

IZABELA KRUPIŃSKA\*, ALEKSANDRA KONKOL\*\*

## WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH NA PRZEBIEG I SKUTECZNOŚĆ PROCESU KOAGULACJI W OCZYSZCZANIU WÓD PODZIEMNYCH

### *Streszczenie*

*W artykule przedstawiono i omówiono wyniki badań dotyczące wpływu wybranych parametrów technologicznych procesu koagulacji takich jak : rodzaj i dawka koagulantu, temperatura oczyszczanej wody, czas i szybkość mieszania podczas flokulacji na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej. Analiza wyników badań wykazała, że skuteczność testowanych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń z wody podziemnej zwiększała się wraz z dawką testowanych koagulantów, wzrostem temperatury oczyszczanej wody, a także wydłużeniem czasu flokulacji. Najlepszą skuteczność oczyszczania wody podziemnej zapewnił koagulant wstępnie zhydrolizowany chlorek poliglinu Flokor 1,2A. Najmniej skutecznym koagulantem okazał się koagulant żelazowy siarczan(VI) żelaza(III) – PIX-112.*

Słowa kluczowe: woda podziemna, substancje organiczne, koagulacja, temperatura oczyszczanej wody, czas i intensywność mieszania fazy flokulacji

### WPROWADZENIE

Koagulacja jest procesem powszechnie stosowanym w oczyszczaniu większości wód powierzchniowych, rzadziej infiltracyjnych i podziemnych [Perchuć 1995; Kowalski 2000; Nawrocki 2002; Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Krupińska, Świdorska-Bróz 2008; Krupińska 2009; Krupińska 2010a; Albrektiene i in. 2011; Krupińska i in. 2013]. Zapewnienie optymalnych parametrów technologicznych przebiegu procesu koagulacji (rodzaju i dawki koagulantu/flokulantu, wartości pH oraz warunków hydraulicznych) umożliwia częściowe usunięcie rozpuszczonych domieszek/zanieczyszczeń z wody oraz minimalizację niepożądanych skutków procesu koagulacji [Stumm i Morgan 1996; Kowal i Świdorska-Bróz 2007].

\* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

\*\* Student, Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska

ska-Bróz 2007]. Efektem skutecznej koagulacji oprócz zmniejszenia mętności i intensywności barwy jest również zmniejszenie ilości prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji i utleniania chemicznego, mikrozanieczyszczeń takich jak WWA, DDT, metali ciężkich, a także bakterii i wirusów [Świdarska-Bróz 1984; Perchuć i Ziółkowska 1995; Rak i Świdarska-Bróz 2001; Nawrocki 2002; Perchuć 2004; Krupińska 2012c]. Pierwszą fazą procesu koagulacji, jest faza destabilizacji zanieczyszczeń, występująca bezpośrednio po dodaniu koagulantu [Maćkiewicz 1987]. Zasadniczą rolę podczas fazy destabilizacji ma dobór właściwej dawki koagulantu, która będzie powodowała dostateczne zmniejszenie potencjału elektrokinetycznego układu koloidalnego oraz odpowiednie wymieszanie koagulantu z wodą [Nawrocki 2002]. Drugą fazą procesu koagulacji jest faza flokulacji. O kinetyce procesu flokulacji współdecydują: czas flokulacji, rodzaj i dawka koagulantu, charakter usuwanych zanieczyszczeń, temperatura oczyszczanej wody oraz warunki hydrauliczne. Intensywność mieszania podczas fazy flokulacji dobiera się tak, aby nie następowała sedimentacja kłaczków osadu oraz ich rozrywanie [Apolinarski i in. 2008; Krupińska 2011a; Krupińska 2012b]. Bez względu na rodzaj koagulantu zbyt długie i intensywne mieszanie w fazie flokulacji może wpłynąć destrukcyjnie na strukturę kłaczków oraz desorpcję zanieczyszczeń [Krupińska 2011a]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [Nawrocki 2002] wraz ze wzrostem temperatury oczyszczanej wody oraz dawki koagulantu zwiększa się szybkość flokulacji. O wyborze koagulantu decyduje jego zdolność do destabilizacji usuwanych zanieczyszczeń oraz pewność tworzenia trwałych, stabilnych i trudno rozpuszczalnych kłaczków, podatnych na sedimentację i usuwanie z wody. Analizując skuteczność koagulantów bierze się pod uwagę głównie stopień usuwania zanieczyszczeń oraz możliwość wystąpienia negatywnych skutków procesu koagulacji, takich jak agresywność kwasowęglowa wody. Stosowanie właściwego koagulantu oraz jego optymalnej dawki jest jednym z warunków skuteczności procesu koagulacji [Świdarska-Bróz i Krupińska 2004; Kowal i Świdarska-Bróz 2007]. Stwierdzono, że koagulanty glinowe są skuteczniejsze w eliminacji związków barwnych niż sole żelaza. Produkty hydrolizy glinu nie tworzą barwnych połączeń z substancjami organicznymi w przeciwieństwie do form żelaza, które tworzą rozpuszczone, barwne kompleksy ze związkami organicznymi, w tym z substancjami humusowymi [Krupińska i in. 2013; Krupińska 2014]. Wykazano również, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane takie jak np. chlorki poliglinu zapewniają większą skuteczność usuwania substancji organicznych, zmniejszenia barwy i mętności, niż siarczany (VI) glinu [Rak i Świdarska-Bróz 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Krupińska 2011b; Krupińska 2012a]. O większej efektywności koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych w usuwaniu zanieczyszczeń decyduje obecność polimerycznych kompleksów glinu o dużym dodatnim ładunku, skutecznie destabilizujących i mostkujących usuwane barwne zanieczyszczenia organiczne [Rak i Świdar-

