

Izabela Krupińska

## Wpływ temperatury i pH na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji

Przebieg i skuteczność procesu koagulacji zależą przede wszystkim od składu fizyczno-chemicznego ujmowanej wody, rodzaju i dawki koagulantu oraz sposobu prowadzenia procesu. Jednym z wielu czynników wpływających na skuteczność koagulacji jest także temperatura oczyszczanej wody. Przypuszcza się, że zmniejszenie sprawności koagulacji prowadzonej w niskich temperaturach może być spowodowane wpływem takich czynników, jak zmniejszenie szybkości reakcji hydrolizy koagulantu oraz zmiana wartości stałych równowagi hydrolizy, a także wzrost lepkości wody, powodujący zmniejszenie prędkości sedimentacji zawieszin pokoagulacyjnych [1, 2]. Z kolei wyższa temperatura może powodować pogorszenie skuteczności koagulacji wówczas, jeżeli usuwanie zanieczyszczeń następuje głównie w wyniku procesu adsorpcji [3]. Przebieg i skuteczność koagulacji zależy również od wartości pH oczyszczanej wody, która decyduje o formie, a tym samym o stabilności usuwanych zanieczyszczeń oraz o rodzaju i ładunku produktów hydrolizy koagulantów. Ujemny wpływ niskiej temperatury wody na sprawność procesu koagulacji można zmniejszyć korygując wartość pH. Zapewnienie odpowiedniej wartości pH podczas koagulacji stwarza warunki do maksymalnego wykorzystania koagulantu, co skutkuje pozostaniem w wodzie oczyszczonej minimalnej ilości kationów stosowanego koagulantu. Stwierdzono, że rola pH jest większa podczas usuwania zanieczyszczeń wpływających na intensywność barwy wody i poziom jej zanieczyszczenia organicznego niż mętność [1, 4, 5]. W przypadku zanieczyszczeń organicznych, wraz ze wzrostem wartości pH zwiększa się stopień ich dysocjacji, a dawka koagulantu wymagana do ich skutecznego usuwania jest większa. Inny jest zwykle wpływ wzrostu stężenia jonów  $\text{OH}^-$  w wodzie na formę występowania zanieczyszczeń nieorganicznych, głównie związków metali, których rozpuszczalność w wodzie na ogół zmniejsza się wraz z rosnącą wartością pH wody. Ogólnie, wartość pH w większym stopniu wpływa na stabilność koloidów organicznych (trudniejszych do usunięcia) niż nieorganicznych [5]. Zmniejszenie wartości pH oczyszczanej wody, równoznaczne ze wzrostem dodatniego ładunku produktów hydrolizy koagulantów, zwiększa skuteczność neutralizacji usuwanych zanieczyszczeń organicznych, a w efekcie rozpuszczonego węgla organicznego.

Zwiększenie pH intensyfikuje hydrolizę koagulantu, zatem szybciej powstają obojętne hydroksykompleksy kationów koagulantów ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), których siła destabilizująca ujemny potencjał elektrokinetyczny usuwanych koloidów jest zdecydowanie mniejsza niż produktów hydrolizy o dodatnim ładunku elektrycznym [6–10]. W rezultacie do uzyskania takich samych efektów destabilizacji koloidów wymagana jest większa dawka koagulantu. W przypadku koagulantów hydrolizujących (siarczan(VI) glinu lub siarczan(VI) żelaza(III)), warunkiem uzyskania odpowiedniej ilości dodatnich produktów hydrolizy jest zmniejszenie wartości pH do poniżej 6, co niestety powoduje intensyfikację agresywności wody [1, 11]. Zdaniem wielu autorów [12, 13] optymalne wartości pH podczas oczyszczania wód barwnych w procesie koagulacji mieszczą się w zakresach  $\text{pH}=5\div 6$  (w przypadku koagulantów glinowych) oraz  $\text{pH}=4\div 5$  (w przypadku koagulantów żelazowych). Najlepszą skuteczność zmniejszenia intensywności barwy uzyskano w zakresie  $\text{pH}=4,5\div 5,5$  (sole żelaza) oraz  $\text{pH}=5\div 6$  (sole glinu) [14]. Tę prawidłowość potwierdziły również wyniki badań innych autorów [15, 16]. Uzyskana wysoka skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu zanieczyszczeń decydujących o barwie i poziomie zanieczyszczenia organicznego wody w tych zakresach pH wynika ze zmniejszenia stopnia dysocjacji substancji organicznych oraz obecności dużej ilości polikationów glinu i żelaza, które skutecznie neutralizują ładunek usuwanych koloidów, natomiast mniejszą rolę odgrywa proces adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na strąconych wodorotlenkach metali koagulantów. Wykazano, że znaczenie procesu adsorpcji zanieczyszczeń jest istotne przy  $\text{pH}>7$  [17], a nawet przy  $\text{pH}>6,25$  [18]. Autorzy prac [15, 19] podają, że w zakresie  $\text{pH}=6,0\div 7,5$  usuwanie związków barwnych w procesie koagulacji zachodzi głównie w wyniku adsorpcji rozpuszczonych humusanów żelaza na wodorotlenku glinu, co wymaga większej dawki koagulantu, a przy  $\text{pH}>8$  następuje desorpcja zanieczyszczeń w wyniku rozpuszczania wodorotlenku glinu. Na optymalną wartość pH procesu koagulacji solami glinu ma także wpływ zawartość substancji organicznych w oczyszczanej wodzie. Wraz ze wzrostem ilości OWO zmniejsza się optymalna wartość pH, jako konsekwencja rosnącego zapotrzebowania na kationowe produkty hydrolizy koagulantów wymaganych do skutecznej neutralizacji ujemnych koloidów organicznych [12]. Wyniki badań wykazały również, że zakresy pH skutecznej koagulacji w zmniejszaniu intensywności barwy i mętności nie pokrywają się i sprawne zmniejszenie intensywności barwy wymaga mniejszej wartości pH [14]. Stwierdzono

także, że w zakresie pH=6÷10 siarczan(VI) żelaza(III) wykazuje mniejszą przydatność niż siarczan(VI) glinu, szczególnie w obniżaniu intensywności barwy. Spowodowane to jest powstawaniem barwnych i trudno osadzających połączeń jonów  $Fe^{3+}$  głównie z kwasami fulwowymi [20], przy czym przypuszcza się, że połączenia jonów glinu z kwasami fulwowymi są bezbarwne [14, 20].

