

Marta Rak, Maria Świdierska-Bróz

Porównanie skuteczności siarczanu glinu i koagulantu PAC w oczyszczaniu wód

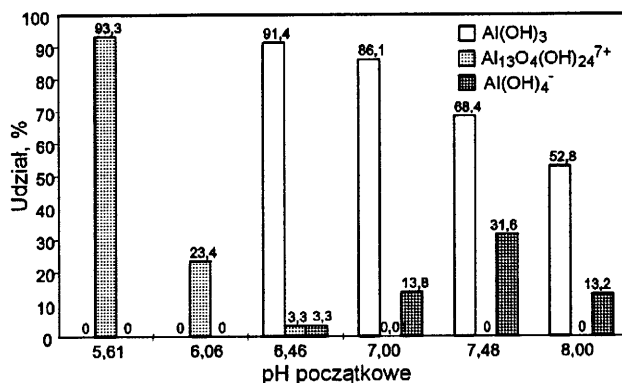
Skutecznie przebiegająca koagulacja jest jednym z najważniejszych procesów jednostkowych w oczyszczaniu wód, zwłaszcza powierzchniowych. Koagulantem często stosowanym w tym procesie jest siarczan glinu, który – oprócz oczyszczania wody – wywołuje lub intensyfikuje korozyjność kwasowęglową wody po koagulacji, w stopniu zależnym od jego dawki oraz zasadowości ogólnej i pH wody. Obecnie na polskim rynku pojawiły się koagulanty glinowe nowej generacji – wstępnie zhydrolizowane. Do tej grupy należy koagulant glinowy o symbolu PAC, produkowany przez Zakłady Chemiczne SA „Złotniki” we Wrocławiu. Dzięki wstępnemu zhydrolizowaniu, polegającemu na częściowej neutralizacji chlorku glinu silnymi zasadami w ściśle kontrolowanych warunkach (temperatura, ciśnienie), związki te charakteryzują się zwiększoną zasadowością. W konsekwencji koagulanty wstępnie zhydrolizowane powodują mniejsze zużycie naturalnej zasadowości wody oraz w mniejszym stopniu obniżają jej pH, w porównaniu z siarczanami glinu czy żelaza, a tym samym mniejszą intensyfikację korozyjności wody po koagulacji. Jest to bardzo ważne, nie tylko ze względów ekonomicznych (niszczenie sieci wodociągowej), ale również z uwagi na jakość wody dostarczanej odbiorcom [1].

Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych powoduje powstanie większej ilości polimerów poliglinowych o dużym dodatnim ładunku elektrycznym, niż ma to miejsce przy użyciu np. siarczanu glinu [2–4], co odgrywa istotną rolę w destabilizacji ujemnych koloidów obecnych w oczyszczanej wodzie. Spośród polimerów najbardziej stabilna w wodzie i najefektywniejsza jest forma $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, zapisywana często jako Al_{13} [3].

Rodzaj produktów hydrolizy siarczanu glinu zależy od pH oraz czasu hydrolizy. Wśród produktów szybkiej hydrolizy tego koagulantu w czasie $10^{-4}+1$ s przy $pH \geq 6,5$ dominują monomery, których stężenie zależy od pH, natomiast wydłużenie czasu hydrolizy do 1+7 s sprzyja ich polimeryzacji [5]. Wpływ pH na rodzaj i liczbę głównych produktów hydrolizy siarczanu glinu (wyznaczonych analitycznie) przedstawiono na rys. 1.

Z danych tych wynika, że powstanie istotnej liczby polikationów glinu możliwe jest w środowisku o wysokim stężeniu jonów H^+ , stąd też do uzyskania tych form zwykle niezbędne jest zakwaszenie wody przed koagulacją, natomiast skuteczność koagulantów wstępnie zhydrolizowanych – jakim jest PAC – w mniejszym stopniu powinna zależeć od pH oczyszczanej wody [6].

W niniejszym artykule porównano skuteczności siarczanu glinu i koagulantu PAC w oczyszczaniu roztworów modelowych oraz wody rzecznej z Odry i Oławy.