ska-Bróz 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Krupińska 2011a; Krupińska 2014]. Do właściwego przebiegu procesu koagulacji, oprócz zapewnienia odpowiedniego koagulantu bardzo ważne jest stosowanie ich optymalnych dawek, umożliwiających maksymalne zmniejszenie bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego [Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Apolnarski i in. 2008]. Optymalne dawki koagulantów zależą głównie od pH oczyszczanej wody oraz rodzaju usuwanych koloidów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych [Minczewski i Marczenko 1998; Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Krupińska 2010b; Nawrocki 2002]. Stwierdzono, że obecność cząstek powodujących mętność i działających jednocześnie, jako obciążnik, zwiększa skuteczność obniżenia barwy oraz substancji organicznych, poprawia aglomerację oraz właściwości sedymentacyjne zawiesin pokoagulacyjnych [Świdorska-Bróz 1995; Świdorska-Bróz 2002]. Dawkowanie większej, niż wymagana ilość koagulantu nie poprawia skuteczności procesu, lecz może wręcz odwrotnie zmniejszyć jego efektywność. Zmniejszenie efektywności procesu w wyniku przedawkowania koagulantu spowodowane jest powstawaniem w oczyszczanej wodzie stabilnego układu koloidalnego o ładunku elektrycznym odpowiadającym ładunkowi stosowanego koagulantu [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Zdaniem wielu autorów [Edwards i Amirharajah 1985; Edzwald i Bunker 1994; Edzwald i Van Benschoten 1990; Rak i Świdorska-Bróz 2001], istnieje linowa stechiometryczna zależność między optymalną dawką koagulantu, a stężeniem substancji humusowych w wodzie. Jak podaje Karczewska, przy stężeniach kwasów humusowych powyżej  $10 \text{ g/m}^3$ , zależność ta jest zakłócona [Karczewska 1985]. Natomiast Eikebrokk i Fettig określili wymaganą dawkę koagulantu glinowego jako [Eikebrokk i Fettig 1990]:

$$D_{Al} (\text{g/m}^3) = 1,23 \cdot \text{Abs UV}_{254} (\text{m}^{-1}) \quad (1)$$

gdzie: Abs – absorbancja UV,  $\text{m}^{-1}$ .

Uważają również, że o stopniu usuwania substancji humusowych, poza dawką koagulantu decyduje również odczyn oraz początkowe stężenie i forma występowania substancji organicznych. Przykładem jest niejednokrotnie stwierdzana niższa skuteczność usuwania w procesie koagulacji dobrze rozpuszczalnych w wodzie kwasów fulwowych w porównaniu z efektywnością usuwania gorzej rozpuszczalnych kwasów huminowych. Generalnie, skuteczność koagulacji w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody jest wprost proporcjonalna do ich masy cząsteczkowej [Tuhkanen i in. 2004]. Wykazano, że odczyn oczyszczanej wody decyduje o formie, a tym samym o stabilności usuwanych zanieczyszczeń, a także o rodzaju i ładunku produktów hydrolizy koagulantów. Zapewnienie optymalnej wartości pH stwarza warunki maksymalnego wykorzystania koagulantu, co powoduje, że w oczyszczonej wodzie

pozostaje minimalna ilość kationu stosowanego koagulantu. Stwierdzono również, że rola pH jest większa podczas usuwania zanieczyszczeń decydujących o barwie i poziomie zanieczyszczeń organicznych niż o mętności [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Obniżenie wartości pH oczyszczanej wody, równoznaczne ze wzrostem dodatniego ładunku produktów hydrolizy koagulantów, zwiększa skuteczność neutralizacji usuwanych zanieczyszczeń organicznych, a w efekcie zwiększa stopień usuwania rozpuszczonego węgla organicznego. W przypadku koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie (np. siarczanu (VI) glinu lub siarczanu (VI) żelaza (III)), warunkiem uzyskania odpowiedniej ilości dodatnich produktów hydrolizy jest obniżenie wartości pH poniżej 6, co powoduje niestety intensyfikację korozyjności wody [Rak i Świdorska-Bróz 2002]. O przebiegu i efektywności procesu koagulacji, zwłaszcza koagulacji objętościowej, decyduje również temperatura oczyszczanej wody. Wraz z jej obniżeniem zmniejsza się skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji. Spowodowane jest to zmniejszeniem szybkości reakcji hydrolizy i strącania wodorotlenków kationów stosowanych koagulantów oraz wzrostem lepkości wody, co może powodować zmniejszenie prędkości sedymentacji zawiesin pokoagulacyjnych i gradientu prędkości ruchu wody, przy tej samej prędkości mieszania [Apolinarski i in. 2008; Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Badania prowadzone przez Kowala i Maćkiewicza, dla wody z rzeki Odry w zakresie temperatur od 1,5°C do 22,5°C wykazały, że taka sama dawka koagulantu w niższych temperaturach powodowała mniejsze obniżenie bezwzględnej wartości potencjału elektrokineetycznego, co zdaniem autorów wynikało z większej stabilności koloidów w niższych temperaturach oraz wzrostu lepkości wody [Kowal i Maćkiewicz 1976]. Według Maćkiewicza [Maćkiewicz 1987], podczas oczyszczania wód barwnych i mętnych w zakresie niskich wartości pH wzrost temperatury wody zwiększa skuteczność koagulacji. Natomiast przy  $\text{pH} > 7$  wzrost temperatury zmniejsza skuteczność obniżenia intensywności barwy, co spowodowane jest desorpcją zanieczyszczeń. Podobnego zdania jest Anielak, która uważa, że jeżeli usuwanie zanieczyszczeń następuje głównie w wyniku adsorpcji, to wyższa temperatura powoduje pogorszenie efektów koagulacji [Anielak 2000]. Ujemny wpływ niskiej temperatury oczyszczanej wody na sprawność procesu koagulacji można zmniejszyć zapewniając optymalną wartość pH lub stosując koagulanty mniej wrażliwe na zmianę temperatury, a takimi są koagulanty wstępnie zhydrolizowane [Kowal i Świdorska-Bróz 2007].

W artykule omówiono wpływ rodzaju i dawki koagulantu, temperatury oczyszczanej wody oraz czasu i intensywności mieszania podczas fazy flokulacji na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji.

