1,4	0,46	67,1%	34,12	23,14	32,2%	4,8	20,0	1,05	0,729	30,8%	15,0	12,8	14,7%	3,3	2,2	1,1	14,6	14,5	11,5	11,5	0,0	3,1	3,0	-0,1	3,71			
	15			8,6	7,0	0,840	0,881	1,3	0,46	64,6%	31,51	22,06	30,0%	4,2	6,0	1,01	0,790	21,8%	11,1	11,1	0,0%	3,3	2,3	1,0	15,1	14,5	12,5	11,5	-1,0	2,6	3,0	0,4	4,81			
III.2	1		R2	AlCl ₃	8,1		0,851		7,0			97,58			2,2		2,34			17,6			4,0			13,4		11,2			2,2			5,09		
	6				8,4	7,2	0,855	0,906	1,5	0,61	59,3%	30,86	20,97	32,0%	3,7	5,8	0,971	0,759	21,8%	11,4	9,4	17,5%	4,0	3,0	1,0	13,5	13,2	11,3	10,4	-0,9	2,2	2,8	0,6	5,14		
	9				8,5	6,9	0,827	0,87	1,6	0,48	70,0%	39,12	26,19	33,1%	3,1	22,0	1,04	0,708	31,9%	18,4	16,4	10,9%	2,8	1,8	1,0	13,4	13,5	11,4	10,5	-0,9	2,0	3,0	1,0	5,70		
	13				8,5	7,0	0,830	0,870	1,1	0,31	71,8%	35,97	23,58	34,4%	4,2	18,0	0,974	0,631	35,2%	17,7	15,3	13,6%	2,8	1,8	1,0	13,5	13,4	10,8	10,4	-0,4	2,7	3,0	0,3	4,00		
	15				8,5	7,0	0,829	0,871	0,78	0,31	60,3%	32,60	22,06	32,3%	4,9	20,0	0,934	0,653	30,1%	14,5	12,5	13,8%	2,6	1,8	0,8	13,5	13,5	10,7	10,4	-0,3	2,8	3,1	0,3	3,82		
III.3	1			R2	AlCl ₃	8,0		0,676		7,0			38,36			2,3		1,24			10,5			3,3			13,4		10,4			3,0			3,47	
	6					7,8	7,1	0,66	0,695	0,59	0,28	52,5%	25,32	14,56	42,5%	5,7	7,0	0,907	0,593	34,6%	9,7	7,7	20,6%	2,8	1,9	0,9	13,5	13,3	10,7	10,4	-0,3	2,8	2,9	0,1	3,82	
	9					8,3	7,1	0,655	0,695	0,41	0,31	24,4%	21,30	13,04	38,8%	9,7	13,0	0,887	0,541	39,0%	6,3	4,3	31,7%	2,7	1,8	0,9	13,4	13,3	10,3	10,4	0,1	3,1	2,9	-0,2	3,32	
	13					8,5	7,2	0,658	0,696	0,53	0,31	41,5%	22,06	11,95	45,8%	6,4	7,0	0,876	0,512	41,6%	6,1	4,1	32,8%	2,7	1,8	0,9	13,4	13,5	10,7	10,4	-0,3	2,7	3,1	0,4	3,96	
	15					8,8	7,2	0,657	0,615	1,0	0,25	75,0%	35,97	11,74	47,1%	6,6	13,0	0,867	0,525	39,4%	6,5	3,8	41,5%	2,7	1,8	0,9	13,5	13,2	10,5	10,6	0,1	3,0	2,6	-0,4	3,50	
III.4	1				R2	AlCl ₃	8,4		0,715		8,8			70,74			2,3		1,68			12,9			4,1			11,3		9,2			2,1			4,38
	6						8,4	7,1	0,719	0,768	1,9	0,71	62,6%	33,36	28,47	14,7%	4,1	9,5	0,928	0,623	32,9%	11,1	8,1	27,0%	4,0	3,0	1,0	11,3	11,6	9,3	8,9	-0,4	2,0	2,7	0,7	4,65
	9						7,9	6,7	0,672	0,706	1,1	0,57	66,5%	35,53	23,58	33,6%	4,7	16,0	0,928	0,605	34,8%	17,5	16,9	3,4%	2,6	1,6	1,0	11,5	11,3	9,4	8,7	-0,7	2,1	2,6	0,5	4,48
	13						8,3	6,7	0,635	0,700	1,1	0,39	64,5%	35,51	21,51	39,1%	4,9	14,0	0,899	0,537	40,3%	17,9	14,3	20,1%	2,4	1,5	0,9	11,3	11,4	9,1	8,9	-0,2	2,2	2,5	0,3	4,14
	15						8,2	6,7	0,666	0,704	2,0	0,29	85,5%	28,47	16,95	40,5%	4,6	16,0	0,858	0,53	38,2%	11,7	9,3	20,5%	2,4	1,4	1,0	11,4	11,4	9,2	9,2	0,0	2,2	2,2	0,0	4,18
III.1	1	R2				FeCl ₃	8,4		0,845		12,2			24,56			3,5		0,920			14,6			4,9			14,5		11,3			3,2			3,5
	6						8,5	7,2	0,886	0,927	1,7	0,89	47,6%	31,51	25,97	17,6%	3,5	4,9	1,11	0,895	19,4%	10,3	8,0	22,3%	4,3	3,3	1,0	14,8	14,2	11,8	11,4	-0,4	3,0	2,8	-0,2	3,9
	9						8,4	7,0	0,811	0,883	1,5	0,72	52,0%	37,05	28,90	22,0%	3,7	7,8	1,08	0,836	22,6%	16,5	12,7	23,0%	3,2	2,2	1,0	14,6	14,4	11,7	11,1	-0,6	2,9	3,3	0,4	4,0
	13						8,6	7,1	0,839	0,882	1,4	0,63	55,0%	34,12	25,75	24,5%	4,8	26,0	1,05	0,793	24,8%	15,0	13,4	10,7%	3,3	2,2	1,1	14,6	14,6	11,5	11,2	-0,3	3,1	3,4	0,3	3,7
	15						8,6	6,9	0,840	0,880	1,3	0,62	52,3%	31,51	25,10	20,3%	4,2	6,8	1,01	0,778	23,0%	11,1	10,4	6,3%	3,3	2,3	1,0	15,1	14,3	12,5	11,3	-1,2	2,6	3,0	0,4	4,8
III.2	1		R2			FeCl ₃	8,1		0,851		7,0			97,58			2,2		2,34			17,6			4,0			13,4		11,2			2,2			5,1
	6						8,4	7,1	0,855	0,906	1,5	0,81	46,0%	30,86	25,32	18,0%	3,7	40,0	0,971	0,774	20,3%	11,4	9,4	17,5%	4,0	3,0	1,0	13,5	13,4	11,3	10,4	-0,9	2,2	3,0	0,8	5,1
	9						8,5	6,9	0,827	0,87	1,6	0,77	51,9%	39,12	28,69	26,7%	3,1	8,7	1,04	0,728	30,0%	18,4	14,4	21,7%	2,8	1,8	1,0	13,4	13,2	11,4	10,6	-0,8	2,0	2,6	0,6	5,7
	13						8,5	6,9	0,830	0,870	1,1	0,57	48,2%	35,97	25,43	29,3%	4,2	11,0	0,974	0,728	25,3%	17,7	15,9	10,2%	2,8	1,8	1,0	13,5	13,3	10,8	10,4	-0,4	2,7	2,9	0,2	4,0