Rys. 1. Udział poszczególnych form związków glinu w roztworach siarczanu glinu w zależności od początkowego pH

Metodyka badań

Przedmiotem badań były roztwory modelowe przygotowane na bazie wody wodociągowej oraz naturalne wody z Odry i Oławy. W wypadku roztworów modelowych intensywność barwy zwiększono roztworem kwasów humusowych, mętność zawiesiną iłu kaolinitowego, natomiast zawartość związków organicznych zwiększono dodając roztwór peptonu. Określono skuteczność oczyszczania trzech roztworów modelowych, o symbolach RI, RII i RIII, które charakteryzowały się utlenialnością około $10 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, natomiast różniły się intensywnością barwy i mętnością:

- R I: $M=45 \text{ g/m}^3$, $B=25 \text{ gPt/m}^3$,
- R II: $M=5 \text{ g/m}^3$, $B=55 \text{ gPt/m}^3$,
- R III: $M=45 \text{ g/m}^3$, $B=60 \text{ gPt/m}^3$.

Koagulację objętościową prowadzono w próbkach wody o objętości 2 dm^3 , stosując 3 min szybkiego mieszania z intensywnością 200 obr./min ($G=220 \text{ s}^{-1}$) i 30 min wolnego mieszania z intensywnością 30 obr./min ($G=20 \text{ s}^{-1}$). Próbkę wody po koagulacji poddawane były 1 h sedymentacji.

Badania prowadzono przy pH naturalnym bądź korygowanym wodnymi roztworami HCl , H_2SO_4 lub $NaOH$. W wodzie surowej oraz oczyszczonej (po koagulacji i sedymentacji) zgodnie z PN oznaczono pH, barwę, mętność, zasadowość, utlenialność oraz stężenia glinu, agresywnego dwutlenku węgla i ogólnego węgla organicznego.

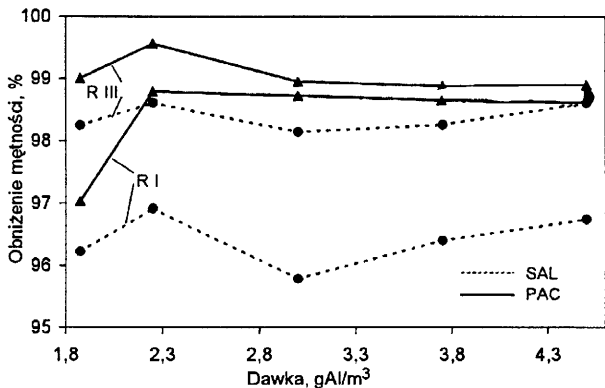
W badaniach określono i porównano skuteczność dwóch koagulantów glinowych, tj. siarczanu glinu (SAL) i wstępnie zhydrolizowanego polichlorku glinu (PAC) [7,8]. Dawki koagulantów wyrażono w gAl/m^3 . Jako kryterium skutecznego oczyszczenia wody przyjęto zmniejszenie wskaźników zanieczyszczenia do następujących wartości: $B_k=20 \text{ gPt}/\text{m}^3$, $M_k=5 \text{ g}/\text{m}^3$, $U_k=3-4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ i $Al_k=0,3 \text{ gAl}/\text{m}^3$.