### PRZEDMIOT, CEL I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań była woda podziemna z utworów czwartorzędowych, o podwyższonej zawartości substancji organicznych (OWO od 4,59 do 6,45 mgC/dm<sup>3</sup>, RWO od 4,32 do 5,51 mgC/dm<sup>3</sup> i utlenialność od 3,70 do 6,70 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>), której oczyszczanie w układzie konwencjonalnym oczyszczania wód podziemnych nie zapewnia jakości wody odpowiedniej do spożycia przez ludzi. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego wody surowej przedstawiono w tabeli 1. pH oczyszczanej wody zmieniało się w zakresie od 6,92 do 7,28, temperatura od 11,80°C do 18,50°C, a zawartość tlenu rozpuszczonego od 1,48 do 3,08 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Badana woda podziemna charakteryzowała się podwyższoną barwą do 19,71 mgPt/dm<sup>3</sup>, mętnością do 7,20 NTU i znaczną zawartością związków żelaza ogólnego do 3,94 mgFe/dm<sup>3</sup>, żelaza(II) do 3,84 mgFe/dm<sup>3</sup> i żelaza(III) do 0,35mgFe/dm<sup>3</sup>, a także manganu do 0,39 mgMn/dm<sup>3</sup>.

Tab. 1. Skład fizyczno-chemiczny oczyszczanej wody podziemnej

Tab. 1. Physicochemical parameters of the groundwater

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Wartość		
			Minimalna	Średnia	Maksymalna
1	Temperatura	°C	11,80	15,23	18,50
2	pH	-	6,92	-	7,28
3	Tlen rozpuszczony	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1,48	2,11	3,08
4	Barwa rzeczywista	mgPt/dm <sup>3</sup>	6,65	8,43	19,71
5	Mętność	NTU	2,26	4,59	7,20
6	Żelazo ogólne	mgFe/dm <sup>3</sup>	3,67	3,81	3,94
7	Żelazo (II)	mgFe/dm <sup>3</sup>	3,48	3,62	3,84
8	Żelazo (III)	mgFe/dm <sup>3</sup>	0,05	0,19	0,35
9	Mangan (Mn)	mgMn/dm <sup>3</sup>	0,21	0,31	0,39
10	Zasadowość M	mmol/dm <sup>3</sup>	3,20	3,40	3,50
11	Glin (Al)	mgAl/dm <sup>3</sup>	0,01	0,02	0,03
12	Utlenialność	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	3,70	4,20	6,70
13	OWO	mgC/dm <sup>3</sup>	4,59	5,31	6,45
14	RWO	mgC/dm <sup>3</sup>	4,32	4,88	5,51

Celem badań było określenie wpływu wybranych parametrów technologicznych procesu koagulacji takich jak: rodzaj i dawka koagulantu, temperatura oczyszczanej wody oraz czas i szybkość mieszania podczas fazy flokulacji na skuteczność oczyszczania wody podziemnej w procesie koagulacji objętościowej. Jako koagulanty stosowano: siarczan(VI) glinu (AIS), chlorek poliglinu (Flokor 1,2A) oraz siarczan(VI) żelaza(III) PIX-112. Koagulanty dawkowano w postaci wodnych roztworów, a ich dawki wyrażono w mgAl/dm<sup>3</sup> lub mgFe/dm<sup>3</sup>

i zmieniano w zakresie od 2 do 4 mgAl (Fe)/dm<sup>3</sup>. Charakterystykę testowanych koagulantów przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Charakterystyka stosowanych koagulantów [Kemipol Spółka z o.o.; Dempol-Eco]

Tab. 2. Characteristics of used coagulants [Kemipol Spółka z o.o.; Dempol-Eco]

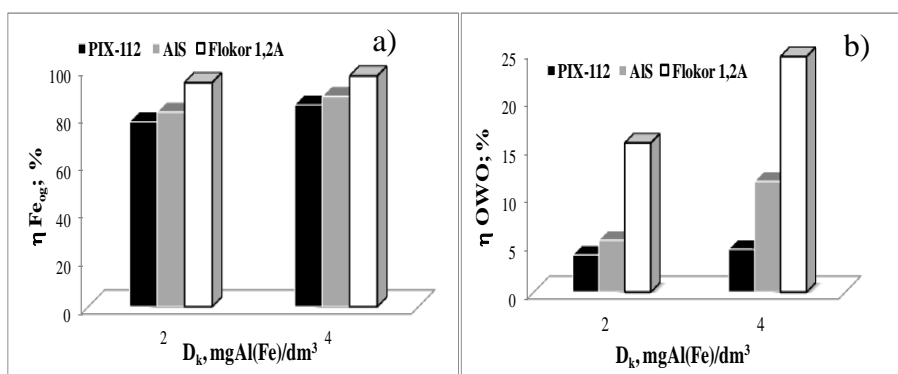
Rodzaj koagulantu	PIX-112	AlS	Flokor 1,2A
Fe <sub>og</sub> , %	11,8±0,15	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	-	7,9 ± 0,4	≤ 20,79
Al <sup>3+</sup> , %	-	4,2 ± 0,2	≤ 11,0
Cl <sup>-</sup> , %	-	-	≥ 7,0
Zasadowość, %	-	-	80,0
pH	< 1,0	2,4 ± 0,5	≤ 4,5