	15						8,5	6,9	0,829	0,871	0,78	0,47	39,7%	32,60	24,34	25,3%	4,9	11,5	0,934	0,682	27,0%	14,5	12,7	12,4%	2,6	1,8	0,8	13,5	13,3	10,7	10,2	-0,5	2,8	3,1	0,3	3,8
III.3	1			R2		FeCl ₃	8,0		0,676		7,0			38,36			2,3		1,24			10,5			3,3			13,4		10,4			3,0			3,5
	6						7,8	7,1	0,66	0,695	0,59	0,48	18,6%	25,32	14,56	42,5%	5,7	7,5	0,907	0,559	38,4%	9,7	7,7	20,6%	2,8	1,7	1,1	13,5	13,3	10,7	10,5	-0,2	2,8	2,8	0,0	3,8
	9						8,3	7,1	0,655	0,694	0,41	0,54	0,0%	21,30	12,50	41,3%	9,7	13,0	0,887	0,569	35,9%	6,3	4,0	36,5%	2,7	1,8	0,9	13,4	13,5	10,3	10,4	0,1	3,1	3,1	0,0	3,3
	13						8,5	7,1	0,658	0,697	0,53	0,43	18,9%	22,06	12,50	43,3%	6,4	7,5	0,876	0,552	37,0%	6,1	3,9	36,1%	2,7	1,8	0,9	13,4	13,5	10,7	11,1	0,4	2,7	2,4	-0,3	4,0
	15						8,8	7,1	0,657	0,697	1,0	0,41	59,0%	22,17	12,06	45,6%	6,6	13,0	0,867	0,530	38,9%	6,5	4,0	38,5%	2,7	1,8	0,9	13,5	13,2	10,5	10,4	-0,1	3,0	2,8	-0,2	3,5
III.4	1				R2	FeCl ₃	8,4		0,715		8,8			70,74			2,3		1,68			12,9			4,1			11,3		9,2			2,1			4,4
	6						8,4	7,1	0,719	0,765	1,9	0,98	48,4%	33,36	32,05	3,9%	4,1	8,6	0,928	0,710	23,5%	11,1	7,7	30,6%	4,0	2,9	1,1	11,3	11,3	9,3	9,1	-0,2	2,0	2,2	0,2	4,7
	9						7,9	6,7	0,672	0,703	1,7	0,56	67,1%	35,53	26,73	24,8%	4,7	11,0	0,928	0,673	27,5%	17,5	17,5	0,0%	2,6	1,6	1,0	11,5	11,2	9,4	9,4	0,0	2,1	1,8	-0,3	4,5
	13						8,3	6,7	0,635	0,703	1,1	0,53	51,8%	35,51	23,91	32,3%	4,9	18,0	0,899	0,570	36,6%	17,9	14,5	19,0%	2,4	1,4	1,0	11,3	11,3	9,1	8,7					

Tab. 3.7.3. Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu, na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji w wodach Odry i Olawy - seria III, R3 (Odra)

seria	doza	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg		
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	
III.1	1	R3	AlCl ₃	8,5		1,12		7,3			23,04			2,2		0,750			6,0			2,2			12,5		8,7			3,8			2,29		
	6			8,5	6,7	1,13	1,17	1,8	0,35	80,6%	17,39	7,61	56,3%	3,5	8,0	0,740	0,354	52,2%	5,5	3,0	45,5%	2,3	1,3	1,0	12,7	12,5	8,9	8,9	0,0	3,8	3,6	-0,2	2,34		
	9			8,4	6,7	1,14	1,17	1,3	0,30	76,9%	17,39	6,85	60,6%	3,9	6,0	0,673	0,363	46,1%	5,0	2,6	47,7%	2,2	1,2	1,0	12,4	12,6	8,9	8,6	-0,3	3,5	4,0	0,5	2,54		
	13			8,5	6,8	1,14	1,18	0,72	0,30	58,3%	16,52	7,17	56,6%	12,0	7,0	0,712	0,361	49,3%	4,8	3,0	37,5%	2,3	1,3	1,0	12,7	12,7	8,8	8,8	0,0	3,9	3,9	0,0	2,26		
	15			8,5	6,6	1,14	1,18	1,0	0,31	69,0%	16,73	7,39	55,8%	4,1	9,0	0,677	0,379	44,0%	5,1	3,0	41,2%	2,3	1,4	0,9	12,7	12,5	8,7	8,8	0,1	4,0	3,7	-0,3	2,18		
III.2	1		R3	AlCl ₃	8,5		1,23		5,9			22,71			2,4		0,793			5,5			2,2			12,5		8,3			4,2			1,98	
	6				8,5	6,7	1,22	1,25	2,3	0,43	81,3%	19,02	8,37	56,0%	2,9	3,3	0,714	0,346	51,5%	5,2	3,0	42,3%	2,3	1,2	1,1	13,0	12,8	8,7	8,8	0,1	4,3	4,0	-0,3	2,02	
	9				8,5	6,7	1,23	1,23	1,7	0,40	76,5%	17,93	7,71	57,0%	4,7	9,0	0,722	0,343	52,5%	5,1	3,1	39,2%	2,2	1,3	0,9	13,1	12,8	8,6	8,8	0,2	4,5	4,0	-0,5	1,91	
	13				8,5	6,8	1,23	1,26	1,7	0,36	78,8%	29,01	7,06	75,7%	9,5	9,0	0,666	0,309	53,6%	5,3	3,0	43,4%	2,2	1,3	0,9	12,6	12,9	8,8	8,7	-0,1	3,8	4,2	0,4	2,32	
	15				8,5	6,8	1,23	1,27	1,5	0,42	72,0%	17,06	7,50	56,1%	5,2	6,0	0,682	0,355	47,9%	5,5	3,0	45,5%	2,2	1,3	0,9	12,7	12,8	8,7	8,6	-0,1	4	4,2	0,2	2,18	
III.3	1			R3	AlCl ₃	8,6		1,65		5,6			19,34			2,7		0,745			6,1			2,4			15,0		9,9			5,1			1,94
	6					8,7	7,1	1,65	1,69	2,5	0,58	76,8%	17,06	8,80	48,4%	3,4	4,0	0,647	0,380	41,3%	6,0	3,5	41,7%	2,5	1,5	1,0	14,8	15,0	9,9	10,0	0,1	4,9	5,0	0,1	2,02
	9					8,7	7,0	1,65	1,69	1,6	0,48	70,0%	17,17	7,82	54,4%	5,2	8,0	0,677	0,336	50,4%	5,7	3,4	40,4%	2,4	1,5	0,9	15,1	15,0	9,9	9,9	0,0	5,2	5,1	-0,1	1,90
	13					8,6	7,1	1,66	1,70	1,4	0,50	64,3%	16,84	7,50	55,5%	5,3	8,0	0,669	0,317	52,6%	5,1	3,4	33,3%	2,5	1,6	0,9	15,2	15,3	9,8	11,0	1,2	5,4	4,3	-1,1	1,81
	15					8,7	7,0	1,66	1,69	1,6	0,43	73,1%	16,08	7,71	52,0%	4,5	8,0	0,631	0,362	42,6%	5,4	3,0	44,4%	2,4	1,5	0,9	15,3	15,3	9,9	9,9	0,0	5,4	5,4	0,0	1,83
III.4	1	R3			AlCl ₃	8,4		1,21		5,5			29,45			0,3		0,721			6,9			2,4			13,2		9,1			4,1			2,22
