

dr Renata Świdorska-Dąbrowska\*  
mgr inż. Paweł Rażny

# Odkwaszanie wody na złożu filtracyjnym

## *Deacidification of water on the filter bed*

**W**oda wodociągowa oraz do celów przemysłowych powinna być stabilna i nie powodować wytrącania się osadów, które obrastając przewody, zmniejszają ich średnicę i tym samym zwiększają opory hydrauliczne, a także przyczyniają się do spadku ciśnienia w sieci. W wodzie nie powinien też występować dwutlenek węgla, który nadaje jej właściwości agresywne i korozyjne, a także odpowiada za korozję metali oraz niszczenie betonu. W USA w 1998 r. straty z powodu korozji oszacowano na 279 mld USD, co stanowiło 6% produktu narodowego [1]. Agresywny dwutlenek węgla usuwa się z wody metodami fizycznymi oraz chemicznymi, które w przypadku uzdatniania wód podziemnych i infiltracyjnych stanowią uzupełnienie metod fizycznych, a w układach oczyszczania wód powierzchniowych są zazwyczaj jedynym sposobem wiązania dwutlenku węgla [2]. Chemiczne odkwaszanie wody można prowadzić na złożach odkwaszających, których eksploatacja jest prosta i pozwala na uzyskanie dużej efektywności procesu.

Na polskim rynku dostępnych jest wiele mas odkwaszających, importowanych z USA, Włoch czy Niemiec lub produkowanych w kraju, wytwarzanych z dolomitu, minerału składającego się z węglanu wapnia i magnezu ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Podczas procesu odkwaszania, w wyniku reakcji złoża z agresywnym  $\text{CO}_2$ , następuje jego powolne rozpuszczanie do wodorowęglanów wapnia i magnezu, dlatego też wzrasta twardość wody, jej zasadowość oraz odczyn. Efektywność działania, wytwarzanych z dolomitu mas odkwaszających, zależy od zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodzie, a także czasu kontaktu masy z wodą. Masy te nie mogą być stosowane do wód twardych, ze względu na możliwość wytrącania się na ich powierzchni węglanów wapnia, a tym samym utratę przez nie zdolności odkwaszających. Ma to również miejsce wtedy, gdy dopuszczają

my do długotrwałych przerw w pracy złoża. Natomiast w sytuacji, gdy odkwaszana woda charakteryzuje się bardzo małą zasadowością ( $< 50 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ ) oraz dużą zawartością agresywnego  $\text{CO}_2$ , dochodzi zwykle do kruszenia oraz zeszlamiwania się złoża. Powodem tego jest szybkie ługowanie się tlenku magnezu ze złoża oraz wypłukiwanie trudniej rozpuszczalnego węglanu wapnia w formie szlamu [3–7]. Do produkcji mas odkwaszających stosowany jest również magnezyt ( $\text{MgCO}_3$ ), który poddawany jest prażeniu do magnezji, czyli tlenku magnezu ( $\text{MgO}$ ). Tlenek ten jest topiony bądź prasowany w celu otrzymania

peletów, które są następnie rozdrabniane i frakcjonowane. Substancja jest trudno rozpuszczalna w wodzie, powoduje miejscowe jej odkwaszenie i wzrost pH wody nawet do wartości 12. W tych warunkach następuje wytrącanie się  $\text{CaCO}_3$  z wody [7].

Obok przywracania wodzie równowagi węglanowo-wapniowej, masy odkwaszające usuwają również z wody żelazo, mangan, fosforany (V) oraz azot amonowy w procesie adsorpcji i nityfikacji [8]. Obecne na rynku złoża różnią się składem chemicznym, gęstością nasypową, uziarnieniem, optymalną prędkością filtracji i płukania, zdolnością wiązania agresywnego  $\text{CO}_2$ , a także przyrostem twardości ogólnej czy ubytkiem złoża. Parametry te brane są pod uwagę zarówno na etapie projektowania złoża odkwaszającego, jak i jego eksploatacji. Pomocna jest również znajomość chemizmu reakcji odkwaszania i wpływu poszczególnych czynników na jego efektywność.