Zastosowanie wstępnie zhydrolizowanych chlorków poliglinu zapewnia wprowadzenie do oczyszczanej wody polimerycznych form glinu (wytworzonych w czasie produkcji tych koagulantów) bez względu na pH wody [21]. Stabilność polikationów glinu w zdecydowanie mniejszym stopniu zależy od pH oczyszczanej wody niż produktów hydrolizy koagulantów wstępnie niezhydrolizowanych [22]. Opinie dotyczące optymalnego zakresu pH w przypadku siarczanu(VI) glinu i chlorków poliglinu nie są jednoznaczne – według jednych autorów [23, 24] wynosi on odpowiednio pH=5,5÷7 oraz pH=4,0÷8,0, natomiast według innych [15, 25] – odpowiednio pH=5,0÷6,0 oraz pH=3,0÷9,0.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu pH i temperatury oczyszczanej wody oraz stopnia polimeryzacji koagulantów glinowych na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji, ze szczególnym uwzględnieniem związków żelaza oraz substancji organicznych.

## Przedmiot, zakres i metody badań

Przedmiotem badań była woda podziemna z ujęcia lewarowego w Zawadzie (Zielonogórskie Wodociągi i Kanalizacja sp. z o.o.), której oczyszczanie realizowane w układzie konwencjonalnym (napowietrzanie, sedimentacja i filtracja) stwarza problemy technologiczne. Woda, oprócz zwiększonej zawartości związków żelaza, charakteryzuje się również podwyższoną mętnością, intensywnością barwy oraz obecnością zanieczyszczeń organicznych (OWO i RWO). Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego wody przed i po jej napowietrzaniu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka jakości wody podziemnej  
Table 1. Groundwater quality characteristics

Wskaźnik, jednostka	Zakres wartości	
	woda z ujęcia	woda napowietrzona
Temperatura, °C	9,9÷15,8	12,0÷19,9
pH	6,84÷7,37	8,03÷8,20
Tlen rozpuszczony, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0,20÷0,60	9,00÷10,65
Barwa, gPt/m <sup>3</sup>	12÷27	24÷34
Mętność, NTU	1,7÷21	17,7÷40
Żelazo ogólne, gFe/m <sup>3</sup>	3,30÷5,78	3,30÷5,78
Żelazo(II), gFe/m <sup>3</sup>	2,72÷3,73	0,25÷0,32
Żelazo(III), gFe/m <sup>3</sup>	0,05÷0,59	2,52÷5,51
Mangan, gMn/m <sup>3</sup>	0,20÷0,37	0,20÷0,37
Zasadowość ogólna, val/m <sup>3</sup>	3,4÷4,0	3,4÷4,0
OWO, gC/m <sup>3</sup>	3,60÷6,40	3,60÷6,40
RWO, gC/m <sup>3</sup>	3,32÷5,59	3,32÷5,59
D=[OWO]/[Feog.], gC/gFe	0,97÷1,40	0,97÷1,40

OWO – ogólny węgiel organiczny

RWO – rozpuszczony węgiel organiczny

Napowietrzanie wody sprężonym powietrzem przez 15 min zapewniło dużą skuteczność (ok. 93%) utlenienia jonów Fe(II) do Fe(III) i jednocześnie spowodowało zwiększenie intensywności barwy i mętności wody. Powstałe związki Fe(III) charakteryzowały się jednak bardzo dużym stopniem zdyspersjowania, a tym samym były mało podatne na sedimentację. Podobne prawidłowości stwierdzono również we wcześniejszych badaniach [26], przeprowadzonych z użyciem wody z tego samego ujęcia. Ponieważ napowietrzanie i 1-godzinna sedimentacja umożliwiły zmniejszenie ilości żelaza ogólnego w wodzie zaledwie o 16÷27%, dlatego postanowiono określić skuteczność jego usuwania w procesie koagulacji.

Koagulację objętościową prowadzono metodą testu naczyniowego w próbkach wody o objętości 1 dm<sup>3</sup> po 15-minutowym napowietrzaniu, przy pH naturalnym lub korygowanym, w temperaturze 9°C i 21°C. Korektę pH prowadzono wodnymi roztworami kwasu solnego (testy z chlorkami poliglinu), kwasu siarkowego(VI) (testy z siarczanem(VI) glinu) oraz wodorotlenku sodu, w zakresie pH od 6,0 do 8,5. W testach koagulacji objętościowej stosowano szybkie mieszanie próbki przez 1 min z prędkością 250 obr./min, a następnie flokulację przez 25 min z prędkością 30 obr./min. Jako koagulanty stosowano siarczan(VI) glinu (SAL) oraz wstępnie zhydrolizowane chlorki poliglinu o nazwach handlowych Flokor 1A i Flokor 1ASW różniące się zasadowością i zawartością glinu, a tym samym stopniem polimeryzacji koagulantu. Dawki koagulantów zmieniano w zakresie 1÷5 gAl/m<sup>3</sup>. Po koagulacji próbki poddano sedimentacji w czasie 1 h. Charakterystykę testowanych koagulantów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wybrane właściwości koagulantów glinowych [27, 28]  
Table 2. Selected properties of the aluminum coagulants [27, 28]

Wskaźnik, jednostka	SAL*	Flokor 1A	Flokor 1ASW
pH	2,4	4,2	3,8
Glin, % wag.	4,2	10	9
Zasadowość, %	0	75	70
[OH <sup>-</sup> ]/[Al <sup>3+</sup> ]		2,25	2,10
[Al <sup>3+</sup> ]/[Cl <sup>-</sup> ]		1,54	1,50

\*siarczan(VI) glinu

Specjację form glinu w koagulantach określono metodą klasycznej ferronometrii z wykorzystaniem 0,2% roztworu ferronu stabilizowanego roztworem buforowym przygotowanym z kwasu solnego i octanu sodu. Badane koagulanty rozpuszczono w wodzie redestylowanej uzyskując stężenie glinu od 23,0 gAl/m<sup>3</sup> do 34,5 gAl/m<sup>3</sup>. Do wodnych roztworów koagulantów dodano ferron i wykonano pomiary absorbancji z użyciem spektrofotometru UV-VIS Cary 60 (Agilent) przy długości fali 365 nm po czasie 2 min i 120 min. Założono, że związki glinu występujące w postaci monomerów (Al<sub>a</sub>) reagują z ferronem w czasie do 2 min, a polimerowe związki glinu (Al<sub>b</sub>) w czasie 2 h. Pozostałą część glinu oznaczono jako formę koloidalną (Al<sub>c</sub>) [29, 30]. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane Flokor 1A i Flokor 1ASW charakteryzowały się bardzo małą ilością form monomerowych, reagujących z ferronem w czasie do 2 min, w porównaniu z niezhydrolizowanym wstępnie siarczanem(VI) glinu, w przypadku którego zawartość monomerowych form glinu (Al<sub>a</sub>) wynosiła aż 91%. Jednocześnie koagulant Flokor 1A zawierał prawie 2-krotnie więcej polimerowych form glinu (Al<sub>b</sub>) niż Flokor 1ASW (tab. 3).