	6					8,4	6,7	1,21	1,25	3,7	0,46	87,6%	24,01	14,45	39,8%	3,4	17,0	0,838	0,347	58,6%	6,5	3,3	49,2%	2,4	1,4	1,0	13,0	13,0	9,1	8,9	-0,2	3,9	4,1	0,2	2,33
	9					8,3	6,7	1,22	1,25	3,0	0,44	85,3%	18,91	7,82	58,6%	3,8	8,0	0,751	0,384	48,9%	6,6	3,4	48,5%	2,5	1,5	1,0	13,2	13,3	9,2	9,4	0,2	4,0	3,9	-0,1	2,30
	13					8,4	6,7	1,21	1,25	3,2	0,40	87,5%	18,15	7,28	59,9%	9,8	6,0	0,662	0,371	44,0%	7,2	3,3	54,2%	2,5	1,5	1,0	12,9	13,1	9,3	9,0	-0,3	3,6	4,1	0,5	2,58
	15					8,3	6,7	1,22	1,25	3,5	0,50	85,7%	17,17	8,48	50,6%	4,1	10,0	0,691	0,336	51,4%	6,5	4,1	36,9%	2,5	1,6	0,9	13,0	13,0	9,0	9,0	0,0	4,0	4,0	0,0	2,25
III.1	1		R3		FeCl ₃	8,5		1,12		7,30			23,04			2,2		0,750			6,0			2,2			12,5		8,7			3,8			2,3
	6					8,5	6,7	1,13	1,17	1,8	0,51	71,7%	17,39	8,58	50,6%	3,5	10,0	0,740	0,358	51,6%	5,5	2,8	49,1%	2,3	1,2	1,1	12,7	12,4	8,9	8,7	-0,2	3,8	3,7	-0,1	2,3
	9					8,4	6,7	1,14	1,17	1,3	0,55	57,7%	17,39	10,11	41,9%	3,9	12,0	0,673	0,422	37,3%	5,0	2,9	42,4%	2,2	1,2	1,0	12,4	12,5	8,9	8,7	-0,2	3,5	3,8	0,3	2,5
	13					8,5	6,8	1,14	1,18	0,72	0,45	37,5%	16,52	7,93	52,0%	12,0	8,0	0,712	0,349	51,0%	4,8	3,0	37,5%	2,3	1,2	1,1	12,7	12,5	8,8	8,6	-0,2	3,9	3,9	0,0	2,3
	15					8,5	6,6	1,14	1,18	1,0	0,47	53,0%	16,73	7,71	53,9%	4,1	5,5	0,677	0,372	45,1%	5,1	3,0	41,2%	2,3	1,3	1,0	12,7	12,4	8,7	8,8	0,1	4,0	3,6	-0,4	2,2
III.2	1			R3	FeCl ₃	8,5		1,23		5,9			22,71			2,4		0,793			5,5			2,2			12,5		8,3			4,2			2,0
	6					8,5	6,6	1,22	1,26	2,3	0,60	73,9%	19,02	9,02	52,6%	2,9	4,0	0,714	0,332	53,5%	5,2	2,7	48,1%	2,3	1,2	1,1	13,0	12,7	8,7	8,6	-0,1	4,3	4,1	-0,2	2,0
	9					8,5	6,6	1,23	1,27	1,7	0,59	65,3%	17,93	9,02	49,7%	4,7	12,0	0,722	0,386	46,5%	5,1	2,7	47,1%	2,2	1,3	0,9	13,1	12,8	8,6	8,7	0,1	4,5	4,1	-0,4	1,9
	13					8,5	6,7	1,23	1,27	1,7	0,61	64,1%	29,01	7,93	72,7%	9,5	10,0	0,666	0,341	48,8%	5,3	2,8	47,2%	2,2	1,2	1,0	12,6	12,6	8,8	8,5	-0,3	3,8	4,1	0,3	2,3
	15					8,5	6,7	1,23	1,27	1,5	0,64	57,3%	17,06	9,13	46,5%	5,2	10,0	0,682	0,324	52,5%	5,5	2,7	50,9%	2,2	1,2	1,0	12,7	12,6	8,7	8,5	-0,2	4,0	4,1	0,1	2,2
III.3	1	R3			FeCl ₃	8,6		1,65		5,6			19,34			2,7		0,745			6,1			2,4			15,0		9,9			5,1			1,9
	6					8,7	7,0	1,65	1,69	2,5	0,82	67,2%	17,06	9,13	46,5%	3,4	11,0	0,647	0,380	41,3%	6,0	3,4	43,3%	2,5	1,4	1,1	14,8	14,9	9,9	9,8	-0,1	4,9	5,1	0,2	2,0
	9					8,7	6,9	1,65	1,69	1,6	0,70	56,3%	17,17	9,34	45,6%	5,2	9,0	0,677	0,362	46,5%	5,7	3,3	42,1%	2,4	1,5	0,9	15,1	15,3	9,9	9,8	-0,1	5,2	5,5	0,3	1,9
	13					8,6	7,0	1,66	1,70	1,4	0,81	42,1%	16,84	8,04	52,3%	5,3	9,0	0,669	0,333	50,2%	5,1	3,5	31,4%	2,5	1,4	1,1	15,2	15,0	9,8	9,8	0,0	5,4	5,2	-0,2	1,8
	15					8,7	7,0	1,66	1,70	1,6	0,67	58,1%	16,08	8,80	45,3%	4,5	10,0	0,631	0,335	46,9%	5,4	3,1	42,6%	2,4	1,5	0,9	15,3	15,2	9,9	9,9	0,0	5,4	5,3	-0,1	1,8
III.4	1		R3		FeCl ₃	8,4		1,21		5,5			29,45			0,3		0,721			6,9			2,4			13,2		9,1			4,1			2,2
	6					8,4	6,6	1,21	1,26	3,7	0,51	86,2%	24,01	17,60	26,7%	3,4	21,0	0,838	0,358	57,3%	6,5	3,4	47,7%	2,4	1,5	0,9	13,0	13,0	9,1	8,8	-0,3	3,9	4,2	0,3	2,3
	9					8,3	6,6	1,22	1,25	3,0	0,77	74,3%	18,91	11,41	39,7%	3,8	13,0	0,751	0,456	39,3%	6,6	3,5	47,0%	2,5	1,5	1,0	13,2	12,9	9,2	9,5	0,3	4,0	3,4	-0,6	2,3
	13					8,4	6,6	1,21	1,25	3,2	0,50	84,4%	18,15	10,43	42,5%	9,8	11,0	0,662	0,397	40,0%	7,2	3,4	52,8%	2,5	1,5	1,0	12,9	12,9	9,3	8,8	-0,5	3,6	4,1	0,5	2,6
	15					8,3	6,6	1,22	1,26	3,5	0,37	89,4%	17,17	11,41	33,5%	4,1	15,0																		

Tab. 3.7.4. Badania wpływu przemian biochemicznych, w kontrolowanym procesie tlenowego rozkładu, na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wyniki i chemizm koagulacji w wodach Odry i Olawy - seria III, R4 (Odra + ścieki)

seria	doza	reaktor	koagulant	pH	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg			
-	-	-	-	-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	-		
III.1	1	R4	AlCl ₃	8,3		1,25		13,6			83,02			2,1		1,98			15,2			3,8			14,0		9,8			4,2			2,3			
