

Lech SMOCZYŃSKI<sup>1</sup>, Kamilla Teresa MUŃSKA<sup>1</sup>, Marta KOSOBUCKA<sup>1</sup>  
Bogusław PIEROŻYŃSKI<sup>1</sup>, Regina WARDZYŃSKA<sup>1</sup> i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST<sup>1</sup>

## DESTABILIZACJA ŚCIEKÓW MODELOWYCH W PROCESIE KOAGULACJI CHEMICZNEJ

### DESTABILIZATION OF MODEL WASTEWATER IN THE CHEMICAL COAGULATION PROCESS

**Abstrakt:** W niniejszej pracy przedstawiono, opisano i zinterpretowano wyniki badań laboratoryjnych procesu koagulacji-flokulacji ścieków modelowych. Zastosowane ścieki modelowe okazały się podatne na oczyszczanie metodą koagulacji chemicznej. Zastosowano i porównano dwa komercyjne koagulanty: PAC - wyprodukowany w zakładach chemicznych DEMPOL-ECO oraz PIX - wyprodukowany przez firmę KEMIPOL. Do przedstawienia i analizy uzyskanej bazy danych doświadczalnych z powodzeniem zastosowano model matematyczny w postaci wielomianu drugiego stopnia. Minimum takiej paraboli każdorazowo stanowiła dawka koagulantu precyzyjnie obliczana i traktowana jako dawka optymalna. Zastosowanie wyższej, aniżeli optymalna, dawki koagulantu prowadziło każdorazowo do obniżenia stopnia oczyszczenia koagulowanych ścieków. Szczegółowa analiza wyników usuwania mętności, zawiesin, fosforu ogólnego i zanieczyszczeń określanych w skali ChZT pokazała, że PAC skuteczniej i wydajniej, aniżeli PIX, koagulował badane ścieki modelowe.

**Słowa kluczowe:** koagulacja chemiczna, ścieki modelowe, dawka koagulantu

### Wprowadzenie

Na dopływie do oczyszczalni ścieki poddaje się wstępnej koagulacji chemicznej. W rezultacie ciągu procesów koagulacja - agregacja - flokulacja uzyskuje się destabilizację części koloidów ściekowych. Kationy glinu bądź żelaza(III), zapewniające wstępne skoagulowanie przeciwnie naładowanych, a więc ujemnych koloidów ściekowych, pochodzą z powszechnie stosowanych koagulantów nieorganicznych [1, 2] o odpowiednich nazwach handlowych PAC (PACl) lub PIX. Agregacja i flokulacja stanowią rezultat procesów, w których cząstki utworzone podczas tzw. koagulacji skrytej formują większe agregaty - kłaczkę [3, 4]. Podstawowy problem proceduralny oczyszczania ścieków metodą koagulacji chemicznej [5, 6] stanowi wybór koagulantu oraz precyzyjne określenie jego optymalnej dawki [7, 8]. Zarówno niedomiar, jak i nadmiar koagulantu prowadzi do obniżenia jego zdolności koagulacyjnej [9, 10]. Nadmiar koagulantu prowadzić może do częściowego uwalniania skoagulowanych zanieczyszczeń ściekowych w rezultacie peptyzacji osadu utworzonego w środowisku optymalnej dawki koagulantu.

Teoretycznie w warunkach dawki optymalnej koagulantu potencjał elektrokinetyczny dzeta  $\zeta$  (zwany często potencjałem zeta) koagulowanych ścieków powinien wynosić zero [9]. W praktyce jednak często maksimum oczyszczenia ścieków uzyskuje się przy wartości  $\zeta \neq 0$  [11] i dlatego ciągle stosuje się empiryczną metodę wyznaczania optymalnej dawki koagulantu metodą tzw. "jar-testu" [7, 8]. Jednakże z naukowego punktu widzenia najkorzystniejsze jest precyzyjne obliczanie dawki koagulantu, korzystając z oryginalnej, szerokiej bazy danych doświadczalnych "dopasowanych" do określonego, konkretnego

<sup>1</sup> Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, tel. 89 523 36 86, fax 89 523 48 01, email: lechs@uwm.edu.pl

modelu matematycznego. Stąd w niniejszej pracy przedstawiono bazę danych z badań laboratoryjnych procesu koagulacji chemicznej ścieków modelowych, która z powodzeniem została dopasowana do konkretnego modelu matematycznego - paraboli.