Jako kryterium skutecznego oczyszczania wody podziemnej przyjęto wartości dopuszczalne wskaźników jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [31, 32]. W artykule efekty oczyszczania uzyskane w wyniku napowietrzania, korekty pH, koagulacji i sedymentacji zawieszin pokoagulacyjnych traktowano, jako skuteczność koagulacji. Do interpretacji wyników badań w zakresie oceny stopnia zanieczyszczenia organicznego próbek wody oraz jego wpływu na skuteczność oczyszczania wody wykorzystano współczynnik współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego, którego wartość obliczono z zależności  $D = [OWO] / [Fe_{og.}]$  (gC/gFe). W celu uproszczenia zapisu w tekście artykułu nie podawano jednostki tego współczynnika.

**Dyskusja wyników badań**

Zakres przeprowadzonych badań analitycznych pozwolił na ocenę wpływu pH i temperatury oczyszczanej wody oraz stopnia polimeryzacji testowanych koagulantów glinowych na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji ze szczególnym uwzględnieniem usuwania związków żelaza i substancji organicznych.

**Wpływ rodzaju i dawki koagulantu**

Bez względu na skład fizyczno-chemiczny oczyszczanej wody podziemnej skuteczność usuwania zanieczyszczeń (z wyjątkiem związków manganu) zwiększała się wraz ze wzrostem dawek testowanych koagulantów glinowych (rys. 1). Jednocześnie skuteczność usuwania związków żelaza, substancji organicznych oraz zmniejszenia intensywności barwy i mętności wody zwiększała się wraz ze wzrostem ilości polimerowych form glinu w testowanych koagulantach (tab. 3). Najmniej skutecznym koagulantem okazał się niezhydrolizowany wstępnie siarczan(VI) glinu charakteryzujący się największą ilością monomerycznych form glinu ( $Al_a = 91\%$ ).

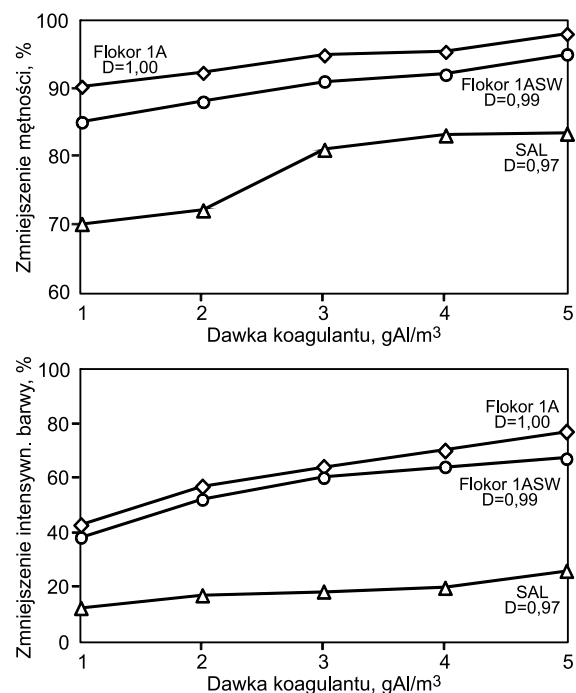
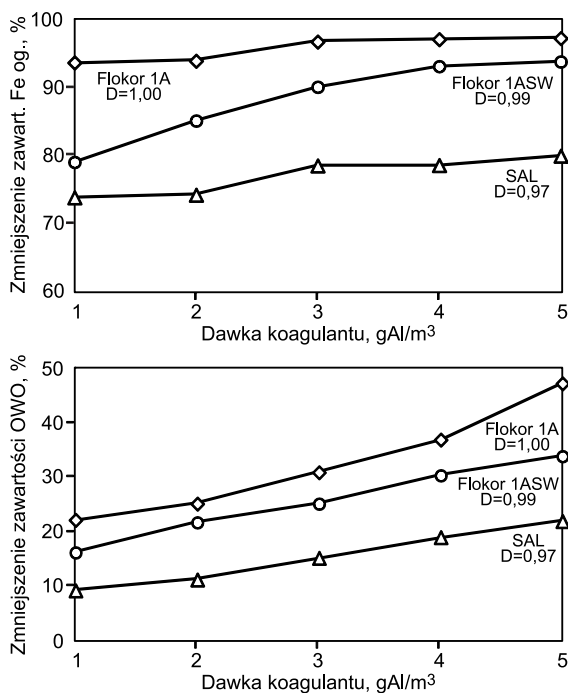
Tabela 3. Stopień polimeryzacji koagulantów glinowych wg klasycznej ferronometrii

Table 3. The degree of aluminum coagulant polymerization according to the conventional ferronometry

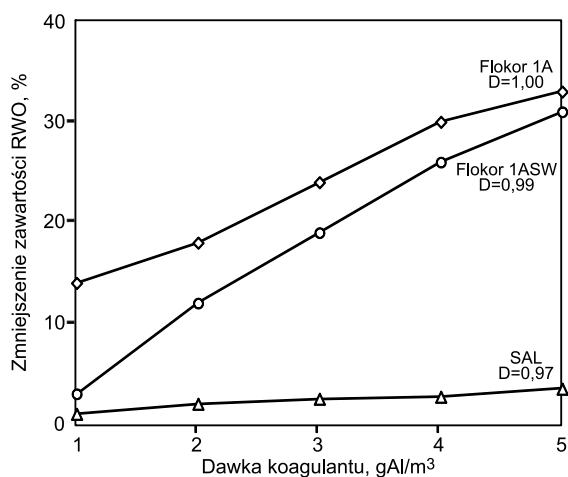
Forma glinu	SAL*	Flokor 1A	Flokor 1ASW
Monomerowa ( $Al_a$ ), %	91	3	4
Polimerowa ( $Al_b$ ), %	9	54	28
Koloidalna ( $Al_c$ ), %	0	43	68

