

Anna Wolborska, Roman Zarzycki, Beata Mętlewiak

Wpływ rodzaju koagulantu glinowego na jakość wody uzdatnionej

Koagulacja jest procesem powszechnie stosowanym do uzdatniania wód powierzchniowych, umożliwiającym obniżenie wartości wielu wskaźników charakteryzujących jakość wody, a głównie mętności, barwy i utlenialności. Poprawa jakości wody do picia kojarzy się najczęściej z koniecznością inwestowania w nowe procesy oczyszczania. Tymczasem modernizacja technologii uzdatniania wody i wybór właściwego koagulantu mają ogromne znaczenie dla przebiegu całego procesu produkcji wody, a także wpływają na koszty uzdatniania oraz na końcową jakość wody.

O wyborze koagulantu decyduje przede wszystkim jego zdolność do destabilizacji usuwanych zanieczyszczeń oraz pewność tworzenia trwałych, trudno rozpuszczalnych kłaczków, podatnych na usuwanie z wody. Ważna jest także łatwość przygotowania roztworów i ich dawkowania, trwałość chemiczna roztworów, dostępność koagulantu na rynku i jego cena. Analizując skuteczność koagulacji ocenia się głównie stopień usuwania zanieczyszczeń. Należy wziąć pod uwagę również możliwość wystąpienia ujemnych skutków procesu, jakim jest na przykład pojawienie się lub intensyfikacja agresywności kwasowęglowej wody. Wśród czynników współdecydujących o efektach procesu koagulacji istotne znaczenie ma rodzaj koagulantu [1–3].

Siarczan glinu, stosowany tradycyjnie jako koagulant, powoduje wzrost agresywności kwasowęglowej uzdatnionej wody, w stopniu zależnym od jej zasadowości i pH oraz dawki koagulantu. Po koagulacji niezbędne jest przywrócenie równowagi węglanowo-wapniowej wody w celu przeciwdziałania korozji sieci wodociągowej i urządzeń oraz wtórnemu zanieczyszczeniu wody produktami korozji w systemie jej dystrybucji. Zmniejszenie ujemnego skutku koagulacji, jakim jest agresywność korozyjna wody, uzyskać można stosując koagulanty wstępnie zhydrolizowane o zwiększonej alkaliczności, np. polichlorki glinu o nazwach handlowych PAC i PAX.

Zakres i metodyka badań

Celem badań była ocena wpływu różnych koagulantów glinowych, tj. PAC, PAX XL-1, PAX XL-3, PAX XL-60 oraz PAX-18 (tab.1) na jakość uzdatnionej wody, jej stabilność i agresywność kwasowęglową oraz porównanie uzyskanych efektów z działaniem siarczanu glinu.

Wykonano kilkanaście serii doświadczalnych, każdą na tej samej surowej wodzie powierzchniowej po procesach filtracji i chlorowania. W okresie badań woda surowa wykazywała następującą zmienność podstawowych parametrów jakościowych:

- pH: 7,52+8,16,
- mętność: 1,48+4,45 g/m³,
- barwa: 22+28 gPt/m³,
- zasadowość ogólna: 2,3+92,49 val/m³,
- utlenialność: 5,50+6,77 gO₂/m³.

Badania wykonano metodą testu naczyniowego, stosując szybkie mieszanie w czasie 10 s, wolne mieszanie w czasie 15 min oraz sedymentację w czasie 30 min. Dawki badanych koagulantów wynosiły 60, 80, 90 i 100 g/m³. Wodę po sedymentacji sączono, po czym w próbkach oznaczono zgodnie z PN utlenialność, zasadowość ogólną, barwę, pH, mętność oraz zawartość wolnego CO₂, jonów wapnia i glinu. Zawartość agresywnego dwutlenku węgla obliczono wg Lehmana i Reussa [4], natomiast ocenę korozyjności wody przeprowadzono w oparciu o wartości indeksów Langeliera i Ryznara.

Dyskusja wyników

Analizując wyniki badań określono, czy parametry jakości wody po koagulacji różnymi koagulantami nie przekraczały wartości przyjętych jako dopuszczalne po klarowniku, tj. barwa <12 gPt/m³, mętność <3,0 g/m³ oraz utlenialność <6,0 gO₂/m³. We wszystkich badaniach wartości tych parametrów po procesie koagulacji uległy kilkukrotnemu obniżeniu w stosunku do wody surowej i osiągnęły wartości znacznie poniżej poziomu dopuszczalnego.