W artykule zaprezentowano badania wpływu rodzaju odkwaszanej wody, uziarnienia złoża Akdolit C, czasu jego kontaktu z wodą oraz charakteru pracy złoża na stopień usunięcia agresywnego dwutlenku węgla.

### Metodyka badań

W badaniach procesu odkwaszania stosowano dwa rodzaje wody, uzyskane w wyniku dodania do wody wodociągowej (wodoociągi Koszalin) odpowiedniej objętości wody gazowanej. Charakterystykę jakościową wody I i II przedstawiono w tabeli. Proces prowadzono w warunkach dynamicznych na złożu Akdolit C (producent Lhoist Polska), zawierającym średnio 93,5%  $\text{CaCO}_3$ , 3,8%  $\text{MgCO}_3$  oraz 2,1% innych domieszek, m.in.  $\text{SiO}_2$ . Złoże wysokości 70 cm umieszczono na warstwie podtrzymującej w szklanej ko-

Parametry fizykochemiczne wody do procesu odkwaszania

| Rodzaj oznaczenia                              | Woda I          |                        | Woda II         |                        |
|--|-----------------|------------------------|-----------------|------------------------|
|  | wartość średnia | odchylenie standardowe | wartość średnia | odchylenie standardowe |
| pH   | 5,73            | 0,0093                 | 6,05            | 0,0053                 |
| Mętność [NTU]                                  | 0,6             | 0,0477                 | 0,8             | 0,0534                 |
| Zasadowość M [mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ]    | 160,1           | 4,6687                 | 155,1           | 2,6721                 |
| $\text{CO}_2$ wolny [mg/L]                     | 220,6           | 2,0536                 | 108,9           | 1,1759                 |
| $\text{CO}_2$ agresywny [mg/L]                 | 102,0           | 2,1080                 | 58,6            | 0,0534                 |
| Twardość ogólna [mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ] | 180             | 2,8490                 | 163             | 1,0690                 |
| Wapń [mg/L]                                    | 51,9            | 0,7483                 | 34,1            | 0,4286                 |
| Magnez [mg/L]                                  | 128,4           | 2,1069                 | 128,9           | 1,4977                 |

lumnie o  $\varnothing 30 \text{ mm}$ . Wodę doprowadzano do kolumny współprądowo za pomocą pompy perystaltycznej. Próbkę filtratu o objętości 0,5 L zbierano w butelkach z korkiem i oznaczano w nich podstawowe parametry fizykochemiczne, zgodnie z obowiązującymi normami PN. Zbadano wpływ składu wody (woda I i II), wielkości uziarnienia (1–2 mm i 2–3,15 mm) oraz czasu kontaktu (0,5 min; 2 min; 3 min i 5 min) na efektywność usuwania  $\text{CO}_2$  agresywnego oraz jakość otrzymanego filtratu. Oceniono również wpływ charakteru pracy złoża. W tym celu dodatkowo zbadano jakość filtratu po zatrzymaniu pracy złoża przez okres 1, 2 lub 3 dób – praca okresowa.

### Analiza wyników badań

Badania wykazały istotny wpływ składu wody uzdatnianej na efektywność usuwania  $\text{CO}_2$  na złożu Akdolit C o granulacji 2–3,15 mm przy czasie kontaktu 2 min, co

\* Politechnika Koszalińska, Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji, Zakład Technologii Wody i Ścieków

