

Jolanta Gumińska

Zastosowanie pomiaru liczby cząstek do analizy mechanizmu i skuteczności procesu koagulacji zanieczyszczeń wody

Proces koagulacji zanieczyszczeń wody odbywa się zazwyczaj w oparciu o dwa mechanizmy – neutralizację ładunku zanieczyszczeń koloidalnych przez produkty hydrolizy koagulantu oraz wychwytywanie (sorpcję) zanieczyszczeń przez formy strącone (tzw. koagulacja wymiatająca) [1–4]. Przyjmuje się, że przy udziale koagulantów hydrolizujących proces koagulacji zachodzi zgodnie z drugim mechanizmem, natomiast w przypadku chlorku poliglinu większą rolę odgrywają polimerowe formy glinu [5]. Jednak to, jaki mechanizm koagulacji dominuje w praktyce, zależy m.in. od rodzaju koagulantu, jego dawki oraz składu oczyszczanej wody.

Spolimeryzowane koagulanty są często bardziej skuteczne niż koagulanty hydrolizujące, szczególnie w oczyszczaniu wód w warunkach niskich temperatur i w szerokim zakresie pH. Większa skuteczność koagulantów wstępnie zhydrolizowanych (np. chlorku poliglinu – PACl) wynika z charakterystyki tych reagentów – zawierają one znaczne ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy, w tym polimer Al_{13} , który jest uważany za najbardziej istotny spośród wszystkich form glinu w tym procesie. Produkty wstępnej hydrolizy są stabilne, co umożliwia neutralizację ładunku zanieczyszczeń organicznych, zanim glin ulegnie strąceniu. Transformacjom ulegają natomiast formy monomerowe, co ma szczególne znaczenie w przypadku koagulantów o małym stopniu spolimeryzowania [6]. Po wprowadzeniu koagulantu do wody formy te ulegają szybkiej przemianie do form polimerowych, a następnie do form strąconych. Ponieważ największa zawartość form polimerowych występuje przy pH około 6,0, dlatego w tych warunkach osiągana jest największa skuteczność usuwania związków organicznych z wody. Wraz ze wzrostem pH maleje zawartość form polimerowych, obniżając skuteczność oczyszczania wody. W kwasowym zakresie pH, w przypadku koagulantów niskopolimeryzowanych, większość form polimerowych jest produkowana in situ, przy czym formy te zdecydowanie różnią się od form zawartych pierwotnie w koagulancie. W zasadowym zakresie pH, ze względu na dużą zawartość form polimerowych, skutecznie można zmniejszyć absorbancję w nadfiolecie ($\lambda=254\text{ nm}$) i mętność wody stosując koagulanty o dużym stopniu polimeryzacji.

W przypadku koagulantów hydrolizujących glin ulega szybkiej transformacji. Praktycznie natychmiast po wprowadzeniu koagulantu do wody następuje hydroliza

kationów glinu i strącanie wodorotlenków. Badania opisane m.in. w pracy [7] wskazują jednak, że również w przypadku tego typu koagulantów mechanizm koagulacji może polegać w pewnych warunkach na neutralizacji ładunku. Stwierdzono, że w kwasowym zakresie pH udział monomerowych form glinu zmniejsza się gwałtownie wraz ze wzrostem pH i osiąga minimum przy pH obojętnym. Dalszy wzrost pH powoduje ponowne zwiększenie ilości tych form, czemu towarzyszy zmiana udziału form polimerowych. W zakresie pH kwasowego wraz ze zmniejszeniem ilości monomerów wzrasta udział frakcji polimerowych, osiągając maksimum przy pH obojętnym. Wzrostowi ilości form monomerowych w wyższym zakresie pH towarzyszy spadek ilości form polimerowych. Zmiany zawartości form strąconych są podobne do form polimerowych, choć skala tych zmian jest mniejsza.