Proces koagulacji objętościowej prowadzono w próbach wody podziemnej o objętości 1 dm<sup>3</sup> po napowietrzaniu (15 min), stosując w seriach badań, w których określano wpływ rodzaju (AlS, Flokor 1,2A, PIX-112) i dawki koagulantu (D<sub>k</sub>=2 i 4 mgAl(Fe)/dm<sup>3</sup>) oraz temperatury oczyszczanej wody (T= 9,8°C i 16,3°C D<sub>k</sub>=3 mgAl/dm<sup>3</sup>) na efektywność procesu koagulacji, 1 minutę szybkiego mieszania z intensywnością 250 obr./min oraz 25 minut wolnego mieszania z intensywnością 30 obr./min. W seriach badań, w których określano wpływ czasu i intensywności wolnego mieszania na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji (AlS, Flokor 1,2A; D<sub>k</sub>=3mgAl/dm<sup>3</sup>) stosowano również 1 minutę szybkiego mieszania z intensywnością 250 obr./min, natomiast czas i szybkość mieszania podczas fazy flokulacji zmieniano w zakresie od 15 do 60 min oraz od 20 do 50 obr./min. Po procesie koagulacji próbki wody poddawano 1-godzinnej sedymentacji. W artykule jako kryterium skutecznego oczyszczania wody, przyjęto zmniejszenie wskaźników jakości wody, do wartości dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (z późniejszymi zmianami) [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007]. Jako zmniejszenie wartości wskaźnika traktowano efekt oczyszczania uzyskany w wyniku napowietrzania, koagulacji i sedymentacji zawiesin pokoagulacyjnych. W wodzie surowej oraz uzdatnionej wykonywano następujące oznaczenia, stosując metody: pH – potencjometryczną (aparaturę wielofunkcyjną WTW MultiLine P4), zasadowość ogólna – miareczkową wobec oranżu metylowego, mętność – turbidymetryczną (mętnościomierz 2100 HACH), tlen rozpuszczony, za pomocą tlenomierza WTW ProfiLine Oxi 3315 z optyczną sondą tlenową FDO92, barwę rzeczywistą i barwę pozorną – metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr Dr 3900 HACH Lange). Barwę rzeczywistą

oznaczano w próbach wody po filtracji przez sączeek o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ , natomiast barwę pozorną w próbach wody bez wcześniejszego sączenia. Żelazo ogólne i żelazo(II) metodą spektrofotometryczną z 1,10-fenantroliną. Żelazo (III), jako różnica między stężeniem żelaza ogólnego, a stężeniem żelaza(II). Glin metodą spektrofotometryczną z eriochromocyjaniną R (spektrofotometr Dr 3900 HACH Lange ) oraz kontrolnie metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) (spektrometr plazmowy ICP-OES Philips PU 7000 ). Mangan metodą formaldoksymową spektrofotometryczną (spektrofotometr Dr 3900 HACH Lange). Utlenialność metodą z manganianem(VII) potasu w środowisku kwaśnym. Ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) – metodą termiczną, spalanie przy użyciu katalizatora Pt-Co w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 0,5 MPa (analizator TOC V<sub>CSH/CSN</sub> firmy Shimadzu). RWO oznaczano w próbach wody po filtracji przez sączeek o średnicy porów 0,45 $\mu\text{m}$ .

#### WPLYW RODZAJU I DAWKI KOAGULANTU NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ

Bez względu na rodzaj stosowanego koagulantu stopień usuwania zanieczyszczeń z oczyszczanej wody zwiększał się wraz ze wzrostem dawek testowanych koagulantów, co dla dawki 2 i 4  $\text{mgAl(Fe)/dm}^3$  przedstawiono na rys. 1 i 2.

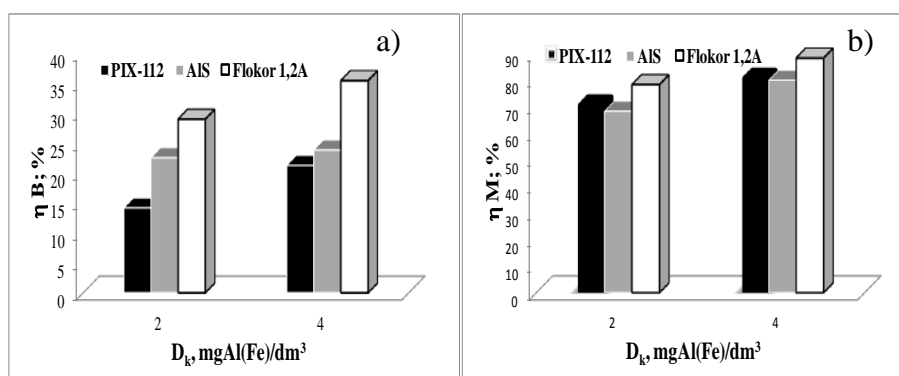


Rys.1. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność usuwania związków żelaza (a) oraz substancji organicznych (b)

Fig.1. The effect of the type and dose of a coagulant on the efficiency of removing total iron (a) and decreasing the TOC (b)

Przeprowadzone badania wykazały, że koagulant żelazowy PIX-112 zapewnił najmniejszą skuteczność usuwania zanieczyszczeń takich jak związki żelaza,

substancje organiczne (rys. 1a i b.) oraz zanieczyszczeń powodujących barwę (rys. 2a.) z wyjątkiem zanieczyszczeń powodujących mętność (rys.2b). Najmniejsza efektywność koagulantu żelazowego PIX-112 w usuwaniu związków żelaza, substancji organicznych oraz obniżaniu barwy, spowodowana była prawdopodobnie obecnością dodatkowych ilości jonów Fe(III), (wprowadzanych z koagulantem), które mogły tworzyć barwne połączenia z substancjami organicznymi obecnymi w oczyszczanej wodzie. Większa skuteczność siarczynu(VI) żelaza (III) PIX-112 niż siarczynu(VI) glinu w obniżaniu mętności była prawdopodobnie wynikiem powstawania cięższych i łatwiej sedymentujących zawiesin pokoagulacyjnych, niż powstających w wyniku stosowania siarczynu(VI) glinu [Krupińska 2010a]. Skuteczniejsze w usuwaniu związków powodujących barwę okazały się testowane koagulanty glinowe: siarczan(VI) glinu oraz chlorek poliglinu, niż siarczan(VI) żelaza(III) (PIX-112), ponieważ zgodnie z doniesieniami literaturowymi produkty hydrolizy koagulantów glinowych nie tworzą barwnych połączeń z substancjami organicznymi, tak jak produkty hydrolizy koagulantów żelazowych [Kowalski 2000; Krupińska 2014].