odpowiada prędkości filtracji  $v_f = 7$  m/h (rysunek 1). Stwierdzono, że dla pierwszych próbek filtratu skład wody surowej tylko nieznacznie wpływał na stężenie agresywnego dwutlenku węgla pozostającego po procesie odkwaszania. Pomimo dużej różnicy (ok. 40 mg/L) początkowego stężenia agresywnego  $\text{CO}_2$  w wodzie I i II, po przefiltrowaniu 2 L wody (próbka 4) w obu przypadkach uzyskano zbliżoną wartość ok. 45 mg  $\text{CO}_2/\text{L}$  (rysunek 1a). Może to wynikać z większej szybkości reakcji złoża z dwutlenkiem węgla w przypadku wody I, w efekcie której mogło zachodzić odrywanie się małych cząstek od ziaren masy, powodujące wzrost mętności wody I. W przypadku dwóch pierwszych litrów filtratu ( $n \leq 4$ ) uzyskano duże różnice w mętności wody (rysunek 1b). Obecność w wodzie cząstek zawieszonych i koloidalnych zwiększa czynną powierzchnię złoża, a tym samym efektywność procesu. W przypadku kolejnych próbek filtratu ( $n \geq 5$ ) różnica mętności obu rodzajów wód jest już nieistotna. Jednocześnie zaobserwowano wzrost wartości pozostałych mierzonych parametrów wody, takich jak: zasadowość ogólna; twardość ogólna; wapń i magnez, który jest efektem powolnego rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{MgO}$  pod wpływem dwutlenku węgla. Do wody przechodzą rozpuszczalne wodorowęglany wapnia i magnezu, podwyższając jej zasadowość ogólną i twardość ogólną, a także zawartość jonów Ca i Mg.

W przypadku wody I przyrost jonów wapnia na miligram usuniętego agresywnego dwutlenku węgla wynosi 0,67 mg, natomiast w wodzie II 1,25 mg (rysunek 1c). Po-

nadto na podstawie zmian stężenia  $\text{CO}_2$  wolnego i zasadowości wody można zauważyć, że w obu przypadkach woda, wraz z wydłużeniem czasu filtracji, zmierza do stanu równowagi węglanowo-wapniowej.

Przy zbyt długim czasie kontaktu (i małej prędkości filtracji) może nastąpić przealkalizowanie wody. W efekcie pH wody wzrasta powyżej wartości 8,3, pojawiają się węglany, które jako nierozpuszczalny  $\text{CaCO}_3$  mogą powodować kolmatację złoża (w szczególności dolomitowego). Stąd bardzo ważne jest określenie optymalnego czasu kontaktu wody ze złożem, zależącego nie tylko od składu uzdatnianej wody, ale również od rodzaju i wysokości złoża. Wyniki badań wpływu czasu kontaktu złoża Akdolit C o granulacji 1–2 mm na efektywność procesu odkwaszania wody przedstawiono na rysunku 2. Czas kontaktu złoża z uzdatnianą wodą zmieniał się od 0,5 min do 5 min, co odpowiadało zmianie prędkości filtracji od 20 m/h do 2 m/h.

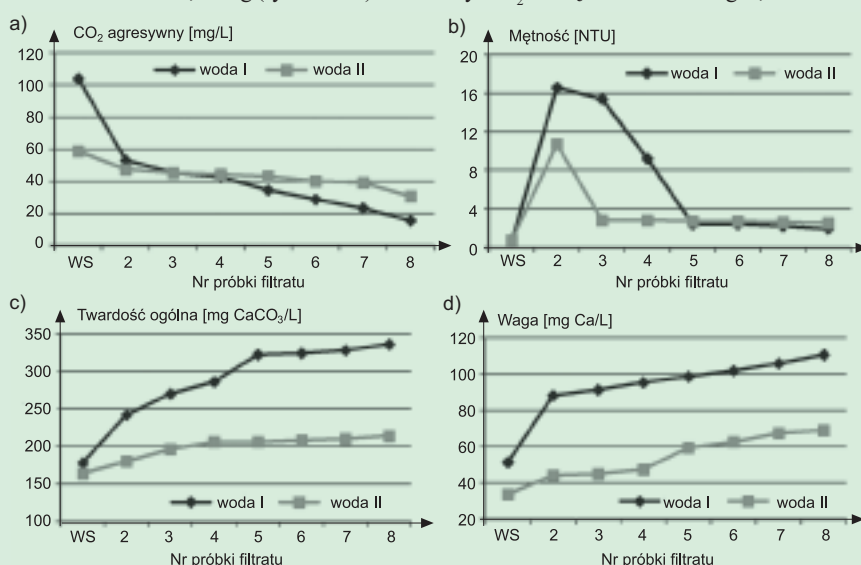
Analizując wpływ czasu kontaktu na zmiany odczynu wody (rysunek 2a) stwierdzono, że im dłuższy czas kontaktu, tym wyższe pH filtratu. Najniższą wartość pH po procesie odkwaszania uzyskano przy najkrótszym 0,5-min czasie kontaktu ( $v_f = 20$  m/h) i wynosiła ona 6,15. Woda nadal charakteryzowała się odczynem lekko kwaśnym. Tak krótki czas kontaktu nie gwarantował osiągnięcia stanu równowagi wapniowo-węglanowej, o czym świadczą pomiary stężenia agresywnego  $\text{CO}_2$  po filtracji przez złożo (rysunek 2b). W ostatniej próbce filtratu ( $n = 8$ ) nadal w wodzie obecny był agresywny  $\text{CO}_2$  w stężeniu ok. 20 mg/L, co stano-