O skuteczności koagulantów decyduje nie tylko specyfikacja glinu, ale również wskaźniki jakości oczyszczanej wody, a głównie jej zasadowość i pH [6]. W przypadku wód o wysokiej zasadowości i pH większość produktów hydrolizy powstających podczas koagulacji koagulantami hydrolizującymi ma postać strąconych wodorotlenków glinu, które są bardzo skuteczne w usuwaniu cząstek stałych, natomiast mniej skuteczne w usuwaniu związków organicznych. W takich warunkach okazują się bardziej skuteczne koagulanty wstępnie zhydrolizowane. W przypadku wód o średniej zasadowości i obojętnym pH wprowadzenie małych dawek $AlCl_3$ tylko w niewielkim stopniu wpływa na zmniejszenie pH. Oznacza to, że pH wody może mieć wartość powyżej 7, czyli koagulacja nie będzie już tak skuteczna. Stosując takie same dawki PACl ze względu na obecność form polimerowych proces będzie bardziej skuteczny. Wraz ze wzrostem dawki $AlCl_3$ pH wody znacząco maleje, czyli większość produktów hydrolizy występuje w formie polimerowej. Te formy wytwarzane in situ mogą skuteczniej usuwać zanieczyszczenia niż PACl. W przypadku wody o małej zasadowości wprowadzenie $AlCl_3$ powoduje gwałtowny spadek pH, co oznacza, że większość produktów hydrolizy to polimery glinu [6]. Przy $pH < 5,0$ większość produktów hydrolizy ma postać monomerów. W tych warunkach skuteczność usuwania zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i tych powodujących mętność wody, ulega pogorszeniu. Do oczyszczania wody o małej zasadowości zaleca się stosowanie PACl o wysokim stosunku $[OH^-]/[Al^{3+}]$, gdyż pozwala on na utrzymanie pożądanego pH koagulacji bez konieczności stosowania alkaliów.

Wyniki badań pokazują, że PACl jest skuteczniejszy od $AlCl_3$, szczególnie podczas koagulacji zanieczyszczeń

wód o małej i dużej zasadowości. Jednakże warunkiem uzyskania satysfakcjonującej skuteczności oczyszczania jest zastosowanie reagentów o odpowiedniej zasadowości, która powinna być dostosowana do jakości oczyszczanej wody.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad przebiegiem pierwszej fazy flokulacji z zastosowaniem wybranych koagulantów wstępnie zhydrolizowanych o różnym stopniu polimeryzacji, w oparciu o pomiar liczby cząstek.

Zakres i metodyka badań

Badania przeprowadzono na roztworach modelowych przygotowanych na bazie wody wodociągowej. Przetestowano trzy koagulanty wstępnie zhydrolizowane – PAC11, PAC12 i PAC13, których podstawową charakterystykę przedstawiono w tabeli 1, natomiast specyfikację glinu w tych reagentach zawiera tabela 2.

Tabela 1. Charakterystyka koagulantów wstępnie zhydrolizowanych
Table 1. Characteristics of pre-hydrolyzed coagulants

Parametr	PAC11	PAC12	PAC13
pH	3,94	4,21	3,5
Al, % wag.	9,32	11,46	12,5
Zasadowość, %	85,69	77,81	85,0

Tabela 2. Stopień polimeryzacji koagulantów wg ferronometrii zmodyfikowanej [8–13]
Table 2. Degree of polymerization of coagulants according to modified ferronometry [8–13]

Forma glinu	Zawartość formy glinu w koagulancie, %		
	PAC11	PAC12	PAC13
Al ₁	12,6	2,3	40,8
Al ₂	36,7	10,2	59,2
Al ₃	50,6	87,5	0

Al₁ – formy monomerowe, których obecność w roztworze określona jest w pierwszych 60÷70 s reakcji; ich odpowiednikiem w klasycznej interpretacji wyników ferronometrii są formy monomerowe oznaczone jako Al_a

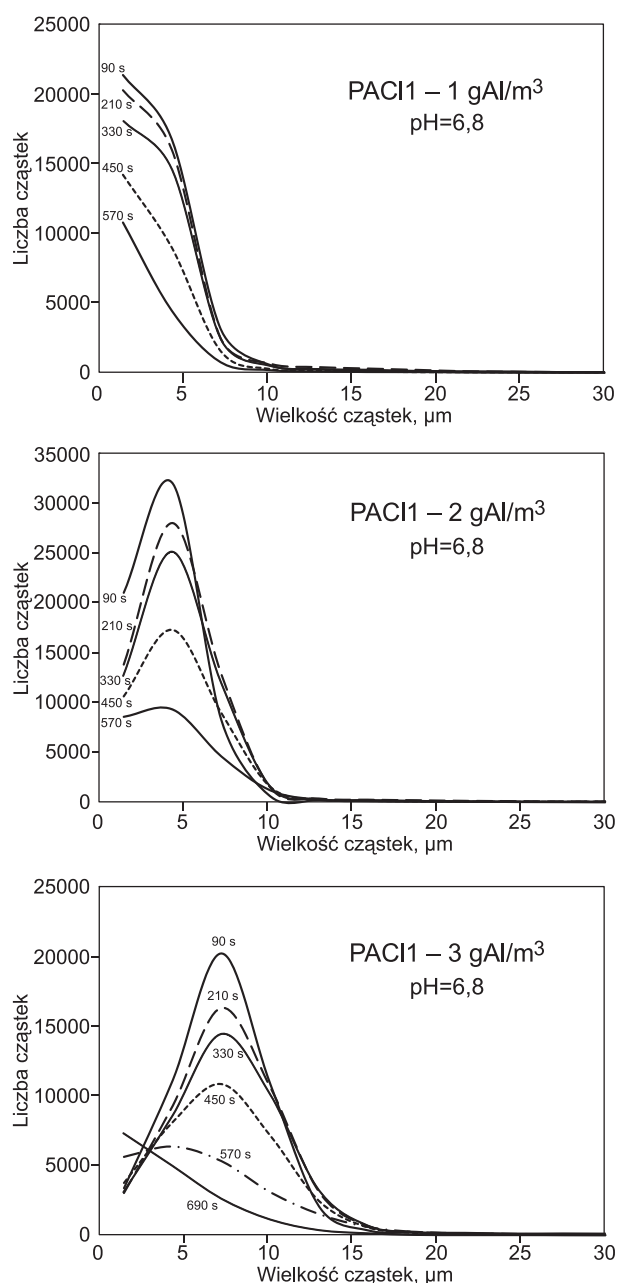
Al₂ – formy niskopolimeryzowane, głównie w postaci dimerów i prawdopodobnie trimerów; ich odpowiednikiem w klasycznej ferronometrii są formy oznaczone jako Al_{b1} (formy szybko reagujące z ferromem)