Rys. 2. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność obniżenia barwy (a) i mętności (b)

Fig.2. The effect of the type and dose of a coagulant decreasing the colour (a) and decreasing the turbidity (b)

W badaniach określono również stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji koagulantami glinowymi AIS oraz Flokor 1,2A. Stwierdzono, że i w tym aspekcie bardziej przydatny był chlorek poliglinu niż siarczan(VI) glinu. Stężenia glinu w wodzie po koagulacji koagulantem Flokor 1,2A były znacznie niższe (do ok. 0,03 mgAl/dm<sup>3</sup>) niż w wodzie oczyszczonej siarczaniem(VI) glinu (do 0,60 mgAl/dm<sup>3</sup>). Spośród wszystkich testowanych koagulantów najskuteczniejszym w usuwaniu zanieczyszczeń z wody podziemnej oraz ze względu na glin pozostały okazał się wstępnie zhydrolizowany koagulant Flokor 1,2A. Dawkowanie do oczyszczanej wody chlorku poliglinu zapewniło powstawanie



kłaczków o lepszych właściwościach sedymentacyjnych, niż w wyniku dawkowania koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie takich jak siarczan (VI) glinu i siarczan (VI) żelaza (III). Wstępnie zhydrolizowany koagulant glinowy Flokor 1,2A był najskuteczniejszy spośród testowanych koagulantów prawdopodobnie ze względu na większą zawartość polimerycznych kompleksów glinu o dużym dodatnim ładunku skutecznie destabilizujących zanieczyszczenia koloidalne oraz poprawiających przebieg flokulacji [Rak i Świdarska-Bróz 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Kłós i Gumińska 2007; Krupińska 2011a; Krupińska 2012a]. Zarówno rodzaj, jak i wzrost dawki testowanych koagulantów, miały niewielki wpływ na skuteczność usuwania manganu z wody. Najmniejszą skuteczność usuwania manganu uzyskano stosując siarczan(VI) glinu powodujący największe obniżenie wartości pH oczyszczanej wody spośród wszystkich testowanych koagulantów ( $\text{pH} = 7,52$ ). Najlepsze efekty usuwania związków manganu ok. 37% uzyskano stosując koagulant żelazowy PIX-112, prawdopodobnie ze względu na adsorpcję manganu na wytrącającym się  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Parametry wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007] ze względu na stężenie żelaza ogólnego, substancji organicznych oraz barwy, mętności i stężenia glinu pozostałego uzyskano tylko w przypadku stosowania chlorku poliglinu Flokor 1,2A i dawki  $4\text{mgAl}/\text{dm}^3$ . Niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody skuteczność badanych koagulantów w usuwaniu żelaza ogólnego, zanieczyszczeń barwnych oraz substancji organicznych zmniejszała się zgodnie z szeregiem:

#### **Flokor 1,2A > AIS > PIX-112**

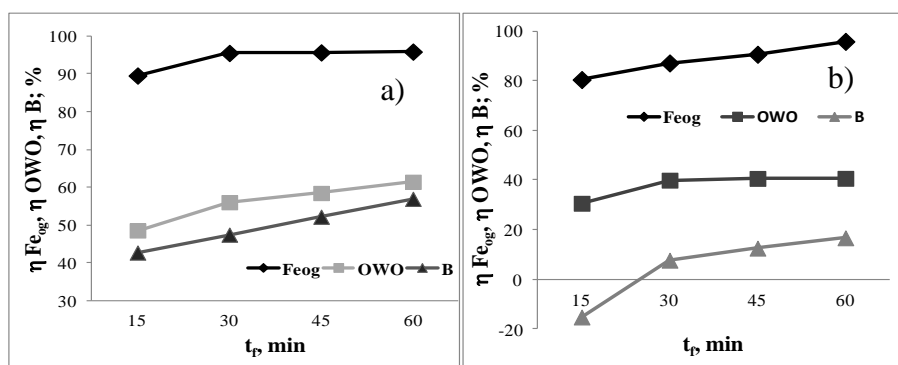
natomiast biorąc pod uwagę efekty zmniejszenia mętności, to przydatność koagulantów można uszeregować następująco:

#### **Flokor 1,2A > PIX-112 > AIS**

### **WPLYW CZASU I SZYBKOŚCI MIESZANIA PODCZAS FLOKULACJI NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ**

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że wydłużenie czasu flokulacji z 15 do 60 minut podczas koagulacji siarczanem (VI) glinu i koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Flokor 1,2A zwiększyło skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej. Wpływ wydłużenia czasu flokulacji z 15 do 60 min na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej po napowietrzaniu był odwrotnie proporcjonalny do skuteczności testowanych koagulantów, stąd najmniej stwierdzono dla najskuteczniejszego koagulantu wstępnie zhydrolizowanego Flokor 1,2A (rys. 3 a i b.).

Wydłużenie czasu flokulacji z 15 do 60 minut, w przypadku stosowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego Flokor 1,2A oraz dawki  $3 \text{ mgAl/dm}^3$  zapewniło uzyskanie wymaganej jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi ze względu na barwę, mętność, stężenie żelaza ogólnego oraz OWO, które wynosiły odpowiednio:  $B = 4 \text{ mgPt/dm}^3$ ,  $M = 0,80 \text{ NTU}$ ,  $\text{Fe}_{\text{og}} = 0,17 \text{ mgFe/dm}^3$  oraz  $\text{OWO} = 3,30 \text{ mgC/dm}^3$ .