	6			8,5	7,2	1,26	1,30	2,7	1,0	63,0%	33,58	20,86	37,9%	2,6	4,0	1,08	0,801	25,8%	10,6	7,6	27,8%	3,8	2,8	1,0	13,7	13,3	10,2	9,6	-0,6	3,5	3,7	0,2	2,9			
	9			8,4	6,8	1,22	1,26	1,7	0,39	77,1%	36,00	21,73	39,6%	4,0	18,0	1,00	0,672	32,8%	15,5	13,9	10,3%	2,6	1,6	1,0	13,5	13,2	10,1	9,6	-0,5	3,4	3,6	0,2	3,0			
	13			8,5	7,0	1,22	1,26	2,2	0,73	66,8%	32,27	20,32	37,0%	1,4	8,3	0,99	0,675	31,8%	14,4	11,6	19,4%	2,8	1,8	1,0	13,5	13,2	9,6	9,8	0,2	3,9	3,4	-0,5	2,5			
	15			8,6	6,9	1,22	1,26	1,7	0,50	70,6%	28,90	17,82	38,3%	3,3	3,8	0,951	0,706	25,8%	11,0	9,1	17,0%	2,8	1,8	1,0	13,4	13,4	9,7	9,2	-0,5	3,7	4,2	0,5	2,6			
III.2	1		R4	AlCl ₃	8,3		1,33		16,7			100,18			2,1		2,33			16,2			3,5			13,6		9,6			4,0			2,4		
	6				8,2	7,1	1,35	1,38	3,4	1,3	61,8%	33,58	19,88	40,8%	2,4	3,8	1,08	0,730	32,4%	11,0	8,2	25,5%	3,6	2,6	1,0	13,8	13,4	10,4	9,5	-0,9	3,4	3,9	0,5	3,1		
	9				8,2	6,8	1,31	1,34	2,2	0,52	76,4%	38,57	23,58	38,9%	2,5	7,3	1,06	0,666	37,2%	17,8	15,8	11,2%	2,5	1,5	1,0	13,5	13,4	10,3	9,5	-0,8	3,2	3,9	0,7	3,2		
	13				8,4	6,9	1,31	1,34	3,8	0,47	87,6%	47,16	22,71	51,8%	3,7	4,0	1,03	0,618	40,2%	17,3	14,3	17,3%	2,5	1,5	1,0	13,5	13,5	10,1	9,7	-0,4	3,4	3,8	0,4	3,0		
	15				8,4	6,9	1,30	1,34	3,0	0,42	86,0%	35,53	20,75	41,6%	2,7	7,0	0,997	0,663	33,5%	15,5	11,9	23,2%	2,4	1,6	0,8	13,6	13,5	9,9	9,5	-0,4	3,7	4,0	0,3	2,7		
III.3	1			R4	AlCl ₃	7,9		1,36		9,8			41,94			2,4		1,33			10,1			2,6			12,8		8,7			4,1			2,1	
	6					7,7	6,9	1,35	1,37	1,7	0,33	80,6%	25,64	11,84	53,8%	3,4	11,0	0,882	0,469	46,8%	10,5	7,3	30,5%	2,2	1,2	1,0	12,3	12,8	8,7	8,7	0,0	3,6	4,1	0,5	2,4	
	9					8,4	6,9	1,34	1,38	1,5	0,29	80,7%	21,41	10,11	52,8%	5,7	9,0	0,859	0,448	47,8%	7,5	4,0	46,7%	2,0	1,1	0,9	12,7	12,9	8,7	8,6	-0,1	4,0	4,3	0,3	2,2	
	13					8,5	7,0	1,35	1,38	1,2	0,34	71,7%	20,43	9,78	52,1%	3,7	10,0	0,834	0,441	47,1%	6,7	3,8	43,3%	2,0	1,2	0,8	13,2	13,2	8,8	8,5	-0,3	4,4	4,7	0,3	2,0	
	15					8,7	6,5	1,34	1,38	1,5	0,74	50,7%	20,97	9,13	56,5%	5,1	10,0	0,85	0,436	48,7%	6,9	3,3	52,2%	2,0	1,2	0,8	13,4	13,0	8,8	8,6	-0,2	4,6	4,4	-0,2	1,9	
III.4	1				R4	AlCl ₃	8,2		1,24		11,0			71,39			2,1		1,54			14,1			4,1			12,8		9,7			3,1			3,1
	6						8,2	7,1	1,25	1,29	3,8	1,1	71,1%	32,71	30,42	7,0%	3,6	8,2	0,974	0,691	29,1%	11,3	7,5	33,6%	3,9	2,8	1,1	12,9	12,9	9,8	9,6	-0,2	3,1	3,3	0,2	3,2
	9						7,8	6,8	1,21	1,25	2,2	0,56	74,5%	32,60	21,62	33,7%	4,7	17,0	0,974	0,657	32,5%	23,3	13,5	42,1%	3,0	2,0	1,0	13,2	13,2	9,5	9,6	0,1	3,7	3,6	-0,1	2,6
	13						8,3	6,7	1,19	1,22	2,1	0,43	79,5%	34,01	20,97	38,3%	2,8	13,0	0,937	0,596	36,4%	28,7	14,3	50,2%	2,4	1,4	1,0	12,8	12,9	9,8	9,2	-0,6	3,0	3,7	0,7	3,3
	15						8,2	6,7	1,18	1,25	2,5	0,43	82,8%	29,23	17,06	41,6%	4,0	16,0	0,917	0,531	42,1%	12,5	10,5	16,0%	2,3	1,4	0,9	13,0	13,1	9,9	9,4	-0,5	3,1	3,7	0,6	3,2
III.1	1	R4				FeCl ₃	8,3		1,25		13,6			83,02			2,1		1,98			15,2			3,8			14,0		9,8			4,2			2,3
	6						8,5	7,2	1,26	1,31	2,7	1,1	59,3%	33,58	24,45	27,2%	2,6	3,7	1,08	0,853	21,0%	10,6	7,5	29,0%	3,8	2,7	1,1	13,7	13,0	10,2	9,8	-0,4	3,5	3,2	-0,3	2,9
	9						8,4	6,9	1,22	1,26	1,7	0,68	60,0%	36,00	28,25	21,5%	4,0	7,5	1,00	0,837	16,3%	15,5	14,5	6,5%	2,6	1,6	1,0	13,5	13,3	10,1	9,6	-0,5	3,4	3,7	0,3	3,0
	13						8,5	7,0	1,22	1,26	2,2	1,0	54,5%	32,27	24,34	24,6%	1,4	7,3	0,990	0,762	23,0%	14,4	12,4	13,9%	2,8	1,8	1,0	13,5	13,2	9,6	9,3	-0,3	3,9	3,9	0,0	2,5
	15						8,6	6,8	1,22	1,26	1,7	0,75	55,9%	28,90	21,62	25,2%	3,3	5,6	0,951	0,780	18,0%	11,0	8,6	21,9%	2,8	1,8	1,0	13,4	13,6	9,7	9,5	-0,2	3,7	4,1	0,4	2,6
III.2	1		R4			FeCl ₃	8,3		1,33		16,7			100			2,1		2,33			16,2			3,5			13,6		9,6			4,0			2,4
	6						8,2	7,0	1,35	1,38	3,4	1,7	50,0%	33,58	24,88	25,9%	2,4	3,0	1,08	0,773	28,4%	11,0	8,4	23,6%	3,6	2,6	1,0	13,8	13,4	10,4	9,5	-0,9	3,4	3,9	0,5	3,1
	9						8,2	6,7	1,31	1,35	2,2	1,2	45,5%	38,57	31,95	17,2%	2,5	3,9	1,06	0,848	20,0%	17,8	16,6	6,7%	2,5	1,5	1,0	13,5	13,5	10,3	9,6	-0,7	3,2	3,9	0,7	3,2