Al₃ – formy średnio- i wysokopolimeryzowane, występujące w postaci tridekamerów oraz oligomerów glinu; w klasycznej ferronometrii odpowiadają formom glinu oznaczonym jako Al_{b2} (formy wolno reagujące z ferromem) oraz Al_c (glin występuje w postaci strąconej lub związków o charakterze koloidalnym), w przypadku gdy reakcja nie zakończyła się przed czasem 2 h

Badania przeprowadzono w dwóch seriach różniących się pH wody (seria 1 – pH=6,8, seria 2 – pH=7,9). Woda modelowa zastosowana w badaniach charakteryzowała się dużą zasadowością. Dawki koagulantu wynosiły 1 gAl/m³, 2 gAl/m³ i 3 gAl/m³. Po wprowadzeniu koagulantu do wody (szybkie mieszanie 270 obr./min przez 10 s), w trakcie flokulacji dokonano pomiaru liczby cząstek w zakresie 0,5÷30 μm (przez maks. 690 s) za pomocą analizatora IPS LCW firmy Kamika Instruments.

Dyskusja wyników

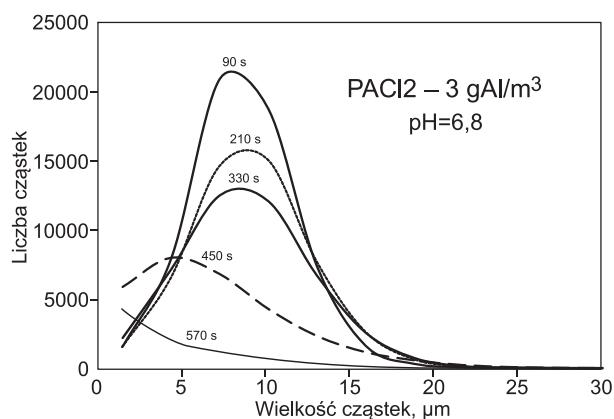
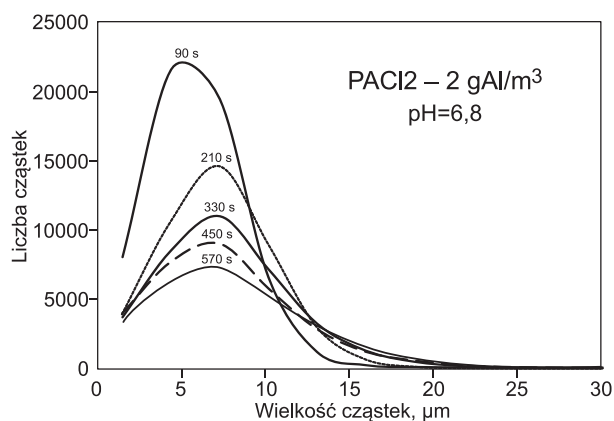
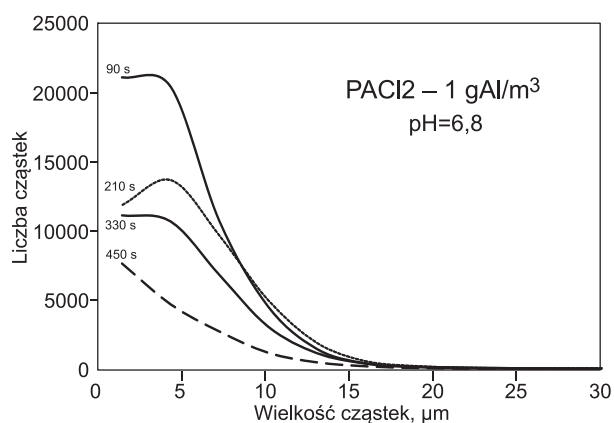
Na rysunkach 1–3 przedstawiono zmiany wielkości i liczby agregatów powstających po wprowadzeniu różnych dawek testowanych koagulantów do wody modelowej