## Metodyka

Badania laboratoryjne prowadzono w 2008 roku na ściekach modelowych, otrzymywanych przez rozpuszczenie stałej, precyzyjnie odważonej odważki mleka w proszku firmy NESTLE w 2000 cm<sup>3</sup> roztworu wodnego, w którym znajdowało się każdorazowo 10 cm<sup>3</sup> buforu fosforanowego, stanowiącego dodatkowe źródło fosforu, ograniczającego zmiany pH. Zapasowy 1 dm<sup>3</sup> roztworu buforu fosforanowego zawierał 8,80 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i 101,0 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Do siedmiu zlewek odmierzano dokładnie po 200 cm<sup>3</sup> świeżo przygotowanych ścieków i przeznaczoną wyłącznie do tego celu pipetą dozowano handlowy (stężony) roztwór badanego koagulantu w następujących ilościach:

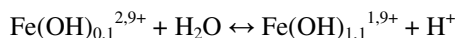
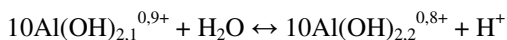
- zlewka nr 1 = 0 kropli koagulantu,
- zlewka nr 2 = 3 krople koagulantu,
- zlewka nr 3 = 5 kropli koagulantu,
- itd.

Dawki koagulantu w mg na 1 dm<sup>-3</sup> ścieków obliczono, wykorzystując wyniki pomiaru objętości 100 kropli koagulantu (prowadzono każdorazowo w 5 powtórzeniach). Na podstawie takiego pomiaru określono objętość jednej kropli wraz z odchyleniem standardowym SD, wynoszącym ok. 0,2%. Po dodaniu koagulantu do ścieków układ intensywnie (ok. 150 rpm) mieszano przez ok. 15 sekund, a po upływie 30 minut sedymentacji pobierano starannie pipetą z nad osadu 2 cm<sup>3</sup> próbki ścieków do analiz i pomiarów fizykochemicznych. W próbkach oznaczano standardowo ChZT, fosfor ogólny, zawiesinę oraz pH. Pomiary i analizy wykonano za pomocą spektrofotometru HACH według standardowych procedur [12]. Test koagulacyjno-flokulacyjny dla każdego z koagulantów wykonano w siedmiu powtórzeniach, odrzucając każdorazowo 2 największe i 2 najmniejsze wartości. Z pozostałych danych każdorazowo obliczano wartość średnią i odchylenie standardowe SD. Na podstawie uzyskanych danych ustalano dawkę optymalną (patrz dalej rozdział omówienie i dyskusja wyników). W badaniach zastosowano następujące koagulanty nieorganiczne:

- 1) PAC - wyprodukowany w zakładach chemicznych DEMPOL-ECO w postaci wodnego roztworu o zabarwieniu jasnoszarym, gęstości 1,28 g · dm<sup>-3</sup>, o następującym składzie: 20,68% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,5% Cl<sup>-</sup> i 0,02% Fe,
- 2) PIX - wyprodukowany przez firmę KEMIPOL o przybliżonym wzorze chemicznym Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, w postaci ciemnobrązowego 40-42% roztworu, o gęstości 1,5-1,6 g · dm<sup>-3</sup>, o następującym składzie: 11-12,6% Fe<sup>3+</sup> i 0,2-0,75 Fe<sup>2+</sup>.