\*siarczan(VI) glinu

Jak wynika z zależności przedstawionych na rysunku 2, chlorki poliglinu znacznie skuteczniej niż siarczan(VI) glinu zmniejszały zawartość RWO w wodzie, przy czym większą skuteczność usuwania RWO zapewnił Flokor 1A charakteryzujący się prawie 2-krotnie większą ilością polimerowych form glinu niż Flokor 1ASW. Różnice między skutecznością obu chlorków poliglinu w usuwaniu RWO były ogólnie większe w zakresie mniejszych dawek tych koagulantów. Jednocześnie zwiększenie dawki siarczanu(VI) glinu z  $1 \text{ gAl/m}^3$  do  $5 \text{ gAl/m}^3$  praktycznie nie poprawiło skuteczności usuwania RWO. Biorąc pod uwagę skuteczność usuwania związków żelaza, substancji organicznych (OWO i RWO) oraz zmniejszenie intensywności barwy i mętności wody, skuteczność testowanych koagulantów glinowych w przypadku wody podziemnej o zbliżonych wartościach współczynnika D zmniejszała się zgodnie z szeregiem Flokor 1A ( $Al_b = 54\%$ ) > Flokor 1ASW ( $Al_b = 28\%$ ) > SAL ( $Al_b = 9\%$ ), odzwierciedlającym malejącą zawartość polimerowych form glinu ( $Al_b$ ) w testowanych koagulantach. Porównanie dawek siarczanu(VI) glinu i chlorków poliglinu stosowanych do oczyszczania tej samej wody ( $D = 1,10$ ), zapewniających porównywalny (ale niewystarczający) stopień zmniejszenia ilości żelaza ogólnego (78%), OWO (25%) oraz mętności (91%) i intensywności barwy wody (64%) (tab. 4), jednoznacznie wskazało na największą skuteczność koagulantu wstępnie zhydrolizowanego Flokor 1A, charakteryzującego się największą ilością polimerowych form glinu ( $Al_b = 54\%$ ).



Rys.1. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej  
Fig.1. Effect of coagulant type and dose on efficacy of contaminant removal from groundwater



Rys. 2. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność usuwania RWO z wody podziemnej

Fig. 2. Effect of coagulant type and dose on efficacy of DOC removal from groundwater

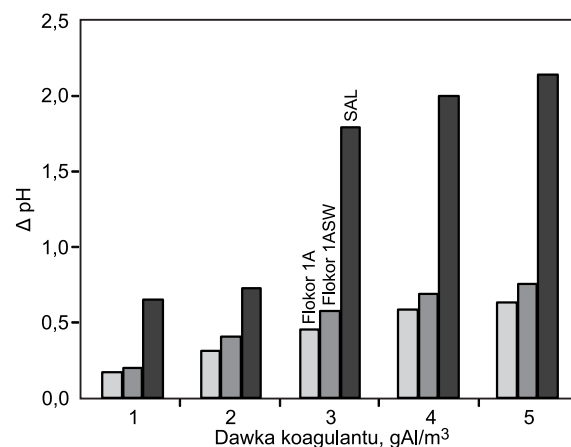
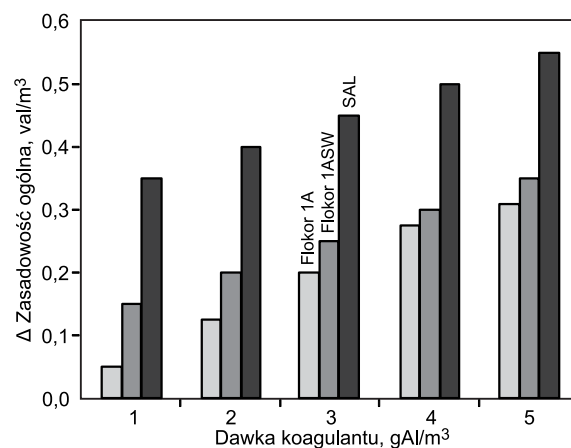
Tabela 4. Wymagane dawki koagulantów zapewniające porównywalną skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej  
Table 4. Required coagulant doses ensuring comparable groundwater treatment efficacy

Koagulant	Żelazo og.	Barwa	Mętność	OWO
	Wymagana dawka koagulantu, gAl/m³			
SAL*	5	>5	>5	>5
Flokor 1ASW	1	4	3	3
Flokor 1A	<1	3	1	2

\*siarczan(VI) glinu

W wyniku procesu koagulacji nastąpiło zużycie zasadowości wody oraz wzrost ilości jonów wodorowych, przy czym chlorki poliglinu powodowały znacznie mniejsze zakwaszenie wody i zmniejszenie zasadowości niż siarczan(VI) glinu w całym zakresie dawek testowanych koagulantów (1÷5 gAl/m³), co miało istotny wpływ na stabilność chemiczną wody. Różnice w zmniejszeniu zasadowości ogólnej oraz pH wody, w zależności od rodzaju i dawki koagulantu, obrazuje rysunek 3. Z zależności przedstawionych na tym rysunku (oraz w tab. 2) wynika, że wraz ze wzrostem zasadowości testowanych koagulantów zmniejszała się zakwaszenie wody oraz zużycie zasadowości ogólnej.