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek podczas koagulacji PAC11 przy pH=6,8
Fig. 1. Changes in particle size distribution during coagulation with PAC11 at pH=6.8

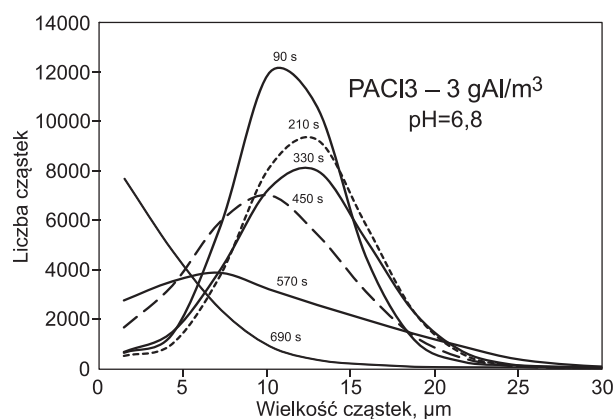
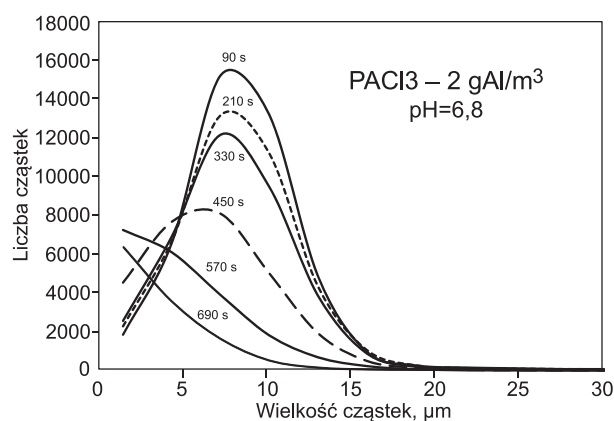
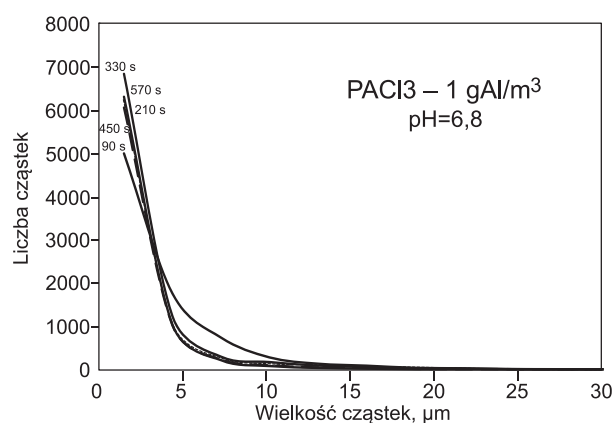
o pH=6,8. We wszystkich przypadkach po wprowadzeniu koagulantu, bez względu na stopień jego spolimeryzowania, zaobserwowano znaczący wzrost liczby cząstek w zakresie 0,5÷30 μm w stosunku do wody bez dodatku koagulantu (ok. 200 w próbce). Analizując otrzymane zależności cząstek powstających podczas strącania różnych form polimerowych glinu obecnych w testowanych koagulantach. Są to: czas reakcji, dawka oraz stopień polimeryzacji koagulantu (mierzony przy zastosowaniu ferronometrii).

Analizując wpływ czasu reakcji strącania na wielkość agregatów można zauważyć, że wraz z jego upływem liczba cząstek z analizowanego zakresu znacząco malała, bez względu na rodzaj koagulantu. Największe zmiany zanotowano w przypadku koagulantu PAC12, który charakteryzował się największym stopniem spolimeryzowania (udział form monomerowych ok. 2%). Jako zmienna towarzysząca czasowi reakcji występuje dawka reagenta. W większości



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek podczas koagulacji PACI2 przy pH=6,8

Fig. 2. Changes in particle size distribution during coagulation with PACI2 at pH=6.8