W celu odniesienia wyników badań laboratoryjnych do przebiegu procesu w pełnej skali technicznej wykonano analizy porównawcze efektów oczyszczania tej samej wody surowej na stanowisku doświadczalnym oraz w klarownikach pracujących w pełnej skali technicznej. W tabeli 2 zestawiono parametry wody surowej oraz po koagulacji siarczanem glinu. Wyniki otrzymane w skali laboratoryjnej i technicznej były identyczne (np. barwa) lub bardzo do siebie zbliżone. Nieco lepsze efekty utrzymania zasadowości oraz obniżenia utlenialności uzyskano w skali technicznej i ta tendencja powtarzała się wielokrotnie. Mętność wody po koagulacji we wszystkich klarownikach była poniżej 1 g/m³, wobec dopuszczalnego poziomu 3 g/m³.

Porównanie efektywności poszczególnych koagulantów oparto na stopniu obniżenia intensywności barwy i utlenialności, w zestawieniu z utrzymaniem w miarę stałej zasadowości, zbliżonej do poziomu dla wody surowej. Przy takiej zasadowości (>2 val/m³) nie powinna być bowiem przekroczona dopuszczalna wartość indeksu Ryznara.

Porównano skuteczność koagulacji siarczanem glinu i preparatem PAC w usuwaniu zanieczyszczeń oznaczonych jako barwa i utlenialność (rys.1).

Tabela 1. Charakterystyka badanych koagulantów glinowych [5-7]

Koagulant	Zakłady Chemiczne SA „Złotniki”		Kemipol Sp. z o.o.			
	Siarczan glinu	PAC	PAX XL-1	PAX XL-3	PAX XL-60	PAX-18
Produkt handlowy	postać krystaliczna, proszek, grysik, kawałki	klarowna żółta ciecz	roztwór o odcieniu żółtym			
Zawartość Al_2O_3 , %	>16,8	15,5 ± 0,4	10,0 ± 0,6	10,0 ± 0,6	14,2 ± 0,6	17,0 ± 0,5
Zawartość Fe, %	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zawartość Cl^- , %	–	20 ± 0,5	13,0 ± 2,0	14 ± 2,0	17 ± 2,0	21,0 ± 2,0
Alkaliczność, % (wg DIN)	–	>30	70 ± 5	70 ± 5	70 ± 10	41 ± 3
Gęstość, g/cm^3	1,003 (1%)	1,371 ± 0,01	1,24	1,23	1,31	1,36
pH, –	3,58 (1%)	ok. 1,5	2,7 ± 0,5	2,5 ± 0,5	1,5 ± 0,5	1,0 ± 0,5

Tabela 2. Parametry wody surowej oraz po koagulacji siarczanem glinu w warunkach laboratoryjnych i w klarownikach w skali technicznej

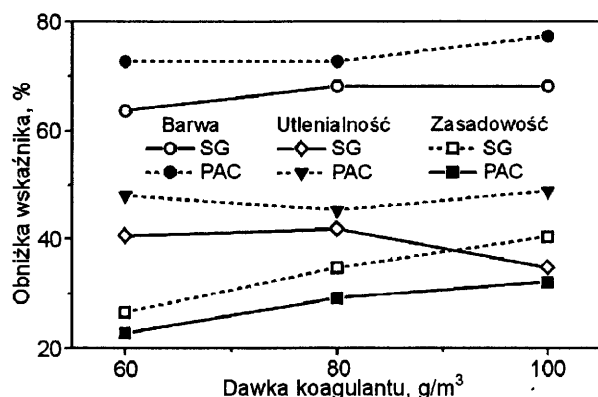
Parametr, jednostka	Woda surowa	Skala laboratoryjna	Skala techniczna (w kolejnych klarownikach)			
			I	II	III	IV
pH, –	8,08	7,09	6,98	6,97	7,04	6,96
Barwa, gPt/m^3	22	6	6	6	6	6
Mętność, g/m^3	1,88	0,16*	0,76	0,58	0,69	0,33
Zasadowość, val/m^3	2,49	1,64	1,70	1,71	1,70	1,68
Utleniałość, gO_2/m^3	5,77	3,32	3,41	3,36	3,16	3,45