Dyskusja wyników

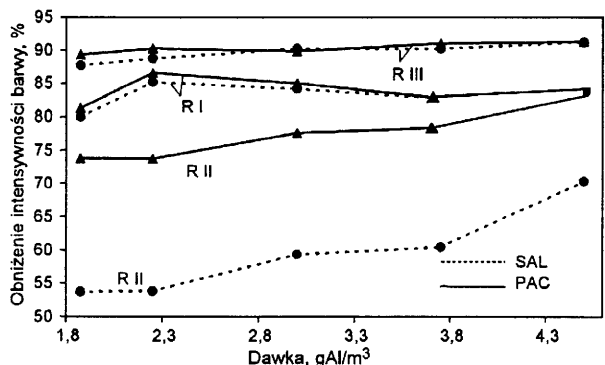
Roztwory modelowe

Porównanie skuteczności badanych koagulantów glinowych w oczyszczaniu roztworów modelowych o naturalnym pH, różniących się poziomem zanieczyszczenia, przedstawiono na rysunkach 2–5. W większości wypadków uzyskano zmniejszenie intensywności barwy oraz mętności poniżej ich wartości dopuszczalnych dla wody do picia i na potrzeby gospodarcze. Jak wynika z przedstawionych zależności, najlepsze efekty uzyskano dla roztworu R III, a koagulant PAC w większym stopniu niż siarczan glinu usuwał zanieczyszczenia powodujące mętność (rys.2), barwę (rys.3) oraz utlenialność (rys.4). Różnica ta była szczególnie widoczna w oczyszczaniu roztworu RII, charakteryzującego się małą mętnością. W tym wypadku dawki siarczanu glinu $\leq 3,0 \text{ gAl/m}^3$ nie zapewniły zmniejszenia intensywności barwy do 20 gPt/m^3 . Stosowane dawki koagulantów były niewystarczająco skuteczne w zmniejszaniu utlenialności, której wartość we wszystkich oczyszczonych roztworach była większa niż $4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (rys.4). Koagulant PAC w większym stopniu niż siarczan glinu zmniejszał utlenialność wody, co szczególnie wyraźnie stwierdzono dla roztworu R I. Porównując stężenia OWO uzyskano potwierdzenie prawidłowości stwierdzonej dla utlenialności. Analiza wpływu rodzaju i dawki koagulantu na parametry wody oczyszczonej, współdecydujące o jej stabilności chemicznej, wykazała, że koagulant wstępnie zhydrolizowany powodował mniejsze zużycie zasadowości, mniejszy stopień obniżenia pH wody oraz niższy wzrost stężenia agresywnego dwutlenku węgla niż siarczan glinu. Najwyraźniej te różnice zaobserwowano dla roztworu modelowego RII (rys.5).

W badaniach określono również stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji. W wypadku roztworów R I i R II w większości próbek stwierdzono przekroczenie stężenia $0,3 \text{ gAl/m}^3$, przy czym w roztworze R I było ono większe dla koagulantu PAC, a w R II dla siarczanu glinu. Dla roztworu



Rys. 2. Skuteczność siarczanu glinu i preparatu PAC w obniżaniu mętności wody



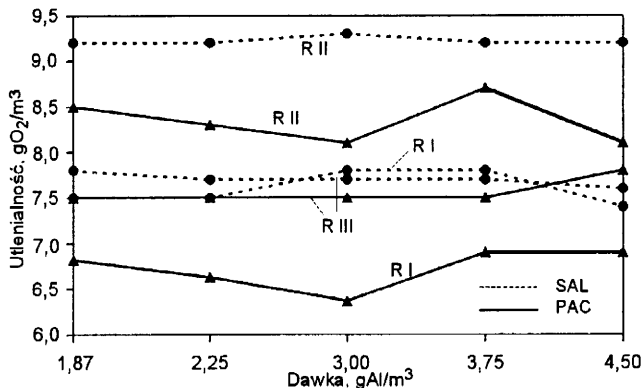
Rys. 3. Wpływ dawek koagulantów na skuteczność zmniejszenia intensywności barwy wody

modelowego R III nie stwierdzono przekroczenia stężeń glinu. Wynikać to mogło z większego stężenia zanieczyszczeń w tym roztworze, a tym samym większego stopnia wykorzystania koagulantów.

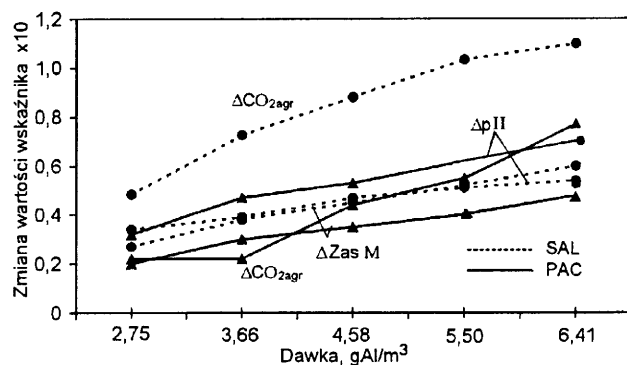
W kolejnym etapie badań określono wpływ korekty pH ($\text{pH}_0=6,0+8,5$) na efekty koagulacji stałą dawką koagulantów równą $3,664 \text{ gAl/m}^3$. Zmiana stężenia jonów H^+ w roztworach modelowych jedynie w niewielkim stopniu wpływała na skuteczność zmniejszania intensywności barwy i utlenialności, a przy zastosowaniu koagulantu PAC wpływ ten był praktycznie w granicach błędów analizy.