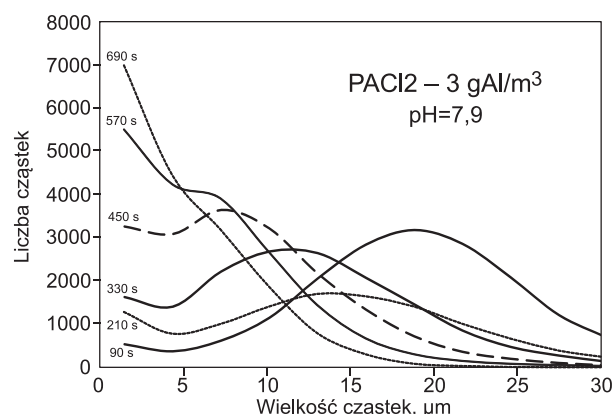
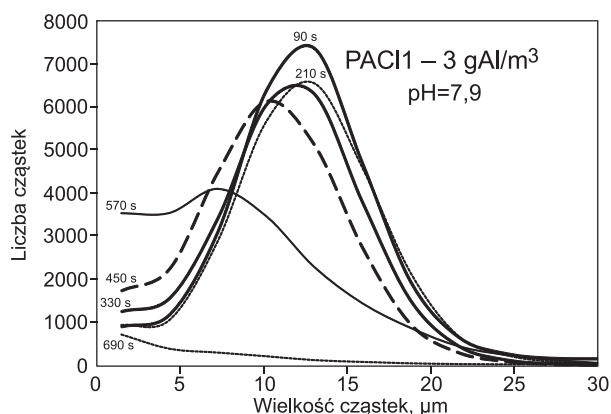
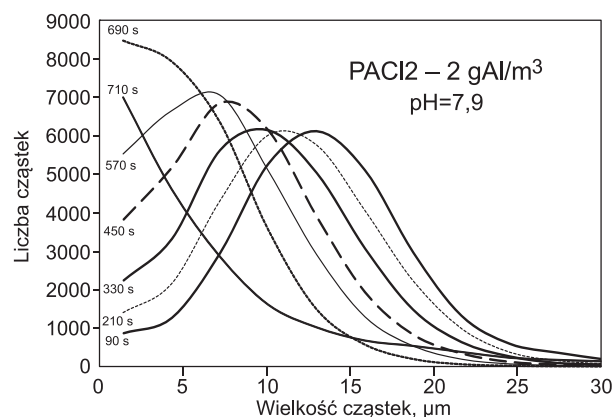
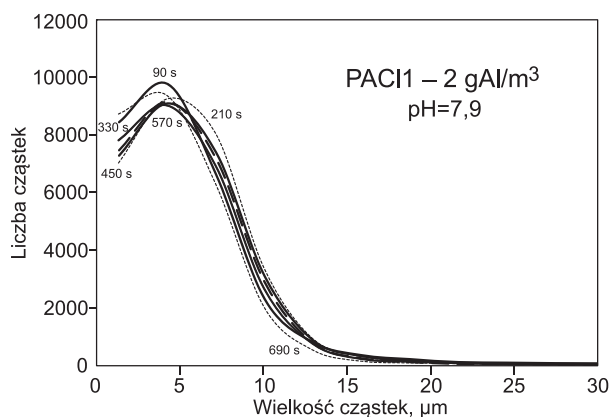
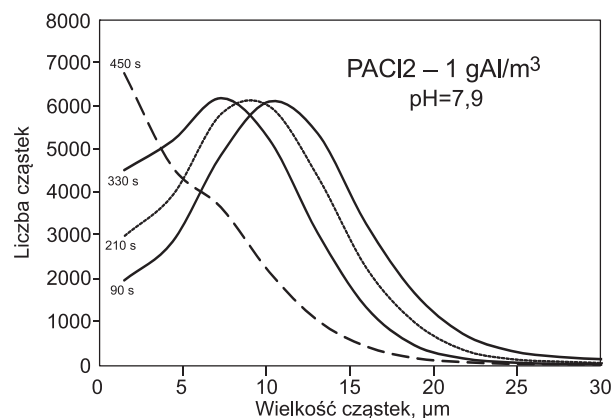
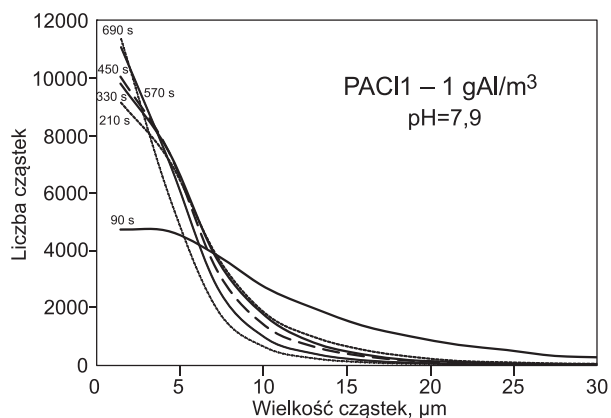
Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek podczas koagulacji PACI3 przy pH=6,8