Rys. 3. Wpływ czasu flokulacji na skuteczność usuwania związków żelaza, substancji organicznych oraz obniżenia barwy w procesie koagulacji koagulantami glinowymi ( $D_k = 3 \text{ mgAl/dm}^3$ ): a) Flokor 1,2A i AIS (b) Fig. 3. Influence of flocculation time on removing of iron compounds, organic matter and decreasing the colour in the coagulation process of the tested coagulants ( $D_c = 3 \text{ mgAl/dm}^3$ ): a) Flokor 1.2 A and AIS (b)

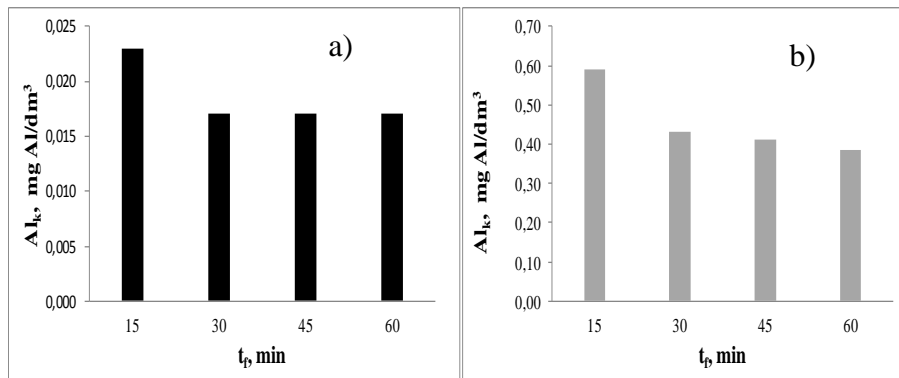
Tab. 3. Wpływ wydłużenia czasu flokulacji z 15 do 60 min na zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji ( $\Delta\eta\%$ ) ( $D_k = 3 \text{ mgAl/dm}^3$ )

Tab. 3. Influence of elongation flocculation time from 15 to 60 min on increase the efficiency of removing impurities in the coagulation process ( $\Delta\eta\%$ ) ( $D_c = 3 \text{ mgAl/dm}^3$ )

Rodzaj koagulantu	Wzrost efektywności procesu koagulacji w usuwaniu zanieczyszczeń ( $\Delta\eta\%$ )			
	$\text{Fe}_{\text{og}}$	M	OWO	B
AIS	11,36	7,44	12,89	6,73
Flokor 1,2A	6,13	1,59	10,06	4,04

Analiza skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej po zastosowaniu chlorku poliglinu wykazała również mniejszy wpływ wydłużenia czasu flokulacji z 15 do 60 minut na wzrost efektywności usuwania żelaza, OWO oraz barwy i mętności wody (Tab.3) niż w przypadku koagulacji siarczanem (VI) glinu. Generalnie największy wzrost skuteczności usuwania zanie-

czyszczeń z wody podziemnej, niezależnie od rodzaju testowanego koagulantu (ALS i Flokor 1,2A) zapewniło wydłużenie czasu flokulacji z 15 do 30 minut. Podobny wpływ czasu flokulacji stwierdzono również w odniesieniu do stężenia glinu pozostającego w wodzie oczyszczonej koagulantami glinowymi (rys. 4). Stężenie glinu pozostającego w wodzie po koagulacji siarczanem(VI)glinu, dla wszystkich testowanych czasów flokulacji, przekraczało wartość  $0,2 \text{ mgAl/dm}^3$  i było około 20-krotnie większe niż w wodzie oczyszczonej koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Flokor 1,2 A. Stwierdzono, że i w tym aspekcie bardziej przydatny był chlorek poliglinu niż siarczan(VI)glinu.

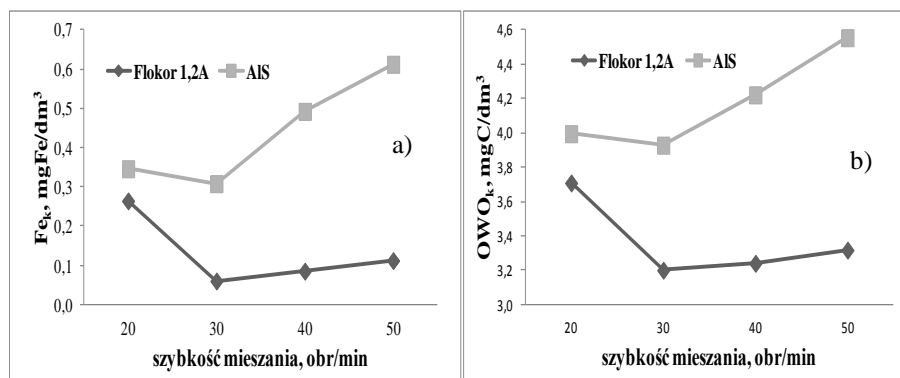


Rys. 4. Wpływ czasu flokulacji oraz rodzaj koagulantu ( $D_k=3 \text{ mgAl/dm}^3$ ) na stężenie glinu pozostającego: a) Flokor 1,2A i b) ALS

Fig.4. Influence of flocculation time and the type of coagulant ( $D_c=3 \text{ mgAl/dm}^3$ ) on residual aluminum concentration: a) Flokor 1,2 A and b) ALS

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała również, że zmiana szybkości mieszania z 20 do 50 obr./min podczas fazy flokulacji miała wpływ na efektywność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej (rys. 5).

Generalnie, największą skuteczności oczyszczania wody uzyskano stosując prędkość obrotową mieszadeł 30obr./min, co przykładowo dla żelaza ogólnego i OWO przedstawiono na rysunku 5. Podobne efekty wpływu szybkości mieszania podczas fazy flokulacji stwierdzono również w odniesieniu do stężenia glinu pozostającego w wodzie oczyszczonej koagulantami glinowymi. Zbyt długie i intensywne mieszanie (40 i 50 obr./min) wpłynęło destrukcyjnie na strukturę kłaczków i spowodowało desorpcję zanieczyszczeń. Aby proces flokulacji zachodził właściwie, musi dochodzić do bezpośrednich kontaktów między powstałymi kłaczkami koagulantu i usuwanymi zanieczyszczeniami, dlatego też zbyt wolne mieszanie (20 obr./min) nie zapewniło odpowiedniego wymieszania wody z testowanymi koagulantami [Apolinarski i in. 2008; Krupińska 2011a].