Badania wykazały również, że koagulacja była nieskuteczna w usuwaniu związków manganu, którego ilość w wodzie oczyszczonej zwiększała się wraz z dawką koagulantów. Największą zawartość (0,29÷0,32 gMn/m³) stwierdzono w wodzie oczyszczonej siarczanem(VI) glinu, który powodował największe zakwaszenie wody. W badaniach określono również zawartość glinu pozostałego w wodzie po koagulacji i sedymentacji. Stwierdzono, że i w tym zakresie bardziej przydatne były chlorki poliglinu. Ilość glinu pozostałego w wodzie po koagulacji tylko w przypadku stosowania siarczanu(VI) glinu przekraczała 0,2 gAl/m³ i zwiększała się wraz z dawką koagulantu (0,4÷0,6 gAl/m³). Najmniejszą ilość glinu pozostałego stwierdzono w próbkach wody po koagulacji najskuteczniejszym koagulantem Flokor 1A (0,09÷0,15 gAl/m³). Wyniki badań przedstawione w tabeli 5 wykazały, że skuteczność testowanych koagulantów zmniejszała się wraz ze wzrostem wartości współczynnika D. Prawidłowość ta potwierdziła doniesienia literaturowe [14,26], że wraz ze wzrostem ilości



Rys. 3. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na zmniejszenie zasadowości ogólnej i pH wody podziemnej

Fig. 3. Effect of coagulant type and dose on lowering of total alkalinity and groundwater pH

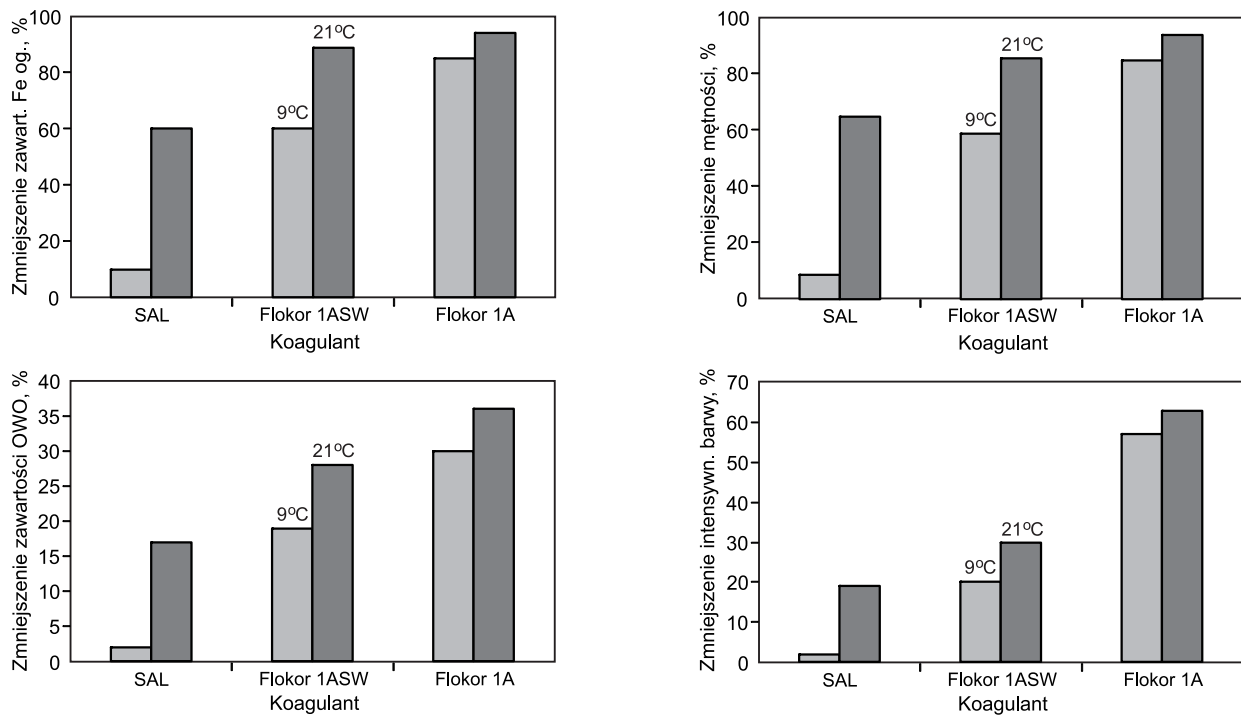
Tabela 5. Wpływ rodzaju koagulantu (1÷5 gAl/m³) oraz wartości współczynnika D na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej

Table 5. Effect of coagulant type (1÷5 gAl/m³) and D coefficient on efficacy of contaminant removal from groundwater

Koagulant	D gC/gFe	Żelazo og.	Barwa	Mętność	OWO
		Skuteczność usuwania, %			
SAL*	0,97	74÷80	12÷26	70÷83	9÷22
	1,40	44÷60	8÷16	50÷60	5÷14
Flokor 1ASW	0,99	79÷94	38÷67	85÷95	16÷34
	1,40	69÷84	32÷60	73÷84	13÷30
Flokor 1A	1,00	94÷97	42÷77	90÷98	22÷47
	1,40	88÷95	38÷73	85÷90	21÷43

\*siarczan(VI) glinu  
D=[OWO]/[Fe og.]

ligandów organicznych w oczyszczonej wodzie zwiększa się trwałość połączeń żelazoorganicznych oraz udział rozpuszczonych barwnych kompleksów żelazoorganicznych, trudnych do usunięcia w procesie koagulacji. Wpływ wartości współczynnika D na różnicę w skuteczności testowanych koagulantów glinowych podczas oczyszczania wody był największy w przypadku stosowania siarczanu(VI) glinu. Podobne prawidłowości stwierdzono również we wcześniejszych badaniach przeprowadzonych z użyciem wody z tego samego ujęcia [26,33].



Rys. 4. Wpływ temperatury i rodzaju koagulantu ( $3\text{gAl/m}^3$ ) na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej  
 Fig. 4. Effect of temperature and coagulant type ( $3\text{gAl/m}^3$ ) on efficacy of contaminant removal from groundwater

### Wpływ temperatury

O przebiegu i skuteczności procesu koagulacji w znacznym stopniu decyduje temperatura oczyszczanej wody. W celu weryfikacji wpływu temperatury na skuteczność koagulacji siarczanem(VI) glinu i chlorkami poliglinu (Flokor 1A i Flokor 1ASW) wykonano serię badań z użyciem tej samej wody ( $D=1,12$ ) w dwóch temperaturach –  $9^\circ\text{C}$  i  $21^\circ\text{C}$ . Zależności przedstawione na rysunku 4 wykazały, że niezależnie od rodzaju testowanego koagulantu większą skuteczność usuwania związków żelaza, substancji organicznych oraz zmniejszania intensywności barwy i mętności wody uzyskano w temperaturze  $21^\circ\text{C}$ . Podobnie jak we wcześniej omówionych seriach badań, w których określono wpływ rodzaju i dawki koagulantu na stopień usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej, koagulant Flokor 1A, zawierający największą ilość polimerowych form glinu ( $\text{Al}_b=54\%$ ), niezależnie od temperatury oczyszczanej wody był najskuteczniejszy w usuwaniu zanieczyszczeń. Wpływ temperatury na różnicę w skuteczności koagulantów był największy w przypadku zastosowania niezhydrolizowanego wstępnie siarczanu(VI) glinu, a w przypadku chlorków poliglinu malał wraz z ich zasadowością, a tym samym większą ilością polimerycznych form glinu ( $\text{Al}_b$ ) w koagulancie (tab. 2 i 3). Potwierdza to słuszność doniesień literaturowych, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane są mniej wrażliwe na ujemny wpływ niskiej temperatury oczyszczanej wody [5, 15].