Fig. 3. Changes in particle size distribution during coagulation with PACI3 at pH=6.8

próbek wraz ze wzrostem dawki i czasu flokulacji stwierdzono znaczący spadek nie tylko średniej wielkości cząstek, ale i ich ogólnej liczby. Niezależnie od stopnia spolimeryzowania koagulantu, określonego przez udział procentowy form glinu w formie polimerów, można również zauważyć, że wraz ze wzrostem dawki reagenta zwiększała się wielkość agregatów na początku procesu. Największe agregaty powstały po wprowadzeniu koagulantu PACI3 o największym udziale form monomerowych (ok. 41%), czyli najmniejszym stopniu polimeryzacji. W dalszej kolejności największe agregaty zanotowano przy PACI2, a najmniejsze przy PACI1, który należy do reagentów produkowanych w tzw. modyfikacji siarczanowej (ok. 13% monomerów). Można więc przypuszczać, że w przypadku badanej wody o wielkości agregatów nie decydował pierwotny stopień polimeryzacji koagulantu. Przyczyną takich zmian może być fakt, iż formy monomerowe, które w największej ilości występowały w PACI3, mogły przechodzić

podczas hydrolizy w formy polimerowe. Badania opisane w pracy [7] wskazują, iż formy polimerowe wytwarzane in situ mogą skuteczniej usuwać zanieczyszczenia z oczyszczanej wody. W przypadku PACI1 i PACI2, które charakteryzowały się bardzo wysoką polimeryzacją początkową, formowanie polimerowych frakcji glinu in situ nie było czynnikiem decydującym o skuteczności tych koagulantów.

Wyniki przedstawione na rysunkach 1–3 wskazują, że wraz z wydłużeniem czasu reakcji, a więc dalszymi przemianami form glinu, agregaty przestały narastać aż do momentu, kiedy w próbce pozostały glin występował w ilości w formie rozpuszczonej lub koloidalnej (agregaty mniejsze niż 0,5 μm). Zwiększenie dawek spowodowało wzrost ilości form polimerowych w próbce, które z uwagi na właściwości powierzchniowe (niejednorodna elektrycznie powierzchnia agregatów, umożliwiająca ich łączenie w większe skupiska) mogły tworzyć duże cząstki.



Rys. 4. Rozkład wielkości cząstek podczas koagulacji PAC11 przy pH=7,9

Fig. 4. Changes in particle size distribution during coagulation with PAC11 at pH=7.9

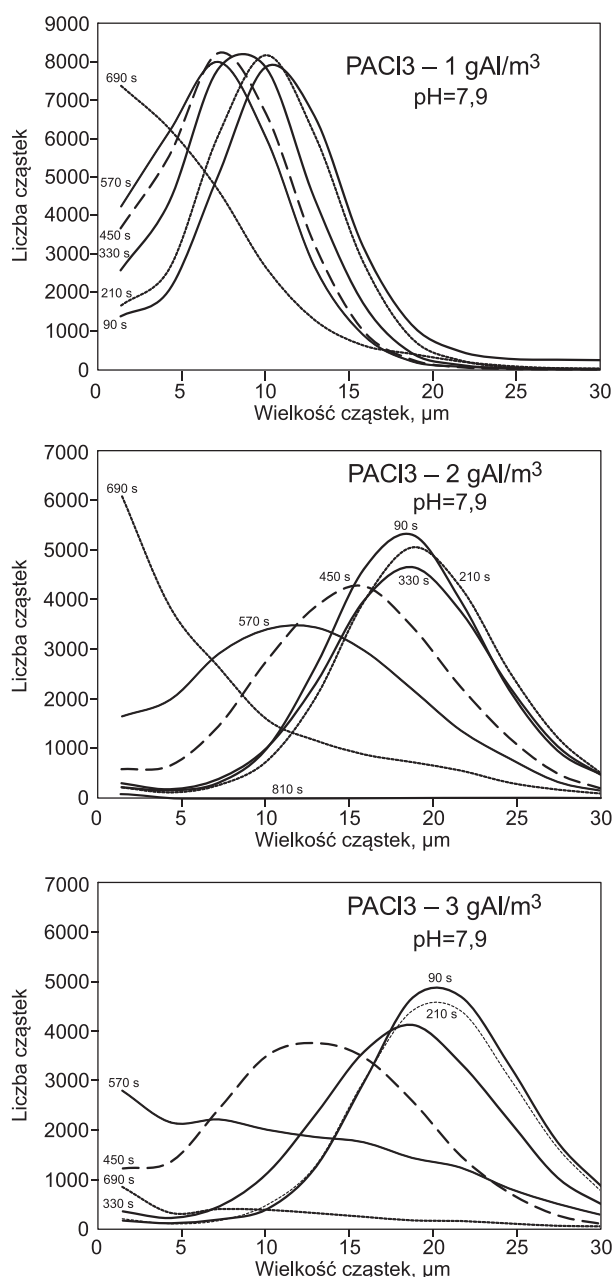
Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek podczas koagulacji PAC12 przy pH=7,9