	13						8,4	6,9	1,31	1,34	3,8	0,96	74,7%	47,16	28,14	40,3%	3,7	3,1	1,03	0,724	29,9%	17,3	14,3	17,3%	2,5	1,5	1,0	13,5	13,4	10,1	9,4	-0,7	3,4	4,0	0,6	3,0
	15						8,4	6,8	1,30	1,35	3,0	0,73	75,7%	35,53	23,36	34,3%	2,7	8,3	0,997	0,669	32,9%	15,5	12,1	21,9%	2,4	1,4	1,0	13,6	13,6	9,9	9,2	-0,7	3,7	4,4	0,7	2,7
III.3	1			R4		FeCl ₃	7,9		1,36		9,8			41,94			2,4		1,33			10,1			2,6			12,8		8,7			4,1			2,1
	6						7,7	7,0	1,35	1,38	1,7	0,50	70,6%	25,64	12,82	50,0%	3,4	12,0	0,882	0,489	44,6%	10,5	7,3	30,5%	2,2	1,1	1,1	12,3	12,8	8,7	8,6	-0,1	3,6	4,2	0,6	2,4
	9						8,4	6,8	1,34	1,38	1,5	0,42	72,0%	21,41	11,84	44,7%	5,7	12,0	0,859	0,435	49,4%	7,5	4,0	46,7%	2,0	1,0	1,0	12,7	12,8	8,7	8,5	-0,2	4,0	4,3	0,3	2,2
	13						8,5	6,8	1,35	1,38	1,2	0,54	55,0%	20,43	10,97	46,3%	3,7	13,0	0,834	0,474	43,2%	6,7	3,7	44,8%	2,0	1,1	0,9	13,2	12,9	8,8	8,5	-0,3	4,4	4,4	0,0	2,0
	15						8,7	6,4	1,34	1,38	1,5	0,57	62,0%	20,97	9,78	53,4%	5,1	11,0	0,85	0,424	50,1%	6,9	3,3	52,2%	2,0	1,1	0,9	13,4	12,8	8,8	8,8	0,0	4,6	4,0	-0,6	1,9
III.4	1				R4	FeCl ₃	8,2		1,24		11,0			71,39			2,1		1,54			14,1			4,1			12,8		9,7			3,1			3,1
	6						8,2	7,0	1,25	1,30	3,8	1,5	60,5%	32,71	33,58	0,0%	3,6	6,1	0,974	0,795	18,4%	11,3	7,9	30,1%	3,9	2,9	1,0	12,9	12,9	9,8	9,8	0,0	3,1	3,1	0,0	3,2
	9						7,8	6,8	1,21	1,25	2,2	0,89	59,5%	32,60	26,19	19,7%	4,7	8,3	0,974	0,759	22,1%	23,3	14,5	37,8%	3,0	2,0	1,0	13,2	13,2	9,5	9,3	-0,2	3,7	3,9	0,2	2,6
	13						8,3	6,7	1,19	1,22	2,1	1,0	52,4%	34,01	28,58	16,0%	2,8	25,0	0,937	0,724	22,7%	28,7	15,1	47,4%	2,4	1,4	1,0	12,8	12,9	9,8	9,2	-0,6	3,0	3,7	0,7	3,3
	15						8,2	6,7	1,18	1,22	2,5	0,78	68,8%	29,23	20,43</																					

4. Badania wpływu równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego, w próbach pobieranych z Odry i Oław, na przebieg procesów biochemicznego rozkładu oraz dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji – **seria IV**

R1 – woda z Odry,

R2 – woda z Odry, roztwór CaCl_2 ,

R3 – woda z Odry, roztwór $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

R4 – woda z Oławy,

R5 – woda z Oławy, roztwór CaCl_2 ,

R6 – woda z Oławy, roztwór $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tab. 4.1. Badania wpływu równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego, w próbach pobieranych z Odry i Olawy, na przebieg procesów biochemicznego rozkładu oraz dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwościzykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji - seria IV

seria	tydzień	reaktor	koagulant	pH '0'	pH '1'	przewod '0'	przewod '1'	M '0'	M '1'	zmM	B '0'	B '1'	zmB	E4/E6 '0'	E4/E6 '1'	UV254 '0'	UV254 '1'	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0'	ChZT-KMnO ₄ '1'	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0'	Zas '1'	zmZas	Tw. og. '0'	Tw. og. '1'	Ca '0'	Ca '1'	zmCa	Mg '0'	Mg '1'	zmMg	Ca/Mg	
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	-
IV.1	I	R1	AlCl ₃	8,4	6,7	1,27	1,37	5,4	0,60	88,9%	33,36	11,19	66,4%	2,8	17,0	0,927	0,413	55,4%	7,5	3,9	48,0%	2,2	1,6	0,6	12,8	12,7	8,6	8,6	0,0	4,2	4,1	0,1	2,0	
IV.2	II			8,4	6,4	1,06	1,10	4,9	0,60	87,8%	29,01	12,39	57,3%	3,0	14,0	0,716	0,352	50,8%	7,2	3,1	56,9%	2,2	1,1	1,1	11,5	11,5	8,2	8,3	0,1	3,3	3,2	0,1	2,5	
IV.3	III			8,3	6,4	1,26	1,30	5,7	0,60	89,5%	33,03	16,41	50,3%	3,1	9,5	1,06	0,298	71,8%	7,1	3,2	54,9%	2,2	1,2	1,0	12,6	12,7	8,6	8,7	0,1	4,0	4,0	0,0	2,2	
IV.4	IV			8,4	6,6	1,44	1,54	5,1	0,60	88,2%	21,95	5,87	73,3%	2,4	4,5	0,808	0,343	57,5%	6,7	2,9	56,7%	2,5	1,4	1,1	14,2	14,3	9,6	9,8	0,2	4,6	4,5	0,1	2,1	
IV.5	V			8,4	6,5	1,51	1,56	5,0	0,38	92,4%	20,21	4,89	75,8%	2,3	4,0	0,766	0,323	57,8%	6,5	2,7	58,5%	2,5	1,5	1,0	14,8	14,8	10,0	10,1	0,1	4,8	4,7	0,1	2,1	
IV.6	VI			8,3	6,4	1,31	1,35	5,4	0,51	90,6%	20,65	4,89	76,3%	2,4	6,0	0,757	0,321	57,6%	6,0	2,9	51,7%	2,2	1,1	1,1	12,3	12,1	8,1	8,1	0,0	4,2	4,0	0,2	1,9	