Porównując efektywność obu koagulantów stwierdzono, że usuwały one mętność z porównywalną skutecznością, natomiast w wypadku obniżania intensywności barwy, szczególnie w roztworze R III, lepszy był koagulant PAC. Różnica ta może wynikać z faktu, iż koagulanty wstępnie zhydrolizowane zawierają duże ilości wielkocząsteczkowych związków glinu o dużym dodatnim ładunku elektrycznym, co stwarza dobre warunki do destabilizacji ujemnie naładowanych zanieczyszczeń barwnych. Rola korekty pH była natomiast bardziej jednoznaczna (choć również niewielka) w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych mierzonych utlenialnością i stężeniem OWO. Stopień zmniejszenia utlenialności i OWO malał wraz ze wzrostem pH_0 , a koagulantem nieco skuteczniejszym był PAC (rys.6). Uzyskana skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych w badanym zakresie pH_0 była jednak niezadowalająca.

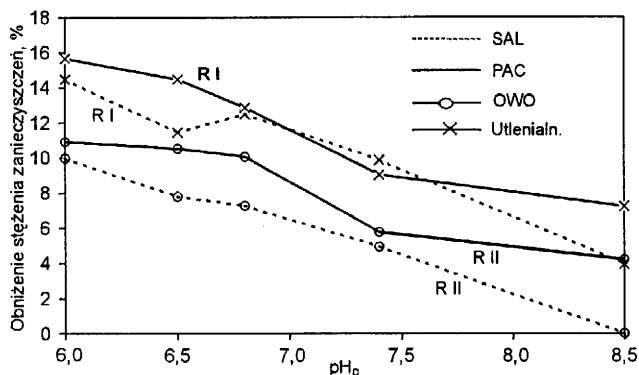
Wraz ze wzrostem stężenia jonów OH^- w oczyszczonych roztworach wzrosło zakwaszenie roztworów po koagulacji (rys.7). Miało to miejsce zarówno przy stosowaniu siarczanu glinu jak i koagulantu PAC, przy czym ten ostatni w mniejszym stopniu obniżał pH, co było zgodne z wcześniejszymi wynikami. Nie stwierdzono podobnej zależności dla zasadowości wody.



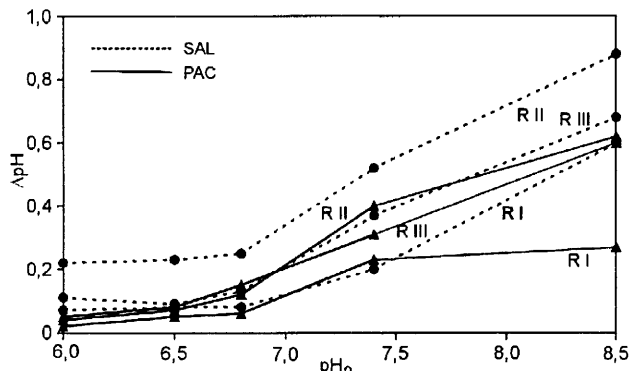
Rys. 4. Wpływ dawek koagulantów na utlenialność wody



Rys. 5. Wpływ dawek i rodzaju koagulantów na zmianę zasadowości, pH i stężenia agresywnego dwutlenku węgla w roztworze modelowym RII



Rys. 6. Wpływ początkowego pH wody na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych

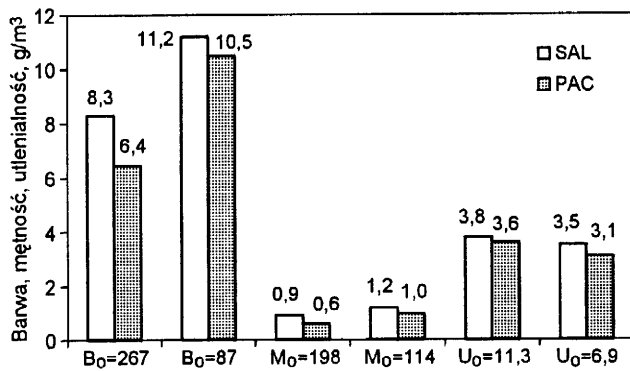
Rys. 7. Wpływ początkowego pH wody na przyrost stężenia jonów H⁺ w roztworach modelowych

Stężenie jonów glinu w wodzie po koagulacji w wypadku roztworów modelowych RI i RIII nie przekroczyło wartości $0,3 \text{ gAl/m}^3$, oprócz próbek o $\text{pH}_0=8,5$, w których stwierdzono wartości nawet dwukrotnie wyższe. W wypadku roztworu modelowego RII, dla każdej z badanych wartości pH_0 , stężenia Al_k były większe niż $0,3 \text{ gAl/m}^3$, a największe przy $\text{pH}=8,5$. Porównując badane koagulanty stwierdzono, że ilości glinu pozostałego w roztworach po koagulacji były nieco mniejsze w roztworach oczyszczanych koagulantem wstępnie zhydrolizowanym.

Wody naturalne

Badania na wodzie odrzańskiej prowadzono w okresie wiosennym (marzec) i letnim (czerwiec), w których próbki wody różniły się poziomem zanieczyszczenia (tab.1). W wypadku wody mniej zanieczyszczonej (z okresu wiosennego), zastosowanie dawek koagulantów w ilości powyżej $4,8\sqrt{B}$ zapewniło wystarczający stopień usuwania zanieczyszczeń oraz stężenie Al_k poniżej $0,3 \text{ gAl/m}^3$. Koagulanty zintensyfikowały korozyjny charakter wody, określony za pomocą wskaźników kwasowości (I) bardziej przydatny był koagulant PAC, czego nie potwierdzają jednak jednoznacznie wartości indeksów Ryznara (IR) i Langeliera (IL).

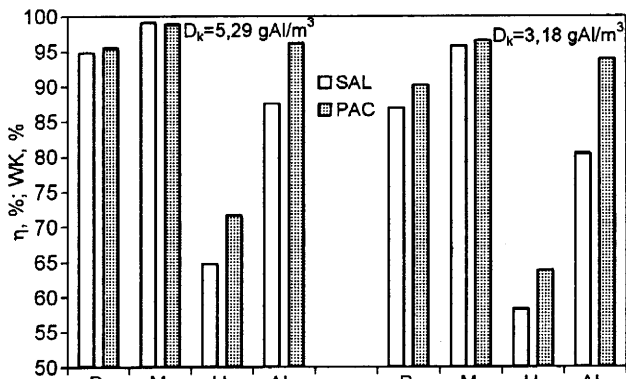
Porównanie skuteczności badanych koagulantów glinowych w oczyszczaniu wody odrzańskiej wykazało nieznacznie większą efektywność koagulantu PAC, szczególnie w zmniejszaniu utleniałości. Różnica ta (na korzyść PAC) była większa przy zastosowaniu mniejszej dawki koagulantów, co świadczy o większym wykorzystaniu koagulantu PAC. Przebieg i skuteczność koagulacji stosowanej do oczyszczania bardzo zanieczyszczonej wody odrzańskiej wykazały również nieco większą przydatność koagulantu wstępnie zhydrolizowanego (rys.8).

Rys. 8. Porównanie wybranych wskaźników jakości wody po koagulacji PAC i SAL ($D_k=8\sqrt{B}$)

Zastosowanie badanych koagulantów w ilości $8\sqrt{B}$ zapewniło obniżenie wskaźników jakości wody do wartości mniejszych od dopuszczalnych w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze. Bez względu na rodzaj koagulantu, stężenie ogólnego węgla organicznego w wodzie surowej, co oznacza, iż usuwane były częściowo (do ok. 25%) rozpuszczone frakcje zanieczyszczeń organicznych. Stężenie glinu pozostałego było mniejsze po koagulacji preparatem PAC.