## Omówienie i dyskusja wyników

Badane ścieki modelowe charakteryzowały się pH = 7,5. Wraz ze wzrostem dawki koagulantu Fe i Al pH ścieków obniżało się odpowiednio do pH ≈ 5,5 i pH ≈ 6,0. Obniżenie pH układu było wynikiem procesu kationowej hydrolizy zastosowanych koagulantów, np.:

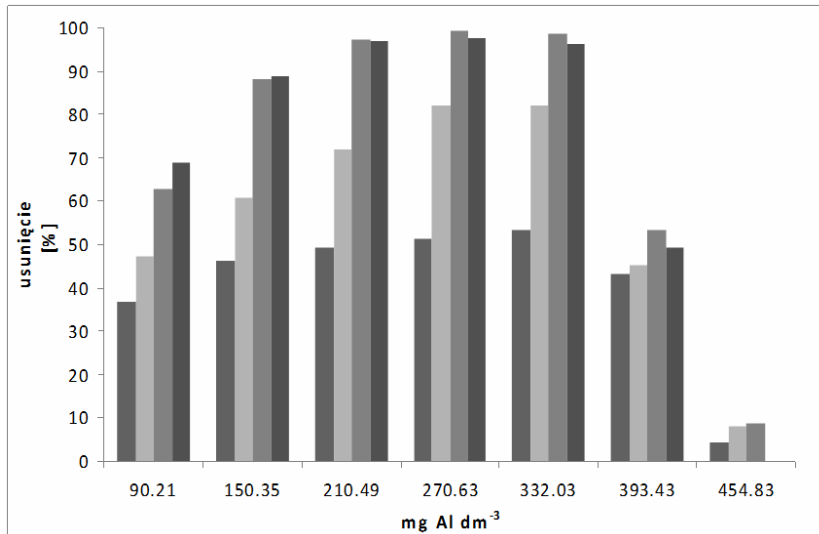


Wiele specyficznych kationów glinu i żelaza [13] może tworzyć się w koagulowanych ściekach, w zależności od ich składu i stężenia, stąd proces hydrolizy koagulantu stanowi pierwszy etap formowania w układzie (ściekach) dodatniego zolu o ogólnym wzorze:



Końcowe etapy oczyszczania ścieków metodą koagulacji chemicznej to flokulacja i w końcu separacja faz w wyniku sedymentacji (lub flotacji) powstałego osadu pokoagulacyjnego.

Zmiany stężenia kolejno: ChZT, fosforu, mętności i zawiesiny w ściekach koagulowanych za pomocą PAC-u przedstawiono na rysunku 1. Każdorazowo wraz ze wzrostem dawki jonów  $\text{Al}^{3+}$  rośnie stopień usunięcia badanych składników ścieków. Po osiągnięciu minimum stężenia odpowiadającego maksimum usunięcia dalsze zwiększanie dawki koagulantu skutkuje pogorszeniem się parametrów ścieków oczyszczonych. Taki przebieg zależności *usunięcie* = *f*(*dawki koagulantu*) jest charakterystyczny dla wielomianu II stopnia, a więc dla paraboli opisującej np. usuwanie ChZT z koagulowanych ścieków:  $y = 0,14x^2 + 69,7x + 14986$ . Koncepcję „dopasowania” bazy uzyskanych wyników do tego modelu matematycznego potwierdzają wysokie współczynniki determinacji  $R^2$  osiągające wartości 0,93 i 0,98 np. dla regularnych parabol ilustrujących odpowiednio usunięcie ChZT i mętności z koagulowanych ścieków.