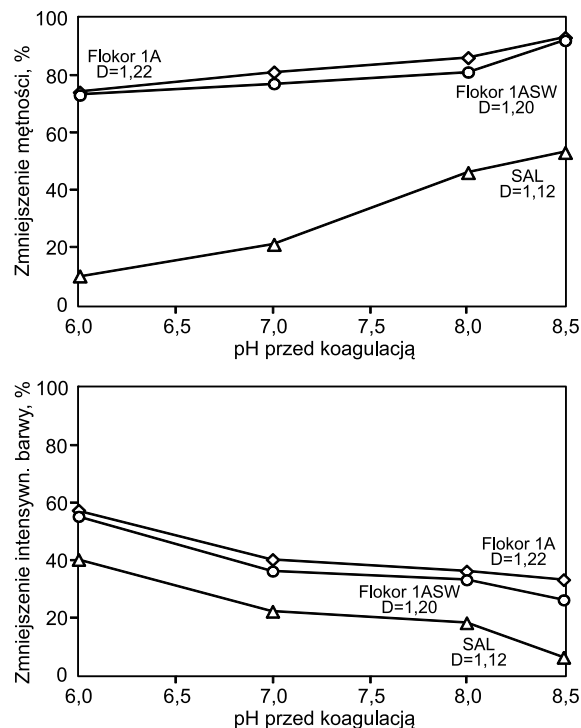
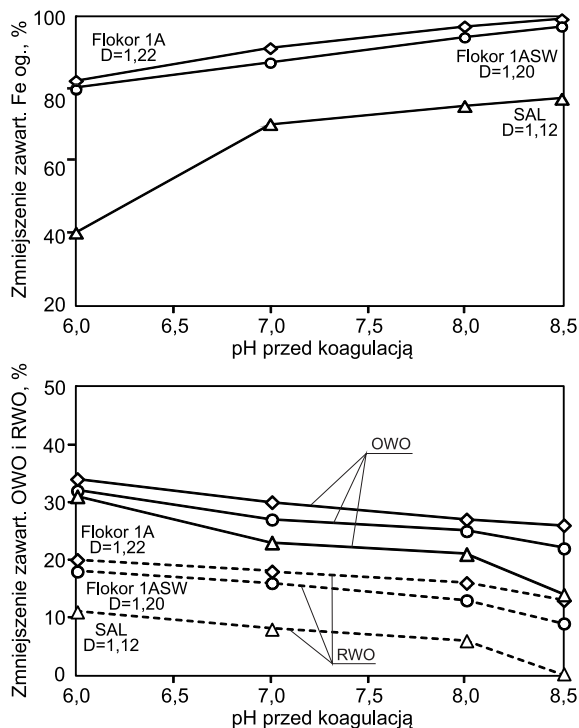
### Wpływ korekty pH

Wartość pH oczyszczanej wody miała bardzo duży wpływ na przebieg i skuteczność procesu koagulacji, ponieważ decydowała o formie, a tym samym o stabilności usuwanych zanieczyszczeń oraz rodzaju i ładunku produktów hydrolyzy koagulantów [5, 15, 26]. W związku z tym określono wpływ alkalizacji lub zakwaszenia wody na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji. Uzyskane wyniki potwierdziły, że

o skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej, poza rodzajem koagulantu, decydowała również wartość pH oczyszczanej wody. Alkalizacja wody zwiększyła skuteczność usuwania związków żelaza i manganu oraz zmniejszenia mętności wody, natomiast zakwaszenie wody przed koagulacją zwiększyło skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych (OWO i RWO) oraz zmniejszenia intensywności barwy (rys. 5). Zwiększenie skuteczności usuwania związków żelaza i manganu w wyniku alkalizacji wody spowodowane było zmniejszeniem ich rozpuszczalności wraz z rosnącą wartością pH, a głównym czynnikiem decydującym o usuwaniu tych zanieczyszczeń w procesie koagulacji była prawdopodobnie ich adsorpcja, a nie neutralizacja ładunku [5].

Korzystny wpływ zakwaszenia wody (do  $\text{pH}=6$ ) na skuteczność usuwania substancji organicznych oraz związków barwnych stwierdzono w przypadku wszystkich testowanych koagulantów, przy czym był on największy podczas stosowania niezhydrolizowanego wstępnie siarczanu(VI) glinu zawierającego największą ilość monomerycznych form glinu ( $\text{Al}_a=91\%$ ) (rys. 5). Zwiększenie ilości jonów  $\text{H}^+$  w oczyszczanej wodzie zapewniło warunki do powstania kationowych produktów hydrolyzy wcześniej niezhydrolizowanego siarczanu(VI) glinu. W środowisku kwasowym, obok warunków sprzyjających powstawaniu polimerycznych produktów hydrolyzy siarczanu(VI) glinu, istnieją również warunki do mniejszej dysocjacji substancji organicznych, co poprawiło skuteczność usuwania OWO, RWO oraz zanieczyszczeń powodujących barwę wody [5, 11, 18].