Podobnie jak dla wody odrzańskiej mniej zanieczyszczonej, koagulant PAC w mniejszym stopniu niż siarczan glinu intensyfikował agresywność korozyjną wody. Jednostkowe zużycie zasadowości było równe $0,045 \text{ val/gAl}$ dla PAC i $0,062 \text{ val/gAl}$ dla SAL, zaś zmniejszenie pH dla PAC i SAL wynosiło odpowiednio $0,25+1,28$ i $0,3+1,46$. Spostrzeżenia powyższe były prawdziwe dla całego zakresu dawek tych koagulantów.

Porównanie skuteczności koagulantów dawkowanych w ilości $4\sqrt{B}$ i $2,4\sqrt{B}$ przedstawiono na rysunku 9, z którego wynika przede wszystkim większe wykorzystanie koagulantu (WK) wstępnie zhydrolizowanego oraz jego sprawność w obniżaniu utleniałości.



Rys. 9. Porównanie skuteczności i stopnia wykorzystania badanych koagulantów

Biorąc pod uwagę wartości B_k , M_k , U_k i Al_k , optymalna dawka siarczanu glinu dla wody z Odry wynosiła $6,4\sqrt{B}$, a koagulantu PAC – $4\sqrt{B}$. O różnicy tej decydowały pozostałe stężenie glinu oraz utleniałość. Zakwaszenie wody przed koagulacją do $\text{pH}_0=6,0$ zwiększyło skuteczność siarczanu glinu ($D_k=4 \text{ gAl/m}^3$), lecz jedynie w stopniu wystarczającym do uzyskania wymaganej mętności ($M_k=4,6 \text{ g/m}^3$). Zastosowanie koagulantu wstępnie zhydrolizowanego nie wymagało wstępnego zakwaszenia wody, co upraszcza układ technologiczny jej oczyszczania i nie zwiększa dodatkowo agresywności kwasowej wody po koagulacji.

Tabela 1. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego wody z rzek Odry i Oławy

Miejsce i data poboru wody	B gPt/m ³	M g/m ³	U gO ₂ /m ³	pH	Zas. og. val/m ³	Glin gAl/m ³	OWO gC/m ³
Odra, III 1999	38+67	18+32	5,3+7,5	6,79+7,34	1,5+1,83	0,1+01	5,92+7,85
Odra, VI 1999	87+267	112+198	6,9+12,7	7,6+7,62	1,7+1,94	0,1+68	8,16+12,13
Oława, od XII 1998 do IV 1999	15+57	8+15	3,0+7,0	7,1+7,77	2,7+3,25	0,0+23	4,65+9,15

Woda z Oławy charakteryzowała się zwiększoną intensywnością barwy, lecz małą mętnością (tab.1). Koagulacja przebiegała gorzej, niż miało to miejsce dla wody z Odry. Powstające zawiesiny pokoagulacyjne były lekkie i źle sedymentowały, co powodowało w wielu próbkach duże (do 0,79 gAl/m³) stężenia glinu pozostającego, szczególnie po procesie prowadzonym przy naturalnym pH.

Z uwagi na stosunkowo mały poziom zanieczyszczenia wody z Oławy, bez względu na rodzaj koagulantu, zadowalające efekty zmniejszenia intensywności barwy i mętności uzyskano dla $D_k \geq 0,3\sqrt{B}$. Zdecydowanie gorzej usuwane były zanieczyszczenia organiczne, a skuteczniejszy był koagulant PAC (rys.10).

Ze względu na małą utleniałość tej wody, w przeważającej większości serii badawczych wskaźnik ten zmniejszono do wartości ≤ 4 gO₂/m³. Różnica między efektywnością badanych koagulantów, na korzyść preparatu PAC, zwiększała się wraz ze zmniejszaniem ich dawki. Koagulant wstępnie zhydrolizowany był również bardziej przydatny w aspekcie korozyjności wody po koagulacji, powodując mniejsze niż siarczan glinu zakwaszenie wody oraz zużycie zasadowości.