Rys. 1. Zmiany stężenia ChZT, fosforu, mętności i zawiesiny za pomocą PAC-u

Fig. 1. Changes in COD, total phosphorus, turbidity and suspended solids with the use of PAC

Średnia dawka optymalna PAC-u (tab. 1), wynosząca  $235 \text{ mg Al dm}^{-3}$  (przy odchyleniu standardowym  $\text{SD} = 5$ ), obliczona jako średnia wartość współrzędnej  $x$  dla

minimum paraboli (rys. 1), zapewniła całkowite usunięcie mętności i zawiesin z koagulowanych ścieków. Optymalna dawka PIX-u (tab. 1), wynosząca  $452 \text{ mg Fe dm}^{-3}$  ( $SD = 24$ ), obniżyła mętność koagulowanych ścieków do ok.  $58 \text{ mg dm}^{-3}$  oraz zawiesin do ok.  $36 \text{ mg dm}^{-3}$  (rys. 2). ChZT ścieków oczyszczanych PAC-em obniżyło się do ok. 6400, natomiast stężenie fosforu ogólnego do ok.  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (rys. 1). Optymalna dawka PIX-u (rys. 2) zapewniła obniżenie ChZT jedynie do ok. 9600, natomiast fosforu tylko do ok.  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ .

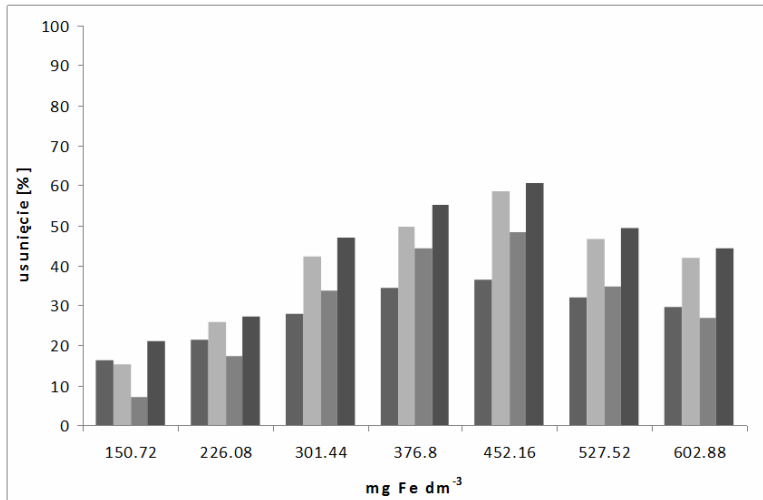
Średnie dawki optymalne w mg Al (PAC) lub Fe (PIX) na  $\text{dm}^3$  ścieków

Tabela 1

Table 1

Average optimal coagulant doses in mg Al (PAC) and Fe (PIX) per  $\text{dm}^3$  of wastewater

	ChZT	Fosfor	Mętność	Zawiesina	Średnia	SD
PAC	241	236	233	230	235	4,7
PIX	472	420	470	446	452	24



Rys. 2. Zmiany stężenia ChZT, fosforu, mętności i zawiesiny za pomocą PIX-u

Fig. 2. Changes in COD, total phosphorus, turbidity and suspended solids with the use of PIX

Obliczono, że 1 mg Al z PAC-u usuwał 0,3-0,4 mg mętności i zawiesin, podczas gdy 1 mg Fe z PIX-u tylko 0,08 mg. W próbkach ścieków koagulowanych PAC-em (rys. 1) 1 mg Al usuwał 35 mg ChZT, a 1 mg Fe z PIX-u (rys. 2) usuwał jedynie 10 mg ChZT. Odpowiednie usunięcia fosforu ogólnego wyniosły 0,41 mg na 1 mg Al oraz tylko 0,11 mg na 1 mg Fe.

Bezpośrednie porównanie efektów oczyszczania badanych ścieków koagulowanych PAC-em i PIX-em (rys. 2) pokazuje, że niższe dawki PAC-u zapewniły korzystniejsze wyniki oczyszczania aniżeli wyższe dawki PIX-u. Wskazuje to na zróżnicowany wpływ odpowiednich anionów na koagulację: chlorkowych z PAC-u i siarczanowych(VI) z PIX-u,

a także na większe prawdopodobieństwo obecności wstępnie zhydrolizowanych form glinu w PAC-u aniżeli wyższe form żelaza w PIX-ie.