Rys. 5. Wpływ szybkości mieszania (obr./min) podczas flokulacji na końcowe stężenie żelaza ogólnego (a) i OWO (b)- ( $D_k=3mgAl/dm^3$ )  
 Fig. 5. Influence of agitation rate (rev/min) during the flocculation process on the total iron concentration (a) and TOC (b)- ( $D_c=3mgAl/dm^3$ )

#### WPLYW TEMPERATURY NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ W PROCESIE KOAGULACJI

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi temperatura jest ważnym parametrem technologicznym procesu koagulacji [Kowal, Świdarska-Bróż M. 2007; Krupińska 2012a; Krupińska 2014]. Zdaniem wielu autorów zmniejszenie sprawności koagulacji w niskich temperaturach może być spowodowane zmniejszeniem szybkości reakcji hydrolizy i strącania wodorotlenków kationów stosowanych koagulantów, wzrostem lepkości wody, a tym samym zmniejszeniem prędkości sedymentacji kłaczków, a także wzrostem stabilności usuwanych koloidów. W celu określenia wpływu temperatury na efektywność procesu koagulacji siarczanem (VI) glinu i koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Flokor 1,2A wykonano serię badań dla takiej samej wody podziemnej w dwóch temperaturach: 9,8°C i 16,3°C stosując stałą dawkę koagulantu 3  $mgAl/dm^3$ .

Tab. 4. Wpływ zwiększenia temperatury z 9,8°C do 16,3°C na wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji ( $\Delta\eta$  %),  $D_k=3mgAl/dm^3$   
 Tab. 4. Influence of temperature increase from 9.8 ° C to 16.3 ° C on the effectiveness of removing contaminants of the coagulation process ( $\Delta\eta$  %),  $D_c=3mgAl/dm^3$

Rodzaj koagulantu	Wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń ( $\Delta\eta$ %)				
	$Fe_{og}$	M	OWO	Utl.	B
AIS	5,71	31,89	4,17	8,10	25,88
Flokor 1,2A	3,31	2,37	1,24	2,70	4,45

Wyniki badań przedstawione w tabeli 4 wykazały, że niezależnie od rodzaju stosowanego koagulantu wzrost temperatury wody podczas koagulacji zapewnił zwiększenie skuteczności usuwania związków żelaza i substancji organicznych oraz barwy i mętności. Podobnie jak we wcześniej omówionych seriach badań, w których określono wpływ rodzaju i dawki koagulantu na efektywność usuwania zanieczyszczeń z wody, koagulant Flokor 1,2A niezależnie od temperatury oczyszczanej wody, był najskuteczniejszy spośród testowanych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń. Wpływ temperatury oczyszczanej wody na różnicę w efektywności koagulantów glinowych (AIS i Flokor 1,2A) był największy w przypadku zastosowania koagulantu niezhydrolizowanego wstępnie siarczynu(VI) glinu. Potwierdza to doniesienia, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane są mniej wrażliwe na ujemny wpływ niskiej temperatury oczyszczanej wody literaturowe [Rak i Świdarska-Bróz 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Krupińska 2011b; Krupińska 2012a; Krupińska 2014]. Stwierdzona prawidłowość dowodzi, że w okresie niskich temperatur oczyszczanej wody celowe jest zastąpienie koagulantu niezhydrolizowanego wstępnie chlorkiem poliglinu.

#### WNIOSKI

1. O skuteczności usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji współdecydowały: rodzaj koagulantu i jego dawka, czas i intensywność mieszania podczas fazy flokulacji, a także temperatura oczyszczanej wody.
2. Skuteczność testowanych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń z wody podziemnej zwiększała się wraz ze wzrostem dawki koagulantu, a także wraz ze wzrostem temperatury oczyszczanej wody.
3. Najlepsze efekty usuwania związków żelaza, substancji organicznych, a także związków powodujących barwę i mętność zapewnił koagulant wstępnie zhydrolizowany Flokor 1,2A, który był również najmniej wrażliwy na zmiany temperatury oraz czasu i szybkości mieszania podczas fazy flokulacji.
4. Z uwagi na skuteczność usuwania zanieczyszczeń oraz niepożądane skutki procesu koagulacji przydatność badanych koagulantów zmniejszała się zgodnie z szeregiem: Flokor 1,2A > AIS > PIX-112.
5. Skuteczność oczyszczania wody podziemnej zwiększała się wraz z wydłużeniem czasu flokulacji, przy czym największą poprawę efektywności spowodowało wydłużenie tego parametru z 15 do 30 minut.
6. Wpływ wydłużonego czasu flokulacji na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej zmniejszał się wraz z efektywnością koagulantu.

7. Najlepszą skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej uzyskano stosując podczas fazy flokulacji prędkość obrotową mieszadeł 30 obr./min.

#### LITERATURA

1. ALBREKTIENE R., RIMEIKA M., LUBYTE E.: The removal of iron-organic complexes from drinking water using coagulation process. Environmental Engineering. The 8th International Conference, Vilnius, Lithuania, 2011, 509-512
2. ANIELAK A.M.: Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. PWN, Warszawa 2000
3. APOLINARSKI M., PERCHUĆ M., WĄSOWSKI J.: Procesy jednostkowe w technologii wody.. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2008
4. EDWARDS A. G., AMIRTHARAJAH A.: Removing color caused by humic acids. JAWWA, 1985/3, s. 50
5. EDZWALD J.K., VAN BENSCHOTEN J.E.: Aluminum coagulation of natural organic matter. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
6. EDZWALD J.K., BUNKER D.Q.: Dissolved air flotation. Pretreatment and comparisons to sedimentation. Chemical Water and Wastewater Treatment III, Springer-Verlag 1994
7. EIKEBROKK B., FETTIG J.: Treatment of coloured surface water by coagulation. Direct filtration: effect of water quality, type of coagulant and filter aids. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
8. INFORMACJA KATALOGOWA Kemipol Spółka z o.o. (koagulant PIX-112)
9. INFORMACJA KATALOGOWA Kemipol Spółka z o.o. (siarczan(VI) glinu)
10. INFORMACJA KATALOGOWA DEMPOL-ECO (koagulant FLOKOR 1,2A)
11. KARCZEWSKA A.: Skuteczność koagulacji grup związków barwnych w wodach. Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1985
12. KOWAL A., MAĆKIEWICZ J.: Wpływ odczynu na niektóre procesy oczyszczania wody. Gospodarka Wodna, 1976/7, s.203-207
13. KOWAL A., L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. PWN, Wrocław, 2007