Fig. 5. Changes in particle size distribution during coagulation with PAC12 at pH=7.9

Wraz z czasem formy te przechodziły w wodorotlenek glinu, co skutkowało brakiem możliwości tworzenia większych, trwałych struktur. Najprawdopodobniej decydowała o tym obecność naturalnych substancji organicznych w wodzie, które pełnią rolę tzw. mostków pozwalających na łączenie się cząstek wodorotlenków glinu w duże kłaczkę. Dlatego też bardzo istotne jest dokładne określenie dawki koagulantu w stosunku do ilości zanieczyszczeń obecnych w wodzie. W przypadku, gdy stosunek ten jest nieodpowiedni występuje gwałtowny wzrost liczby bardzo drobnych cząstek ($<5 \mu\text{m}$). Oznacza to, że również w przypadku stosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych może dojść do ich przedawkowania.

W testach z próbkami wody o wyższym pH (rys. 4–6) wpływ dawki koagulantu na wielkość agregatów powstających w początkowej fazie flokulacji w zależności od rodzaju koagulantu był podobny jak przy niższej wartości pH oczyszczanej wody, tzn. największe agregaty były

wytwarzane po wprowadzeniu koagulantu o najmniejszym udziale form polimerowych (PAC13). Jednak przy tym pH nie stwierdzono skutecznego ograniczenia liczby cząstek o najmniejszych wymiarach. Analizując zmiany zachodzące podczas koagulacji PAC11 widać, że w badanym zakresie dawek dopiero największa (3 gAl/m^3) spowodowała zmniejszenie liczby cząstek. Mniejsze dawki były zupełnie nieskuteczne. W przypadku koagulantu o największym udziale form polimerowych (PAC12) już przy najmniejszej dawce (1 gAl/m^3) zaobserwowano skutki przedawkowania koagulantu, objawiające się powstawaniem dużej ilości coraz to mniejszych cząstek wraz z upływem czasu. Podobne zmiany zaobserwowano w przypadku PAC13. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż pomiary mętności próbek wody po koagulacji i sedymentacji nie wskazywały na przedawkowanie koagulantu, co oznacza, że pomiar liczby cząstek jest bardziej wiarygodnym narzędziem doboru dawki optymalnej [14].



Rys. 6. Rozkład wielkości cząstek podczas koagulacji PACl₃ przy pH=7,9

Fig. 6. Changes in particle size distribution during coagulation with PACl₃ at pH=7.9

Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują, że dokonując wyboru koagulantu należy brać pod uwagę zarówno jego charakterystykę, jak i jakość oczyszczanej wody, w tym jej pH. Podczas oczyszczania wody przy pH=6,8 najlepszą aglomerację cząstek uzyskano stosując koagulant o największym udziale form monomerowych, co wskazywałoby na możliwość tworzenia spolimeryzowanych form glinu in situ. Zwiększenie pH wody do 7,9 spowodowało wyraźny wzrost liczby drobnych cząstek, których usunięcie było możliwe w warunkach prawidłowo prowadzonej koagulacji wymiatającej. Analiza liczebności cząstek o najmniejszych rozmiarach pozwala na poznanie mechanizmu przemian zachodzących w pierwszej fazie flokulacji, a także na wstępne ustalenie skutecznej dawki koagulantu w odniesieniu do założonego czasu flokulacji.

Uzyskane wyniki potwierdzają wnioski wyciągnięte na podstawie wcześniejszych badań [14]. Dowodzą one, że przedawkowanie koagulantu wstępnie zhydrolizowanego prowadzi do zwiększenia liczby cząstek w oczyszczonej wodzie, które nie są uwzględniane podczas pomiaru jej mętności. Odpowiedzi na pytania, co jest źródłem drobnych agregatów powstających w czasie flokulacji, w jakim stopniu następuje przemiana form glinu oraz czy pozostałe formy monomerowe mogą powodować zaburzenia w procesie koagulacji wymagają przeprowadzenia dalszych badań. Aby określić wpływ transformacji form glinu podczas pierwszego etapu procesu koagulacji na ilość i kinetykę formowania się cząstek zawiesin zostaną przeprowadzone dalsze badania z wykorzystaniem ferronometrii.