Efektywność optymalnych dawek PAC-u

Tabela 2

Effectiveness of the optimal doses of PAC

Table 2

Dawka [mg Al · dm <sup>-3</sup> ]	Składnik ścieków [mg (skł.) · dm <sup>-3</sup> ]	Usunięcie [mg · dm <sup>-3</sup> ]	Usunięcie średnio [%]	Efektywność [mg skł./ 1 mg Al]
241	ChZT (ChZT <sub>0</sub> = 14500±500)	8336	56	35
236	Fosfor (Fosfor <sub>0</sub> = 110±10)	96	79	0,41
233	Mętność (Mętność <sub>0</sub> = 95±5)	93	100	0,40
230	Zawiesina (Zawiesina <sub>0</sub> = 70±5)	70	94	0,30

Tabela 3

Efektywność optymalnych dawek PIX-u

Table 3

Effectiveness of the optimal doses of PIX

Dawka [mg Fe · dm <sup>-3</sup> ]	Składnik ścieków [mg (skł.) · dm <sup>-3</sup> ]	Usunięcie [mg · dm <sup>-3</sup> ]	Usunięcie średnio [%]	Efektywność [mg skł./ 1 mg Fe]
472	ChZT (ChZT <sub>0</sub> = 14500±500)	4768	34	10
420	Fosfor (Fosfor <sub>0</sub> = 110±10)	47	41	0,11
470	Mętność (Mętność <sub>0</sub> = 95±5)	39	39	0,08
446	Zawiesina (Zawiesina <sub>0</sub> = 70±5)	36	49	0,08

Niektórzy badacze procesu koagulacji [9] wskazują jony chlorkowe jako korzystniejsze, aniżeli SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, podczas flokulowania zanieczyszczeń ściekowych. Takie stanowisko może być rezultatem uproszczonej interpretacji powszechnie znanej reguły koagulacyjnej Hardy'ego i Schultza, bowiem można oczekiwać, iż „samokoagulacyjna” zdolność anionów siarczanowych(VI) pochodzących z PIX-u jest co najmniej 10-krotnie większa aniżeli jonów chlorkowych z PAC-u. Z tego punktu widzenia zol wytworzony w ściekach przez PAC jest stabilniejszy aniżeli zol wytworzony przez PIX. Destabilizacja zolu {Al(OH)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> wymaga więc większej ilości ujemnie naładowanych zanieczyszczeń w procesie koagulacji ścieków aniżeli destabilizacja zolu {Fe(OH)<sub>3</sub>}<sub>n</sub>. Podatniejszy na destabilizację zol {Fe(OH)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> ma więc mniejszą zdolność „konsumowania” zanieczyszczeń ściekowych.

Wyższa zdolność koagulacyjna PAC-u, aniżeli PIX-u, może wynikać również z wielokrotnie stwierdzonej obecności w tym koagulancie jonów o wartościowości wyższej niż +3, np. Al<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub><sup>4+</sup>, a w szczególności stabilnego polikationu AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub><sup>7+</sup> [9, 13]. Prosta ekstrapolacja reguły koagulacyjnej Hardy'ego i Schultza:

$$Ka^+ : Ka^{2+} : Ka^{3+} : Ka^{4+} : \dots Ka^{7+} = 1 : (10) 20 : 500 : 10\ 000 : \dots 80\ 000\ 000$$

dowodzi, że nawet niewielki 0,1-procentowy dodatek powyższego polikationu „Al<sub>13</sub><sup>7+</sup>” (z uwzględnieniem zawartości 7 jonów glinu) powinien skutkować nawet 10-krotnym wzrostem zdolności koagulacyjnej PAC-u. Stabilne polikationy Al<sub>13</sub><sup>7+</sup> i inne jony glinu

(+4, +5, +6) odgrywają niezwykle ważną rolę we wstępnym i zarazem najważniejszym etapie tzw. koagulacji skrytej, gdzie skutecznie i wydajnie neutralizują ujemnie naładowane zanieczyszczenia odpowiedzialne np. za ChZT, mętność i zawiesiny ściekowe.