IV.7	VII			8,3	6,1	0,656	0,694	10,5	0,39	96,3%	29,66	4,35	85,3%	2,2	2,3	0,917	0,237	74,2%	6,7	2,3	65,7%	1,8	0,8	1,0	8,1	8,2	5,9	5,9	0,0	2,2	2,3	-0,1	2,7	
IV.1	I	R2	AlCl ₃	8,5	6,8	1,36	1,41	5,8	0,59	89,8%	31,73	16,52	47,9%	2,8	19,0	0,871	0,405	53,5%	7,4	4,5	39,2%	2,2	1,6	0,6	15,1	15,1	11,2	11,2	0,0	3,9	3,9	0,0	2,9	
IV.2	II			8,4	6,4	1,16	1,20	4,7	0,46	90,2%	28,25	13,47	52,3%	3,3	15,0	0,686	0,348	49,3%	7,0	3,4	51,4%	2,1	1,1	1,0	14,0	14,1	10,7	10,6	-0,1	3,3	3,5	-0,2	3,2	
IV.3	III			8,3	6,5	1,36	1,40	5,3	0,56	89,4%	32,27	13,04	59,6%	3,0	7,5	0,822	0,342	58,4%	7,3	3,5	52,1%	2,3	1,2	1,1	15,2	15,2	11,2	11,2	0,0	4,0	4,0	0,0	2,8	
IV.4	IV			8,4	6,6	1,57	1,63	5,3	0,41	92,3%	22,71	5,54	75,6%	2,4	7,0	0,811	0,388	52,2%	6,5	3,7	43,1%	2,4	1,4	1,0	16,5	16,7	12,2	12,2	0,0	4,3	4,5	-0,2	2,8	
IV.5	V			8,4	6,6	1,61	1,65	4,5	0,31	93,1%	19,56	4,89	75,0%	2,5	4,0	0,729	0,343	52,9%	6,5	3,4	47,7%	2,6	1,6	1,0	17,2	17,2	12,4	12,4	0,0	4,8	4,8	0,0	2,6	
IV.6	VI			8,3	6,4	1,40	1,45	5,5	0,35	93,6%	19,78	5,00	74,7%	2,5	5,0	0,727	0,332	54,3%	6,2	3,2	48,4%	2,2	1,1	1,1	14,6	14,5	10,2	10,4	0,2	4,4	4,1	0,3	2,3	
IV.7	VII			8,3	6,1	0,752	0,790	6,5	0,38	94,2%	29,77	4,24	85,8%	2,2	3,5	0,920	0,252	72,6%	6,3	2,7	57,1%	1,8	0,8	1,0	10,5	10,6	8,2	8,2	0,0	2,3	2,4	-0,1	3,6	
IV.1	I	R3	AlCl ₃	8,4	6,7	1,38	1,42	5,1	0,50	90,2%	42,59	16,95	60,2%	2,9	10,5	0,860	0,426	50,5%	7,5	3,3	56,0%	2,2	1,4	0,8	15,8	15,7	8,6	8,6	0,0	7,2	7,1	0,1	1,2	
IV.2	II			8,4	6,4	1,06	1,21	4,2	0,30	92,9%	27,49	12,39	54,9%	3,3	14,0	0,714	0,383	46,4%	7,2	3,2	55,6%	2,1	1,1	1,0	14,5	14,5	8,1	8,0	-0,1	6,4	6,5	-0,1	1,3	
IV.3	III			8,3	6,4	1,36	1,40	5,1	0,37	92,7%	30,32	15,54	48,7%	3,0	6,7	0,808	0,326	59,7%	7,1	3,3	53,5%	2,2	1,2	1,0	15,2	15,3	8,6	8,6	0,0	6,6	6,7	-0,1	1,3	
IV.4	IV			8,4	6,6	1,59	1,63	4,7	0,39	91,7%	21,95	5,76	73,8%	2,3	8,0	0,775	0,345	55,5%	6,6	3,4	48,5%	2,4	1,4	1,0	17,2	17,1	9,6	9,6	0,0	7,6	7,5	0,1	1,3	
IV.5	V			8,4	6,6	1,62	1,66	4,4	0,33	92,5%	19,88	5,43	72,7%	2,4	5,0	0,770	0,316	59,0%	6,4	3,1	51,6%	2,4	1,5	0,9	17,2	17,4	9,9	9,8	-0,1	7,3	7,6	-0,3	1,4	
IV.6	VI			8,2	6,4	1,42	1,46	5,3	0,41	92,3%	20,21	4,56	77,4%	2,3	5,0	0,809	0,373	53,9%	6,0	2,7	55,0%	2,1	1,2	0,9	14,9	14,8	7,9	8,0	0,1	7,0	6,8	0,2	1,1	
IV.7	VII			8,2	6,1	0,772	0,810	7,0	0,43	93,9%	28,36	4,13	85,4%	2,4	3,0	0,922	0,258	72,0%	6,3	2,3	63,5%	1,8	0,8	1,0	10,9	11,1	5,8	5,8	0,0	5,1	5,3	-0,2	1,1	
IV.1	I	R1	FeCl ₃	8,4	6,6	1,27	1,31	5,4	1,1	79,6%	33,36	17,49	47,6%	2,8	22,0	0,927	0,412	55,6%	7,5	3,9	48,0%	2,2	1,3	0,9	12,8	12,8	8,6	8,6	0,0	4,2	4,2	0,0	2,0	
IV.2	II			8,4	6,5	1,06	1,10	4,9	1,1	78,6%	29,01	17,49	39,7%	3,0	23,0	0,716	0,433	39,5%	7,2	3,7	48,6%	2,2	1,2	1,0	11,5	11,6	8,2	8,1	-0,1	3,3	3,5	-0,2	2,5	
IV.3	III			8,3	6,5	1,26	1,30	5,7	0,80	86,0%	33,03	16,73	49,3%	3,1	6,0	1,06	0,386	63,4%	7,1	3,4	52,1%	2,2	1,3	0,9	12,6	12,8	8,6	8,6	0,0	4,0	4,2	-0,2	2,2	
IV.4	IV			8,4	6,6	1,44	1,53	5,1	1,1	78,4%	21,95	11,30	48,5%	2,4	5,7	0,808	0,427	47,2%	6,7	3,4	49,3%	2,5	1,4	1,1	14,2	14,4	9,6	9,8	0,2	4,6	4,6	0,0	2,1	
IV.5	V			8,4	6,6	1,51	1,55	5,0	0,95	81,0%	20,21	8,91	55,9%	2,3	5,5	0,766	0,379	50,5%	6,5	3,7	43,1%	2,5	1,6	0,9	14,8	14,7	10	9,9	-0,1	4,8	4,8	0,0	2,1	
IV.6	VI			8,3	6,4	1,31	1,35	5,4	0,90	83,3%	20,65	7,93	61,6%	2,4	4,5	0,757	0,370	51,1%	6,0	3,2	46,7%	2,2	1,2	1,0	12,3	12,4	8,1	8,1	0,0	4,2	4,3	-0,1	1,9	
IV.7	VII			8,3	6,2	0,656	0,693	7,0	0,32	95,4%	29,66	6,08	79,5%	2,2	4,0	0,917	0,262	71,4%	6,7	2,4	64,2%	1,8	0,8	1,0	8,1	8,2	5,9	5,8	-0,1	2,2	2,4	-0,2	2,7	
IV.1	I	R2	FeCl ₃	8,5	6,6	1,36	1,41	5,8	0,87	85,0%	31,73	14,34	54,8%	2,8	22,0	0,871	0,402	53,8%	7,4	3,9	47,3%	2,2	1,2	1,0	15,1	15,2	11,2	11,3	0,1	3,9	3,9	0,0	2,9	
IV.2	II			8,4	6,4	1,16	1,21	4,7	0,63	86,6%	28,25	13,37	52,7%	3,3	16,0	0,686	0,343	50,0%	7,0	4,0	42,9%	2,1	1,1	1,0	14,0	14,1	10,7	10,7	0,0	3,3	3,4	-0,1	3,2	
IV.3	III			8,3	6,6	1,36	1,40	5,3	0,89	83,2%	32,27	19,78	38,7%	3,0	8,7	0,822	0,343	58,3%	7,3	3,3	54,8%	2,3	1,2	1,1	15,2	15,3	11,2	11,4	0,2	4,0	3,9	0,1	2,8	