14. KOWALSKI T.: Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych solami glinu i żelaza. *Ochrona Środowiska*, 2000 Vol. 77, nr 2, 15-19
15. KŁOS M., GUMIŃSKA J.: Wpływ zmiany rodzaju koagulantu na parametry procesu koagulacji. *Ochrona Środowiska*, 2007, nr 4, 73-76
16. KRUPIŃSKA I., Świdierska-Bróz M.: Wpływ substancji organicznych na usuwanie związków żelaza z wody w procesach utleniania i sedymentacji. *Ochrona Środowiska*, 2008, nr 1, 3-7
17. KRUPIŃSKA I.: Formy połączeń żelazoorganicznych w wodach podziemnych. *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*. T. 3. / red. Z. Sadecka i in. Zielona Góra: Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, 2009, 219 – 226
18. KRUPIŃSKA I.: Warunki efektywnego procesu koagulacji – przegląd literatury. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Inżynieria Środowiska*, 2010 a, nr 140 (20), 152-163
19. KRUPIŃSKA I.: Wpływ polielektrolitów na skuteczność usuwania żelaza z wody podziemnej. *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*. T. 4 / pod red. Z. Sadeckiej, Zielona Góra: Oficyna Wydaw. Uniwersytetu Zielonogórskiego, 2010 b, 263-271
20. KRUPIŃSKA I.: Wpływ czasu flokulacji na jakość wody uzdatnionej. *Inżynieria i Ochrona Środowiska = Engineering and Protection of Environment*, 2011 a, T. 14, nr 1, 17-28
21. KRUPIŃSKA I.: Koagulanty wstępnie zhydrolizowane. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Inżynieria Środowiska*, 2011 b, nr 141 (21), 126-137
22. KRUPIŃSKA I.: Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej. *Annual Set the Environmental Protection - 2012 a*, Vol. 14, 491-501
23. KRUPIŃSKA I.: Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Nr 28 Inżynieria Środowiska*, 2012 b, 56 - 72
24. KRUPIŃSKA I.: Skuteczność koagulacji – oczyszczanie wód. *Wodociągi – Kanalizacja*, 2012 c, nr 12, 26-29
25. KRUPIŃSKA I., KOWALCZYK W., SZCZEPANIAK G.: Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie podziemnej na skuteczność jej oczyszczania. *Ochrona Środowiska*, 2013, nr 3, vol 35, 27 – 34
26. KRUPIŃSKA I.: Effect of the type of aluminium coagulant on effectiveness at removing pollutants from groundwater in the process of coagulation. *The 9 th International Conference “Environmental Engineering”*, Vilnius, Lithuania, 2014
27. MAĆKIEWICZ J.: *Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji wód*. PWN, Warszawa, 1987

28. MINCZEWSKI J., MARACZENKO Z.: Chemia analityczna 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa. PWN, Warszawa 1998
29. NAWROCKI J.: Uzdatnianie wody Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne Część 1. PWN, Warszawa, 2002
30. PERCHUĆ M.: Współdziałanie żelaza i kwasów humusowych w kształtowaniu sposobu uzdatniania barwnych wód podziemnych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004
31. PERCHUĆ M., ZIÓŁKOWSKA T.: Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych. Ochrona Środowiska, 1995, 4(59), 23 – 28
32. RAK M., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody, Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Częstochowa-Ustroń, 2001
33. RAK M., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, s.9-19, Częstochowa-Ustroń 2002
34. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417
35. STUMM W., MORGAN J. J.: Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons, Inc. 1996
36. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: Wpływ pH na usuwanie kwasów humusowych z wody. GWiTS. 10. Wyd. SIGMA-NOT. Warszawa 1984, 153-15
37. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: Mętność: istotny wskaźnik jakości wody oraz jej wpływ na przebieg koagulacji. GWiTS, 1995/ 5, 154-156
38. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: Wpływ wybranych parametrów oczyszczanych wód na skuteczność procesu koagulacji. Ekotechnika, 2002/ 2(22),10-13
39. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., KRUPIŃSKA I.: Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków żelaza z wód podziemnych. Ochrona Środowiska, 2004, 2, 15—19
40. TUHKANEN T., KETONEN A., GILBERG L., JAHELA J.: Removal of different size fractions of natural organic matter in drinking water by optimised coagulation. Chemical Water and Waste Water Treatment, 201-208, Orlando, Florida 2004



## **THE INFLUENCE OF SELECTED TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE COURSE AND EFFECTIVENESS OF COAGULATION IN GRAUND WATER TREATMENT**

### *S u m m a r y*

*Article shows and discusses the results of research concerning influence of chosen technological characteristics of the coagulation process on the efficiency of aluminum coagulants: sulfate (VI) aluminum and polyaluminum chloride (Flokor 1,2A) and also iron coagulant: sulfate (VI) iron (III): PIX-112, in the removal of underground water pollution. The analysis of results showed that the efficiency of coagulant in underground water pollution removal increases along with the increase of dose tested coagulants, with the increase of water temperature and with flocculation process prolongation. Polyaluminum chloride Flokor 1,2A proved to be the most efficient. Sulfate (VI) iron (III) – PIX-112 turned out to be the least efficient one.*

**Key words:** underground water, organic substances, coagulant, temperature of the treated water, time and speed of mixing during the flocculation stage