Odwrótne zależności w przypadku usuwania substancji organicznych (OWO i RWO) oraz zmniejszenia intensywności barwy wystąpiła podczas alkalizacji wody. Skutkiem alkalizacji wody do  $\text{pH}=8,5$  było zmniejszenie skuteczności usuwania OWO w przypadku wszystkich testowanych koagulantów oraz brak usuwania RWO przez siarczan(VI) glinu. Negatywny wpływ alkalizacji wody z  $\text{pH}=8,0$  do  $\text{pH}=8,5$ , w przypadku usuwania substancji organicznych



Rys. 5. Wpływ korekty pH i rodzaju koagulantu ( $3\text{gAl/m}^3$ ) na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej  
Fig. 5. Effect of pH adjustment and coagulant type ( $3\text{gAl/m}^3$ ) on efficacy of contaminant removal from groundwater

Tabela 6. Wpływ alkaliczacji wody z pH=8 do pH=8,5 na skuteczność procesu koagulacji ( $3\text{gAl/m}^3$ )

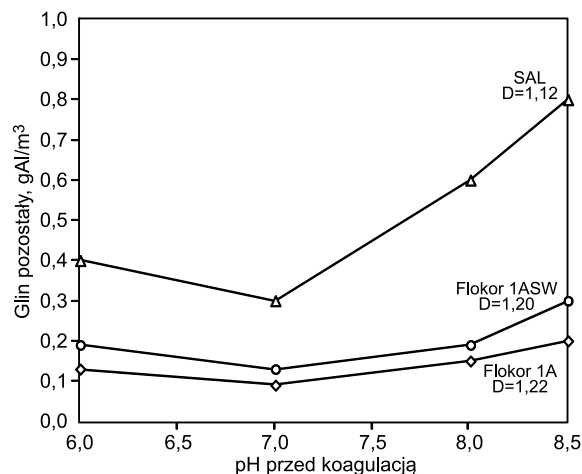
Table 6. Effect of water alkalization from pH=8 to pH=8.5 on coagulation process efficacy ( $3\text{gAl/m}^3$ )

Koagulant	OWO	RWO	Barwa
	Zmniejszenie skuteczności, %		
SAL*	7	6	12
Flokor 1ASW	3	4	7
Flokor 1A	1	3	3

\*siarczan(VI) glinu

oraz związków barwnych, był najmniejszy w przypadku koagulantu Flokor 1A (tab. 6), który zawierał największą ilość polimerowych form glinu ( $\text{Al}_b=54\%$ ). Potwierdza to słuszność doniesień literaturowych, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane są także mniej wrażliwe na zmiany wartości pH, ponieważ produkty wstępnej hydrolizy (zachodzącej podczas wytwarzania koagulantu) są bardziej stabilne w wodzie niż produkty hydrolizy koagulantów wstępnie niezhydrolizowanych [21].

Analiza wyników badań wykazała również, że korekta pH, a szczególnie alkaliczacja, wpłynęła na zawartość glinu pozostałego w wodzie po koagulacji (rys. 6). Największą ilość glinu stwierdzono w próbkach wody po koagulacji siarczanem(VI) glinu w całym zakresie pH ( $6 \div 8,5$ ). W przypadku koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, w zakresie pH od 6 do 8, zawartość glinu pozostałego była  $\leq 0,2\text{gAl/m}^3$ , natomiast przy pH=8,5 tylko po koagulacji koagulantem Flokor 1A uzyskano dopuszczalną ilość glinu pozostałego ( $0,2\text{gAl/m}^3$ ). W przypadku wszystkich testowanych koagulantów najmniejszą ilość glinu pozostałego stwierdzono w próbkach wody przy pH=7, a największą przy pH=8,5. Zwiększenie zawartości glinu pozostałego w zakresie pH od 8 do 8,5 było spowodowane powstawaniem jonów  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Negatywny wpływ alkaliczacji wody z pH=8 do pH=8,5 był jednak mniejszy w przypadku stosowania chlorków poliglinu niż siarczanu(VI) glinu.



Rys. 6. Wpływ korekty pH i rodzaju koagulantu ( $3\text{gAl/m}^3$ ) na zawartość glinu pozostałego w wodzie  
Fig. 6. Effect of pH adjustment and coagulant type ( $3\text{gAl/m}^3$ ) on the aluminum content remaining in groundwater

## Wnioski

◆ Skuteczność koagulantów glinowych w usuwaniu zarówno zanieczyszczeń organicznych, jak i nieorganicznych z wody podziemnej (z wyjątkiem związków manganu) zwiększała się wraz ze wzrostem dawki tych koagulantów, zmniejszeniem wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego (D) w ujmowanej wodzie oraz wzrostem temperatury.

◆ Koagulanty wstępnie zhydrolizowane zapewniły większą skuteczność usuwania zanieczyszczeń niż siarczan(VI) glinu. Spośród koagulantów wstępnie zhydrolizowanych większą skuteczność usuwania zanieczyszczeń zapewnił Flokor 1A zawierający prawie 2-krotnie większą ilość polimerowych form glinu ( $\text{Al}_b=54\%$ ) niż Flokor 1ASW ( $\text{Al}_b=28\%$ ).

♦ Zakwaszenie wody przed procesem koagulacji do pH=6, bez względu na rodzaj testowanego koagulantu, zwiększyło skuteczność usuwania substancji organicznych oraz zanieczyszczeń powodujących barwę wody, natomiast alkalizacja do pH=8,5 zwiększyła skuteczność usuwania związków żelaza i manganu oraz zmniejszenia mętności wody.

♦ Korzystny wpływ zakwaszenia wody w przypadku usuwania substancji organicznych oraz zanieczyszczeń barwnych był największy w przypadku stosowania niezhydroлизованego wstępnie siarczanu(VI) glinu.

♦ Wraz ze wzrostem zasadowości testowanych koagulantów glinowych, a tym samym stopnia ich polimeryzacji, zmniejszała się zawartość glinu pozostałego oraz stopień zakwaszenia oczyszczonej wody, a także wrażliwość koagulantu na zmiany jej temperatury i pH.