wi 1/5 część wartości początkowej. Jednocześnie zaobserwowano, przy tym czasie kontaktu, znaczny wzrost mętności wody, wynikający z wypłukiwania drobnych cząstek złoża przez silny strumień wody. Najwyższą wartość zanotowano w przypadku pierwszych próbek filtratu (ponad 12 NTU), natomiast następnych mętność stopniowo się zmniejszała, osiągając wartość 8,7 NTU po przepuszczeniu 4 L wody ( $n = 8$ ) – rysunek 2c. Przy dłuższym czasie kontaktu mętność wody była zbliżona we wszystkich próbkach i wynosiła 0,5–1 NTU, a więc była porównywalna z wodą surową.

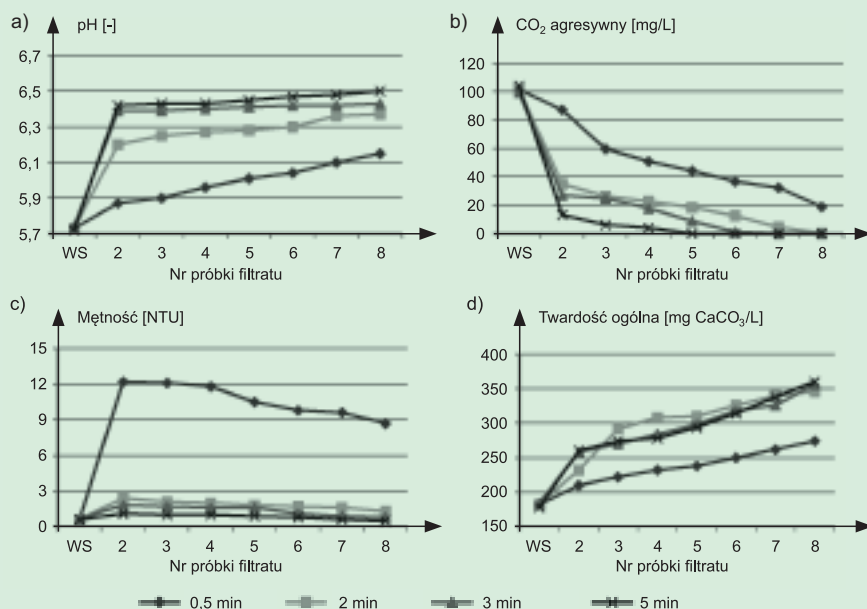
W przypadku pozostałych parametrów wody również uzyskano podobne zależności. Zawartość  $\text{CO}_2$  agresywnego (rysunek 2b), twardości ogólnej (rysunek 2d), wapnia i magnezu w próbkach wody przy najkrótszym czasie kontaktu  $t_k = 5$  min znacznie odbiegała od wartości uzyskanych przy dłuższym czasie kontaktu. Można zatem stwierdzić, że optymalnym czasem kontaktu dla tego złoża jest  $t_k = 2$  min ( $v_f = 5$  m/h). Gwarantuje on zarówno wysoką efektywność procesu, mierzoną usunięciem  $\text{CO}_2$  agresywnego, jak i dużą wydajność procesu.

Utrzymanie stałej prędkości filtracji podczas procesu odkwaszania może być jednak kłopotliwe, ze względu na stopniowe zmniejszanie się wielkości ziaren masy, co skutkuje wzrostem oporu hydraulicznego. Jednocześnie następuje zwiększenie powierzchni kontaktu ziaren masy z agresywną wodą i można się spodziewać wzrostu efektywności usunięcia  $\text{CO}_2$  wraz ze zmniejszeniem granulacji ziaren. Potwierdziły to wyniki badań dwóch frakcji masy odkwaszającej: 1–2 mm i 2–3,15 mm, przedstawione na rysunku 3a.