LITERATURA

- Z. CHEN, Z. LUAN, Z. JIA, L. XIAOSEN: Study on the hydrolysis/precipitation behavior of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ polymers in polyaluminum solutions. *Journal of Environmental Management* 2009, Vol. 90, No. 8, pp. 2831–2840.
- J.M. DUAN, J. GREGORY: Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 2003, Vol. 100–102, pp. 475–502.
- D.S. WANG, H.X. TANG, J. GREGORY: Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with PACl: Effect of sulphate ion. *Environmental Science and Technology* 2002, Vol. 36, No. 8, pp. 1815–1820.
- S.K. DENTEL: Application of the precipitation-charge neutralization model of coagulation. *Environmental Science and Technology* 1988, Vol. 22, No. 7, pp. 825–832.
- Z.K. LUAN: The basic theory and application study of PAC. Doctoral Dissertation, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 1997.
- M. YAN, D. WANG, J. YU, J. NI, M. EDWARDS, J. QU: Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/alkalinity and speciation. *Chemosphere* 2008, Vol. 71, No. 9, pp. 1665–1673.
- D. WANG, W. SUN, Y. XU, H. TANG, J. GREGORY: Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. *Colloids and Surfaces A* 2004, Vol. 243, No. 1–3, pp. 1–10.
- W. ZHOU, B. GAO, Q. YUE, L. LIU, Y. WANG: Al-Ferron kinetics and quantitative calculations of Al(III) species in polyaluminum chloride coagulants. *Colloids and Surfaces A* 2006, Vol. 278, No. 1–3, pp. 235–240.
- M. KŁOS, J. GUMIŃSKA: Badania nad określeniem stopnia spolimeryzowania wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 27–31.
- R. SMITH: Relations among equilibrium and no-equilibrium aqueous species of aluminum hydroxide complexes. *Advances in Chemistry Series* 1971, Vol. 106, pp. 250–279.
- I. SOLOMENTSEVA, S. BARANY, J. GREGORY: Surface properties and aggregation of basic aluminium sulphate hydrolysis products. 1. Electrokinetic potential and hydration of BAS hydrolysis product particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, Vol. 230, No. 1–3, pp. 117–129.
- S. BI, C. WANG, Q. CAO, C. ZHANG: Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the 'Core-links' model and 'Cage-like' Keggin-Al₁₃ model. *Coordination Chemistry Reviews* 2004, Vol. 248, No. 5–6, pp. 441–445.
- M. YAN, D. WANG, J. QU, W. HE, C.W.K. CHOW: Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Al_a, Al_b, Al_c) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micro-polluted source waters. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, Vol. 316, No. 2, pp. 482–489.
- M. KŁOS, J. GUMIŃSKA: Wykorzystanie pomiaru liczby cząstek do optymalizacji dawki koagulantu w oczyszczaniu wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 25–28.

Guminska, J. Use of Particle Number Measurement in Analyzing the Mechanism and Efficiency of Water Pollutant Coagulation. *Ochrona Srodowiska* 2010, Vol. 32, No. 2, pp. 21–26.

Abstract: Owing to the obvious advantages of pre-hydrolyzed coagulants, many water treatment plants have substituted them for the conventional hydrolyzing coagulants. While in most instances pre-hydrolyzed coagulants are evaluated in terms of their basicity, there is a more reliable method of evaluating their potential for application. The method consists in the speciation of aluminum forms, including the proportions of monomeric to polymeric forms. Polyaluminum chlorides include considerable amounts of stable, polycationic pre-hydrolysis products, thus enabling the charges of the organic pollutants to be neutralized before the precipitation of aluminum. Monomeric species, however, are subject to transformation. After the coagulant has been added, the original monomeric species transform at a fast rate into polymeric species (believed to be more efficient than the original polymeric forms) and thereafter into precipitated forms. This is an indication that in some instances coagulants with a low degree of polymerization provide higher efficiencies of pollutant removal from the water being treated than do highly polymerized coagulants. The study has demonstrated that the understanding of the

mechanisms governing the coagulation process enables the type and dose of the coagulant to be chosen adequately, taking into account the quality of the water being treated. Particular consideration, however, should be given to the pH and alkalinity levels, as they largely contribute to the transformation of aluminum species. To examine the changes occurring at the initial stage of flocculation (performed with three pre-hydrolyzed coagulants and two pH values of the water), use was made of particle number and particle size measurements. As shown by the results obtained, the choice of the coagulant desired makes it necessary to consider not only the characteristics of the coagulant itself, but also the quality of the water being treated, with emphasis on the pH. When the water was treated at pH=6.8, the most advantageous agglomeration of particles was attained with the coagulant where monomeric forms dominated. This finding substantiates the potential of producing *in situ* polymerized aluminum forms. When the pH of the water was increased to 7.9, this was concomitant with a noticeable rise in the number of fine particles (<5 µm), which became removable under conditions of a well conducted sweep coagulation process.

Keywords: Coagulation, pre-hydrolyzed coagulant, speciation of aluminum forms, particle number distribution.