IV.4	IV			8,4	6,6	1,57	1,62	5,3	0,94	82,3%	22,71	10,00	56,0%	2,4	4,7	0,811	0,420	48,2%	6,5	3,7	43,1%	2,4	1,4	1,0	16,5	16,7	12,2	12,1	-0,1	4,3	4,6	-0,3	2,8	
IV.5	V			8,4	6,6	1,61	1,65	4,5	0,78	82,7%	19,56	8,48	56,7%	2,5	5,0	0,729	0,389	46,6%	6,5	3,4	47,7%	2,6	1,5	1,1	17,2	17,1	12,4	12,6	0,2	4,8	4,5	0,3	2,6	
IV.6	VI			8,3	6,4	1,40	1,45	5,5	0,73	86,7%	19,78	6,30	68,1%	2,5	6,0	0,727	0,405	44,3%	6,2	3,2	48,4%	2,2	1,2	1,0	14,6	14,6	10,2	10,4	0,2	4,4	4,2	0,2	2,3	
IV.7	VII			8,3	6,2	0,752	0,791	6,5	0,34	94,8%	29,77	5,32	82,1%	2,2	6,0	0,920	0,275	70,1%	6,3	2,3	63,5%	1,8	0,8	1,0	10,5	10,5	8,2	8,3	0,1	2,3	2,2	0,1	3,6	
IV.1	I	R3	FeCl ₃	8,4	6,5	1,38	1,42	5,1	0,67	86,9%	42,59	18,69	56,1%	2,9	21,0	0,860	0,425	50,6%	7,5	3,5	53,3%	2,2	1,2	1,0	15,8	15,7	8,6	8,7	0,1	7,2	7,0	0,2	1,2	
IV.2	II			8,4	6,4	1,06	1,21	4,2	0,52	87,6%	27,49	14,45	47,4%	3,3	18,0	0,714	0,332	53,5%	7,2	4,1	43,1%</													

Tab. 4.2. Badania wpływu równowagi wapniowo – magnezowej kompleksu humusowo – organicznego, w próbach pobieranych z Odry i Olawy, na przebieg procesów biochemicznego rozkładu oraz dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwości fizykochemiczne zanieczyszczeń oraz na wynik i chemizm koagulacji - seria IV

seria	tydzień	reaktor	koagulant	pH '0	pH '1	przewod '0	przewod '1	M '0	M '1	zmM	B '0	B '1	zmB	E4/E6 '0	E4/E6 '1	UV254 '0	UV254 '1	zmUV254	ChZT-KMnO ₄ '0	ChZT-KMnO ₄ '1	zmChZT-KMnO ₄	Zas '0	Zas '1	zmZas	Tw.og. '0	Tw.og. '1	Ca '0	Ca '1	zmCa	Mg '0	Mg '1	zmMg	Ca/Mg
				-	-	mS/cm	mS/cm	NTU	NTU	%	mgPt/dm ³	mgPt/dm ³	%	-	-	-	-	%	mgO ₂ /dm ³	mgO ₂ /dm ³	%	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw	"tw
IV.1	I	R4	AlCl ₃	8,5	6,8	0,554	0,641	2,3	0,3	85,2%	30,97	16,41	47,0%	3,9	6,5	0,829	0,431	48,0%	7,1	3,6	49,3%	3,2	2,1	1,1	14,0	13,8	10,8	10,8	0,0	3,2	3,0	0,2	3,4
				8,5	6,8	0,689	0,739	2,8	0,6	80,4%	34,12	19,12	43,9%	4,0	10,0	0,893	0,427	52,2%	7,5	4,7	37,3%	3,4	2,4	1,0	15,6	15,4	12,2	12,1	-0,1	3,4	3,3	0,1	3,6
				8,4	6,7	0,604	0,656	2,7	0,52	80,7%	20,54	6,30	69,3%	3,0	4,0	0,834	0,460	44,8%	6,7	4,4	34,3%	3,2	2,1	1,1	13,7	13,7	10,6	10,8	0,2	3,1	2,9	0,2	3,4
				8,4	6,5	0,428	0,480	1,5	0,32	78,7%	18,80	5,11	72,8%	4,7	6,0	0,770	0,317	58,8%	5,7	2,6	54,4%	2,4	1,4	1,0	9,7	9,6	7,6	7,6	0,0	2,1	2,0	0,1	3,6
				8,3	6,4	0,455	0,496	2,7	0,28	89,6%	29,99	7,61	74,6%	3,4	9,0	1,15	0,410	64,2%	6,2	2,8	54,8%	2,2	1,1	1,1	10,1	10,2	8,1	8,1	0,0	2,0	2,1	-0,1	4,1
				8,3	6,6	0,548	0,638	1,9	0,29	84,7%	26,40	8,15	69,1%	4,1	9,0	1,08	0,534	50,6%	7,2	3,9	45,8%	3,0	2,0	1,0	14,0	13,8	11,1	11,3	0,2	2,9	2,5	0,4	3,8
				8,5	6,7	0,709	0,757	1,8	0,37	79,4%	24,67	9,67	60,8%	4,1	8,0	0,966	0,488	49,5%	6,5	3,9	40,0%	3,6	2,5	1,1	17,1	17,1	13,5	13,3	-0,1	3,6	3,8	-0,2	3,7
				8,4	6,9	0,785	0,835	2,8	0,53	81,1%	32,71	19,78	39,5%	3,5	24,0	0,895	0,466	47,9%	7,7	4,4	42,9%	3,5	2,4	1,1	18,1	17,9	14,7	14,4	-0,3	3,4	3,5	-0,1	4,3
IV.2	II	R5	AlCl ₃	8,4	6,8	0,808	0,865	2,5	0,42	83,2%	20,43	6,08	70,2%	3,2	3,5	0,815	0,402	50,7%	6,7	3,8	43,3%	3,2	2,1	1,1	18,7	18,8	15,6	15,8	0,2	3,1	3,0	0,1	5,0
				8,4	6,5	0,539	0,583	1,6	0,22	86,1%	18,58	4,89	73,7%	5,5	4,0	0,759	0,334	56,0%	5,5	2,9	47,3%	2,4	1,5	0,9	12,3	12,2	10,2	10,1	-0,1	2,1	2,1	0,0	4,9
				8,3	6,4	0,554	0,596	2,6	0,30	88,5%	29,23	7,17	75,5%	3,4	7,0	1,10	0,443	59,5%	6,4	3,3	48,4%	2,2	1,2	1,0	12,5	12,4	10,5	10,6	0,1	2,0	1,8	0,2	5,3
				8,4	6,6	0,688	0,740	1,9	0,32	83,2%	27,27	8,48	68,9%	3,7	9,0	1,09	0,525	51,8%	7,5	4,0	46,7%	3,0	2,0	1,0	16,4	16,4	13,7	13,5	-0,2	2,7	2,9	-0,2	5,1
				8,5	6,8	0,799	0,850	1,8	0,37	79,4%	24,45	9,45	61,3%	4,3	8,0	0,987	0,48	51,4%	6,6	4,2	36,4%	3,6	2,5	1,1	19,1	19,1	15,8	15,7	-0,1	3,3	3,4	-0,1	4,8
				8,5	6,8	0,670	0,754	2,4	0,47	80,4%	22,06	16,08	27,1%	3,1	2,3	0,862	0,439	49,1%	7,1	3,8	46,5%	3,1	2,2	0,9	17,2	16,5	10,7	10,7	0,0	6,5	5,8	0,7	1,6
				8,5	6,9	0,794	0,847	2,8	0,80	71,4%	32,71	17,28	47,2%	3,4	10,5	0,904	0,466	48,5%	7,8	4,5	42,3%	3,4	2,4	1,0	18,4	18,4	12,2	12,2	0,0	6,2	6,2	0,0	2,0