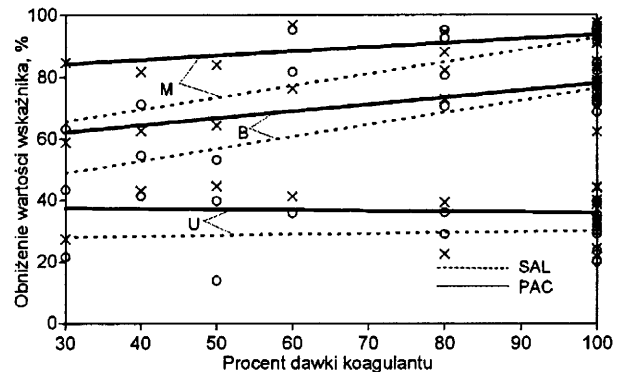
Wnioski

♦ Oba przebadane koagulanty glinowe zapewniły praktycznie porównywalny i bardzo duży stopień zmniejszenia mętności wody, natomiast koagulant PAC skuteczniej usuwał zanieczyszczenia barwne, a różnica ta zwiększała się wraz z malejącą dawką koagulantów.

♦ Zakwaszenie wody przed koagulacją do pH=6,0 poprawiło stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych, szczególnie siarczanem glinu, który bardziej niż koagulant PAC intensyfikował agresywność kwasowęglową wody po koagulacji.

♦ Wpływ rodzaju koagulantu glinowego na pozostałe stężenie glinu nie był jednoznaczny, jednak w większości próbek po koagulacji koagulantem PAC pozostawały mniejsze ilości glinu.

♦ Zastosowanie wstępnie zhydrolizowanego koagulantu PAC, zamiast siarczanu glinu, do oczyszczania wody



Rys. 10. Porównanie skuteczności obniżania wartości wybranych wskaźników zanieczyszczenia wody przez koagulanty SAL i PAC

charakteryzującej się dużym poziomem zanieczyszczenia wydatnie zmniejszyło wymaganą dawkę koagulantu, a tym samym agresywność korozyjną wody po koagulacji.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
2. R. BERTRAM, D. MULLER, V. SEEFELD, W. GEBNER: Charakterisierung von Al.(III)-Spezies in sulfathaltigen basischen Aluminiumchlorid-Flockungsmitteln. *Vom Wasser*, 1997, Vol. 89, S. 25-36.
3. J. JIA-QIAN, N. J. D. GRAHAM: Pre-polymerised inorganic coagulants for treating water and waste water. *Chemistry and Industry*, 1997, Vol. 5, No. 10, pp. 81-83.
4. L. GILLBERG: Influence of the basicity of polyaluminium chlorides when cleaning municipal wastewater. *Chemical Water and Wastewater Treatment III*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1994, pp. 39-55.
5. K. E. DENNETT, A. AMIRTHARAJAH, T. F. MORGAN, J. P. GOULD: Coagulation: its effect on organic matter. *Journal AWWA*, 1996, Vol. 88, No. 4, pp. 129-142.
6. M. RAK, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Wpływ różnych koagulantów na agresywność kwasowęglową wody oraz skuteczność jej oczyszczania. *Mat. konf. „Szkoła jakości wody”*, PZ, Zielona Góra 1998, ss. 68-75.
7. Zakłady Chemiczne Złotniki SA: Informacja katalogowa o siarczanie glinu.
8. Zakłady Chemiczne Złotniki SA: Informacja katalogowa o koagulancie PAC.

Comparing the Flocculating Efficiency of Alum and PAC

The coagulation process under test involved either aluminium sulphate (alum) or polyaluminium chloride (PAC) as flocculating agents. The flocculants differed in alkalinity, and PAC was subject to hydrolysis. Coagulated were samples of model solutions and riverine water (Odra and Oława). The flocculants were evaluated in terms of removal efficiency and contribution to the corrosivity of the effluent from the coagulation process.

Comparative analysis of the two flocculants revealed the following: (1) The PAC coagulant was more effective in removing coloured matter. (2) Aluminium concentration persisting in the post-coagulation effluent was lower in the presence of PAC than when alum was used as flocculant. (3) The prehydrolyzed flocculant, i.e. PAC, did not affect the corrosive power of the effluent as much as did alum.