## Wnioski

Badane ścieki modelowe okazały się podatne na oczyszczanie metodą koagulacji chemicznej. Wyniki badań laboratoryjnych były matematycznie zgodne z przebiegiem wielomianu drugiego stopnia. Z minimum paraboli precyzyjnie oblicza się wartość optymalnej dawki koagulantu. Zastosowanie wyższej, aniżeli optymalna, dawki koagulantu prowadziło każdorazowo do obniżenia stopnia oczyszczenia koagulowanych ścieków. PAC skuteczniej i wydajniej, aniżeli PIX, koagulował badane ścieki modelowe.

## Literatura

- [1] Jiang JQ, Lloyd B. *Water Res.* 2002;36(6):1397-1408. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00358-X.
- [2] Pernitsky DJ, Edzwald JK. *J Water Supply Res T.* 2003;52(6):395-406.
- [3] Bottero JY, Tchoubar D, Axelos MAV, Quienne P, Fiessinger F. *Langmuir.* 1990;6(3):596-602. DOI: 10.1021/la00093a014.
- [4] Smoczyński L, Wardzyńska R. *J Colloid Interf Sci.* 1996;183(2):309-314. DOI: 10.1006/jcis.1996.0551.
- [5] Aguilar MI, Llor M, Soler O, Ortu JF. *Water Res.* 2002;36(11):2910-2919. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00508-5.
- [6] Georgiou D, Aivazidis A, Hatiras J, Gimouhopoulos K. *Water Res.* 2003;37(9): 2248-2250. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00481-5.
- [7] Clark T, Stephenson T. *Water Res.* 1998;33(7):1730-1735. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00372-8.
- [8] Rossini M, Garcia-Garrido J, Galluzzo M. *Water Res.* 1999;33(8):1817-1826. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00367-4.
- [9] Duan J, Gregory J. *Adv Colloid Interfac.* 2003;100-102:475-502. DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00067-2.
- [10] Ratnaweera H, Overview of coagulant dosing control. *Chemical Water and Wastewater Treatment VII*, Hahn HH, Hoffman E, Ødegaard H, editors. Vol. VII, IWA Publishing, London; 2004:3-13. ISBN: 1 84339 009 4.
- [11] Xagorarakis I, Harrington GW. *J Environ Eng.* 2004;130(12):1424-1432. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:12(1424).
- [12] HACH DR/2000 Spectrophotometer Handbook Procedure Manual. Hach Company, Loveland, USA; 1993.
- [13] Gerard F, Boudot JP, Ranger J. *Appl. Geochem.* 2001;16:513-529. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00048-2.

## DESTABILIZATION OF MODEL WASTEWATER IN THE CHEMICAL COAGULATION PROCESS

Department of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture  
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

**Abstract:** This paper discusses the results of laboratory analyses of the coagulation and flocculation of model wastewater. The investigated wastewater was susceptible to treatment by chemical coagulation. The effectiveness of two commercial coagulants, PAC produced at the DEMPOL-ECO Chemical Plant and PIX manufactured by KEMIPOL, was compared. A mathematical model relying on a second-degree polynomial was used to describe and analyze experimental data. In each case, the parabola minimum point was a precisely determined coagulant dose, regarded as the optimal dose. The application of a coagulant dose higher than the optimal dose reduced the effectiveness of wastewater treatment by coagulation. A detailed analysis of turbidity, suspended solids, total phosphorus and pollutant removal measured by the COD test revealed that PAC was a more effective and a more efficient coagulant than PIX.

**Keywords:** chemical coagulation, model wastewater, coagulant dose