## LITERATURA

1. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M. RAK: Wpływ wybranych parametrów oczyszczanych wód na skuteczność procesu koagulacji. *Ekotechnika* 2002, nr 2, ss. 10–13.
2. J.E. van BENSCHOTEN, J.K. EDZWALD: Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – II. Coagulation of fulvic Acid using alum and polyaluminum chloride. *Water Research* 1990, Vol. 24, No. 12, pp. 1527–1535.
3. A.M. ANIELAK: Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
4. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Wpływ odczynu wody na skuteczność redukcji barwy i utlenialności w procesie koagulacji. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1979, nr 9, ss. 272–276.
5. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
6. W.P. CHENG, F.H. CHI: A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method. *Water Research* 2002, Vol. 36, pp. 4583–4591.
7. C. HUANG, H. SHIU: Interactions between alum and organics in coagulation. *Colloids and Surface* 1996, Vol. 113, No. 1–2, pp. 155–163.
8. M.R. JEKEL: Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water Research* 1986, Vol. 12, pp. 1535–1542.
9. B. LIBECKI, J. DZIEJOWSKI: Optimization of humic acids coagulation with aluminum and iron(III) salts. *Polish Journal of Environmental Study* 2008, Vol. 17, No. 3, pp. 397–403.
10. B. LIBECKI, J. DZIEJOWSKI: Changes in iron(II) and iron(III) content in solution of humic acids during coagulation by means of monomeric iron(III) salts. *Polish Journal of Environmental Study* 2010, Vol. 19, No. 5, pp. 1089–1093.
11. M. RAK, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Przydatność wstępnie zhydroлизованych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody. Mat. konf. „Mikrozanieszczenia w środowisku człowieka”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa–Ustroń 2002, ss. 9–19.
12. A. KARCZEWSKA: Skuteczność koagulacji grup związków barwnych w wodach. Rozprawa doktorska. Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 1985 (praca niepublikowana).
13. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Usuwanie substancji humusowych z wody w środowisku alkalicznym (Humic substances removal from natural water in an alkaline medium). *Ochrona Środowiska* 1988, vol. 10, nr 2, ss. 3–5.
14. M. PERCHUĆ: Współdziałanie żelaza i kwasów humusowych w kształtowaniu sposobu uzdatniania barwnych wód podziemnych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
15. M. RAK, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Możliwość minimalizacji niepożądanych skutków procesu koagulacji siarczanem glinu (Minimizing the adverse effects of alum coagulation). *Ochrona Środowiska* 2001, vol. 23, nr 3, ss. 13–16.
16. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Mętność: istotny wskaźnik jakości wody oraz jej wpływ na przebieg koagulacji. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1995, nr 5, ss. 154–156.
17. M.R. JEKEL: Interactions of humic acids and aluminium salts in the flocculation process. *Water Research* 1986, Vol. 20, No. 12, pp. 1535–1542.
18. B.A. DEMPSEY, R.M. GANHO, C.R. O'MELIA: The coagulation of humic substances by means of aluminum salts. *Journal American Water Works Association* 1984, Vol. 76, pp. 141–150.
19. J. MAĆKIEWICZ: Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji wód. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1987.
20. M. ŚWIDERSKA BRÓŹ: Wpływ pH na usuwanie kwasów humusowych z wody. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1984, nr 10, ss. 153–157.
21. D.K. EDZWALD, D.J. PERNITSKY, W.L. PARMENTER: Polyaluminum coagulants for drinking water treatment, chemistry and selection. *Chemical Water and Wastewater Treatment VI*, Springer-Verlag 2000, pp. 3–14.
22. A. NOWACKA, M. WŁODARCZYK-MAKUŁA: Wpływ wybranych koagulantów glinowych wstępnie zhydroлизованych na poprawę jakości uzdatnianej wody (Impact of selected pre-hydrolyzed aluminum coagulants on improving of treated water quality). *Rocznik Ochrona Środowiska* 2014, vol. 16, ss. 336–350.
23. B.A. DEMPSEY, H. SHEU, T.M. TANZEER AHMED, J. MENTINK: Polyaluminum chloride and alum coagulation of clay-fulvic acid suspensions. *Journal American Water Works Association* 1985, Vol. 77, pp. 74–80.
24. B.A. DEMPSEY, R.M. GANHO, C.R. O'MELIA: The coagulation of humic substances by means of aluminium salts. *Journal American Water Works Association* 1984, Vol. 76, No. 4, pp. 141–151.
25. J.K. EDZWALD, J.E. van BENSCHOTEN: Aluminum coagulation of natural organic matter. *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer-Verlag 1990.
26. I. KRUPIŃSKA: Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej ze szczególnym uwzględnieniem usuwania związków żelaza. Rozprawa doktorska. Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2006 (praca niepublikowana).
27. Koagulant siarczan(VI) glinu. Informacja katalogowa, Kemipol sp. z o.o.
28. Koagulanty Flokor 1A i Flokor 1ASW. Informacja katalogowa, Dempol-Eco.
29. Z. WEIZHI, G. BAOYU, Y. QINYAN, L. LILI, W. YAN: Al-Ferron kinetics and quantitative calculations of Al(III) species in polyaluminium chloride coagulants. *Colloids and Surfaces* 2006, Vol. 278, pp. 235–240.
30. I.M. SOLOMENTSEVA, S. BARANY, J. GREGORY: Surface properties and aggregation of basic aluminium sulphate hydrolysis products. Electrokinetic potential and hydration of BAS hydrolysis product particles. *Colloids and Surfaces* 2004, Vol. 230, pp. 117–129.
31. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417.
32. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 72, poz. 466.
33. I. KRUPIŃSKA, W. KOWALCZYK, G. SZCZEPANIAK: Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie podziemnej na skuteczność jej oczyszczania (Effect of coexistence ratio of organic substances and total iron in groundwater on its treatment efficacy). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 3, ss. 27–34.

**Krupinska, I. Effect of Temperature and pH on the Effectiveness of Pollutant Removal from Groundwater in the Process of Coagulation. *Ochrona Srodowiska* 2015, Vol. 37, No. 3, pp. 35–42.**

**Abstract:** The subject of this research was groundwater from Quaternary formations with the increased concentration of organic substances. Successful treatment of such water generates technological problems and is practically impossible by means of traditional groundwater treatment processes. Laboratory tests showed that the prehydrolyzed aluminum coagulants (Flokor 1, Flokor 1ASW) had higher efficacy of organic (TOC, DOC) and inorganic (Fe, Mn) compound removal from groundwater

than alum due to higher content of polymeric aluminum species. Water acidification up to pH=6 prior to coagulation, regardless of the coagulant type, led to an increased efficacy of organic substances and color impurities removal. Moreover, alkalization of water up to pH=8.5 resulted in more efficient removal of iron, manganese and particles being a measure of water turbidity. It was demonstrated that with an increase in polymerization degree of aluminum coagulants both the remaining aluminum concentration in treated water as well as the coagulant sensitivity to changes in temperature and pH of the treated water decreased.

**Keywords:** Water treatment, pH-value, alum, polyaluminum chlorides, coagulant polymerization degree.