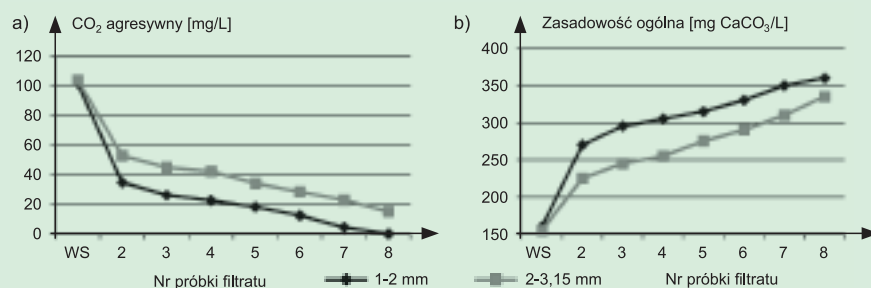
Wraz ze wzrostem wielkości ziaren złoża zaobserwowano pogorszenie się efektywności procesu odkwaszania. Stężenie agresywnego  $\text{CO}_2$  po filtracji 4 L wody ( $n = 8$ ) wynosi ok. 15 mg/L dla większej frakcji (2–3,15 mm), podczas gdy dla mniejszej (1–2 mm) praktycznie usunięto w tych warunkach cały agresywny dwutlenek węgla. Pozostałe parametry wody również wykazują ścisłą zależność od wielkości frakcji złoża. Wynika to z większej powierzchni aktywnej w przypadku mniejszych ziaren i tym samym intensywniejszej reakcji z  $\text{CO}_2$ , w wyniku której następuje wzrost stężenia wodorowęglanów wapnia i magnezu w wodzie (rysunek 3b). Dla przyjętych warunków badań korzystniejszą granulacją, gwarantującą skuteczniejsze usunięcie agresywnego dwutlenku węgla, jest Akdolit C o frakcji 1–2 mm. Przy doborze optymalnego uziarnienia złoża odkwaszającego należy jednak brać pod uwagę również wzrost oporu hydraulicz-



Rys. 1. Zmiany parametrów wody po procesie odkwaszania na złożu Akdolit C (2–3, 15 mm) przy czasie kontaktu 2 min: a) agresywnego dwutlenku węgla; b) mętności; c) twardości ogólnej; d) wapnia. WS – woda surowa; objętość próbki filtratu 0,5 L



Rys. 2. Zmiany parametrów wody I po procesie odkwaszania na złożu Akdolit C (1–2 mm) przy różnym czasie kontaktu: a) pH; b) agresywnego dwutlenku węgla; c) mętności; d) twardości ogólnej. WS – woda surowa; objętość próbki filtratu 0,5 L



Rys. 3. Zmiany parametrów wody I po procesie odkwaszania na złożu Akdolit C o różnej granulacji (1-2; 2-3,15 mm) przy czasie kontaktu 2 min: a) agresywnego dwutlenku węgla; b) zasadowości ogólnej. WS – woda surowa; objętość próbki filtratu 0,5 L

nego wraz ze zmniejszaniem się granulacji złoża, a także spadek wytrzymałości mechanicznej złoża. Wówczas przy zbyt małym uziarnieniu złoża, pomimo skutecznego odkwaszania, mętność wody może być na tyle wysoka, że będzie wykluczać złożę z eksploatacji. Przy projektowaniu filtrów z masą odkwaszającą istotne jest również podanie charakteru pracy filtra (ciągła lub okresowa). Na podstawie wyników badań przeprowadzonych na złożu Akdolit C o granulacji 2–3,15 mm przy czasie kontaktu  $t_k = 3$  min stwierdzono, że badane złożę nie nadaje się do pracy okresowej. Widoczne jest to w przypadku mętności wody. W pierwszych próbkach filtratu następuje wyraźne wypłukiwanie złoża, tym większe, im dłuższy czas przestoju.