				8,4	6,7	0,663	0,708	1,8	0,35	80,6%	20,43	5,76	71,8%	3,7	3,0	0,797	0,407	48,9%	7,0	3,3	52,9%	3,2	2,1	1,1	15,0	15,1	10,7	10,6	-0,1	4,3	4,5	-0,2	2,5
8,4	6,5	0,546	0,590	1,8	0,21	88,3%	19,23	4,78	75,1%	4,1	4,0	0,732	0,378	48,4%	5,1	3,0	41,2%	2,4	1,5	0,9	12,3	12,5	7,6	7,6	0,0	4,7	4,9	-0,2	1,6				
8,2	6,4	0,565	0,607	2,6	0,37	85,8%	28,69	7,39	74,2%	3,7	7,0	1,06	0,403	61,8%	6,7	3,2	52,2%	2,2	1,2	1,0	12,8	12,8	8,1	8,1	0,0	4,7	4,7	0,0	1,7				
8,3	6,6	0,707	0,753	2,0	0,33	83,5%	27,06	8,91	67,1%	4,0	9,0	1,16	0,552	52,4%	6,8	4,0	41,2%	3,1	2,0	1,1	17,0	16,9	11,3	11,0	-0,3	5,7	5,9	-0,2	2,0				
8,3	6,8	0,819	0,870	1,8	0,72	60,0%	24,34	10,00	58,9%	4,3	10,0	0,966	0,494	48,9%	6,7	4,3	35,8%	3,5	2,4	1,1	19,6	19,4	13,4	13,3	-0,1	6,2	6,1	0,1	2,2				
IV.3	III	R4	FeCl ₃	8,5	6,8	0,554	0,641	2,3	0,3	85,2%	30,97	16,41	47,0%	3,9	6,5	0,829	0,431	48,0%	7,1	3,6	49,3%	3,2	2,1	1,1	14,0	13,8	10,8	10,8	0,0	3,2	3,0	0,2	3,4
				8,5	6,8	0,689	0,739	2,8	0,6	80,4%	34,12	19,12	43,9%	4,0	10,0	0,893	0,427	52,2%	7,5	4,7	37,3%	3,4	2,4	1,0	15,6	15,4	12,2	12,1	-0,1	3,4	3,3	0,1	3,6
				8,4	6,7	0,604	0,656	2,7	0,52	80,7%	20,54	6,30	69,3%	3,0	4,0	0,834	0,460	44,8%	6,7	4,4	34,3%	3,2	2,1	1,1	13,7	13,7	10,6	10,8	0,2	3,1	2,9	0,2	3,4
				8,4	6,5	0,428	0,480	1,5	0,32	78,7%	18,80	5,11	72,8%	4,7	6,0	0,770	0,317	58,8%	5,7	2,6	54,4%	2,4	1,4	1,0	9,7	9,6	7,6	7,6	0,0	2,1	2,0	0,1	3,6
				8,3	6,4	0,455	0,496	2,7	0,28	89,6%	29,99	7,61	74,6%	3,4	9,0	1,15	0,410	64,2%	6,2	2,8	54,8%	2,2	1,1	1,1	10,1	10,2	8,1	8,1	0,0	2,0	2,1	-0,1	4,1
				8,3	6,6	0,548	0,638	1,9	0,29	84,7%	26,40	8,15	69,1%	4,1	9,0	1,08	0,534	50,6%	7,2	3,9	45,8%	3,0	2,0	1,0	14,0	13,8	11,1	11,3	0,2	2,9	2,5	0,4	3,8
				8,5	6,7	0,709	0,757	1,8	0,37	79,4%	24,67	9,67	60,8%	4,1	8,0	0,966	0,488	49,5%	6,5	3,9	40,0%	3,6	2,5	1,1	17,1	17,1	13,5	13,3	-0,1	3,6	3,8	-0,2	3,7
				8,4	6,9	0,785	0,835	2,8	0,53	81,1%	32,71	19,78	39,5%	3,5	24,0	0,895	0,466	47,9%	7,7	4,4	42,9%	3,5	2,4	1,1	18,1	17,9	14,7	14,4	-0,3	3,4	3,5	-0,1	4,3
IV.4	IV	R5	FeCl ₃	8,4	6,8	0,808	0,865	2,5	0,42	83,2%	20,43	6,08	70,2%	3,2	3,5	0,815	0,402	50,7%	6,7	3,8	43,3%	3,2	2,1	1,1	18,7	18,8	15,6	15,8	0,2	3,1	3,0	0,1	5,0
				8,4	6,5	0,539	0,583	1,6	0,22	86,1%	18,58	4,89	73,7%	5,5	4,0	0,759	0,334	56,0%	5,5	2,9	47,3%	2,4	1,5	0,9	12,3	12,2	10,2	10,1	-0,1	2,1	2,1	0,0	4,9
				8,3	6,4	0,554	0,596	2,6	0,30	88,5%	29,23	7,17	75,5%	3,4	7,0	1,10	0,443	59,5%	6,4	3,3	48,4%	2,2	1,2	1,0	12,5	12,4	10,5	10,6	0,1	2,0	1,8	0,2	5,3
				8,4	6,6	0,688	0,740	1,9	0,32	83,2%	27,27	8,48	68,9%	3,7	9,0	1,09	0,525	51,8%	7,5	4,0	46,7%	3,0	2,0	1,0	16,4	16,4	13,7	13,5	-0,2	2,7	2,9	-0,2	5,1
				8,5	6,8	0,799	0,850	1,8	0,37	79,4%	24,45	9,45	61,3%	4,3	8,0	0,987	0,48	51,4%	6,6	4,2	36,4%	3,6	2,5	1,1	19,1	19,1	15,8	15,7	-0,1	3,3	3,4	-0,1	4,8
				8,5	6,8	0,670	0,754	2,4	0,47	80,4%	22,06	16,08	27,1%	3,1	2,3	0,862	0,439	49,1%	7,1	3,8	46,5%	3,1	2,2	0,9	17,2	16,5	10,7	10,7	0,0	6,5	5,8	0,7	1,6
				8,5	6,9	0,794	0,847	2,8	0,80	71,4%	32,71	17,28	47,2%	3,4	10,5	0,904	0,466	48,5%	7,8	4,5	42,3%	3,4	2,4	1,0	18,4	18,4	12,2	12,2	0,0	6,2	6,2	0,0	2,0
				8,4	6,7	0,663	0,708	1,8	0,35	80,6%	20,43	5,76	71,8%	3,7	3,0	0,797	0,407	48,9%	7,0	3,3	52,9%	3,2	2,1	1,1	15,0	15,1	10,7	10,6	-0,1	4,3	4,5	-0,2	2,5
8,4	6,5	0,546	0,590	1,8	0,21	88,3%	19,23	4,78	75,1%	4,1	4,0	0,732	0,378	48,4%	5,1	3,0	41,2%	2,4	1,5	0,9	12,3	12,5	7,6	7,6	0,0	4,7	4,9	-0,2	1,6				
8,2	6,4	0,565	0,607	2,6	0,37	85,8%	28,69	7,39	74,2%	3,7	7,0	1,06	0,403	61,8%	6,7	3,2	52,2%	2,2	1,2	1,0	12,8	12,8	8,1	8,1	0,0	4,7	4,7	0,0	1,7				
8,3	6,6	0,707	0,753	2,0	0,33	83,5%	27,06	8,91	67,1%	4,0	9,0	1,16	0,552	52,4%	6,8	4,0	41,2%	3,1	2,0	1,1	17,0	16,9	11,3	11,0	-0,3	5,7	5,9	-0,2	2,0				
8,3	6,8	0,819	0,870	1,8	0,72	60,0%	24,34	10,00	58,9%	4,3	10,0	0,966	0,494	48,9%	6,7	4,3	35,8%	3,5	2,4	1,1	19,6	19,4	13,4	13,3	-0,1	6,2	6,1	0,1	2,2				