## Podsumowanie

Badania procesu odkwaszania wody z zastosowaniem masy Akdolit C wykazały istotny wpływ zarówno granulacji masy odkwaszającej, jak i warunków prowadzenia proce-

su odkwaszania, takich jak przyjęty czas kontaktu ze złożem, ciągłość jego pracy czy też skład chemiczny uzdatnianej wody, na efektywność usuwania agresywnego CO<sub>2</sub> oraz charakterystykę jakości filtratu.

Analiza mętności wody po procesie odkwaszania wykazała, że pierwsze próbki filtratu wykazują znaczny wzrost tego parametru w odniesieniu do wody surowej. Jest to spowodowane wymywaniem drobnych cząstek (szlamu) ze złoża i następuje szczególnie po trzech dniach przerwy w pracy złoża. Można zatem stwierdzić, że w przypadku tego złoża zalecana jest praca ciągła. Natomiast przy pracy okresowej konieczne jest odrzucenie pierwszego filtratu, o objętości stanowiącej 5 objętości złoża.

Na podstawie wyników usuwalności agresywnego CO<sub>2</sub> stwierdzono, że optymalnym czasem kontaktu złoża z wodą są 2 min. Wynika to nie tylko z jakości filtratu, ale i ekonomiki procesu. W dobie kryzysu gospodarczego jest to bardzo istotny argument, o ile nie najważniejszy.

## Streszczenie

Wody agresywne powodują korozję metali i niszczenie wielu materiałów budowlanych, przyczyniając się do powstania strat korozyjnych rzędu 6% PKB. Jedną z metod usuwania agresywnego dwutlenku węgla jest filtracja wody na złożu odkwaszającym. W artykule przedstawiono wyniki badań procesu odkwaszania na złożu Akdolit C. Przeanalizowano wpływ rodzaju odkwaszanej wody, uziarnienia złoża i czasu jego kontaktu z wodą oraz charakteru pracy na stopień usunięcia agresywnego dwutlenku węgla oraz jakość otrzymanego filtratu. Wykazano, że optymalny czas kontaktu dla złoża Akdolit C wynosi 2 min, a złożę powinno pracować w sposób ciągły.  
**Słowa kluczowe:** agresywny dwutlenek węgla, odkwaszanie wody, złożę odkwaszające.

## Abstract

Aggressive waters cause corrosion of metals and destruction of many building materials, contributing to a corrosion loss of 6% of GDP. One of the methods for removal aggressive carbon dioxide is water filtration on deacidifying beds. This paper presents the results of the process of deacidification on Akdolit C bed. The influence of the type of deacidified water, bed granulation and contact time with water as well as working character on the degree of removal of aggressive carbon dioxide and the quality of the resulting filtrate were analysed. It has been shown that the optimum contact time for Akdolit C bed is 2 minutes and the bed should be operated continuously.

## Literatura

- [1] Baszkiewicz J., Kamiński M.: Korozja materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.
- [2] Kowal A. L., Świdorska-Bróz M.: Oczyszczanie wody, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- [3] Kowalski T., Oczyszczanie wód kwaśnych i miękkich na złożach dolomitowych, GWiTs, nr 8, 1992, s. 197–199.
- [4] Kowalski T., Pichiewicz A.: Wiązanie dwutlenku węgla w złożu dolomitu częściowo zdekarbonizowanego, Ochrona Środowiska, nr 2, 2005, s. 19–24.
- [5] Kowalski T.: Zastosowanie dolomitów do uzdatniania wód, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
- [6] Łomotowski J.: Oczyszczanie wody w warunkach lokalnych, Wodociągi i Kanalizacja, nr 2, 2010, s. 33–34.
- [7] Wiśniewska N.: Uzdatnianie wody przy użyciu złożów dolomitowych i węglanowych, Ekologia, nr 4, 2005, s. 14–19.
- [8] Biedroń I., Świdorska-Bróz M., Traczewska T.M., Trusz-Zdybek A., Wolska M.: Wpływ rodzaju materiału filtracyjnego na zmiany wartości wybranych wskaźników jakości wody podziemnej, Rocznik Ochrona Środowiska, tom 15, 2013, s. 845–862.