*po filtracji przez sączek

Tabela 3. Porównanie skuteczności siarczanu glinu i koagulantów PAX

Parametr, jednostka	Woda surowa	Dawka koagulantu, g/m^3												
		Siarczan glinu	PAX XL-1				PAX XL-3			PAX XL-60		PAX-18		
			80	60	80	100	60	80	100	80	100	60	80	100
pH, –	7,99	7,11	7,73	7,69	7,60	7,73	7,78	7,72	7,47	7,21	7,32	7,23	7,18	
Mętność, g/m^3	1,95	0,28	0,23	0,26	0,22	0,21	0,21	0,28	0,24	0,24	0,29	0,27	0,26	
Barwa, gPt/m^3	22	8,0	8	8	6	8	8	7	7	6	8	6	5	
Zasadowość, val/m^3	2,36	1,68	2,34	2,17	2,08	2,30	2,20	2,10	1,97	1,84	1,86	1,78	1,64	
Utleniałość, gO_2/m^3	6,40	3,36	4,40	3,83	3,58	3,84	4,06	4,02	3,56	2,90	3,60	3,31	3,22	
Wapń, gCa/m^3	8,0	7,9	8,0	8,2	8,0	8,0	7,5	7,7	7,6	7,7	7,9	7,8	7,7	
CO_2 wolny, gCO_2/m^3	0,88	4,84	2,86	3,08	2,42	2,42	2,20	3,08	4,62	5,94	5,50	6,38	5,72	
CO_2 agr., gCO_2/m^3	nw	3,34	nw	nw	0,04	nw	nw	0,52	2,22	3,76	3,32	3,98	4,22	
Glin, gAl/m^3	nw	0,18	0,08	0,09	–	–	0,11	–	0,08	–	–	–	–	
Indeks Langeliera, –	0,09	–0,99	–0,17	–0,31	–0,4	–0,17	–0,22	–0,28	–0,53	–0,79	–0,68	–0,77	–0,92	
Indeks Ryznara, –	7,81	9,09	8,07	8,31	8,40	7,9	8,0	8,0	8,53	8,79	8,68	8,77	9,02	

Obniżenie wartości oznaczanych zanieczyszczeń wody przy zastosowaniu tych koagulantów było porównywalne, ze wskazaniem na preparat PAC. Przy osiągniętych dobrych



Rys. 1. Porównanie skuteczności siarczanu glinu (SG) i preparatu PAC w obniżaniu barwy, utleniałości i zasadowości

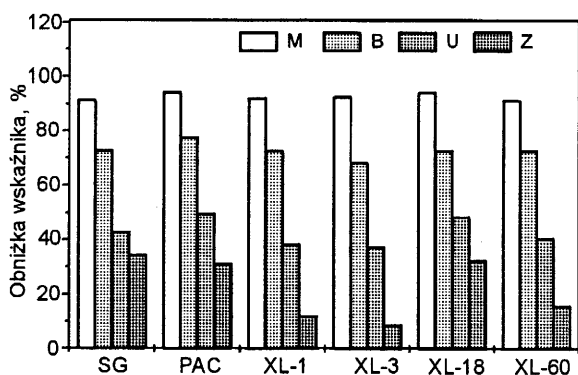
efektach oczyszczania istotne znaczenie technologiczne ma natomiast porównanie spadku zasadowości, które było we wszystkich seriach badań zdecydowanie mniejsze w wypadku koagulantu PAC. Biorąc pod uwagę skuteczność usuwania barwy i utleniałości, jak i wpływ koagulacji na pH oraz zasadowość (istotnych czynników przy ocenie agresywności kwasowęglowej wody), preparat PAC był bardziej przydatny w porównaniu z siarczanem glinu.

Określono wpływ koagulacji preparatami z grupy PAX w porównaniu z siarczanem glinu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody oraz wskaźniki jej korozyjności (tab.3).

Woda po koagulacji we wszystkich wypadkach spełniała wymagania dotyczące barwy, utleniałości i mętności, ale uzyskane efekty zależały od rodzaju koagulantu i jego dawki. Przy dawce $60 g/m^3$ dla wszystkich preparatów PAX osiągnięte było zmniejszenie intensywności barwy z 22 do $8 gPt/m^3$. Dalsze obniżenie intensywności barwy przy zwiększaniu dawki koagulantu było najwyższe dla PAX-18 (do $5 gPt/m^3$ przy

dawce 100 g/m^3). Efekty zmniejszenia utlenialności były dla wszystkich koagulantów porównywalne, ze wskazaniem na PAX-18 w dawce 80 g/m^3 i PAX XL-60 w dawce 100 g/m^3 . Spadek pH był najmniejszy dla PAX XL-1 i PAX XL-3 we wszystkich dawkach. Najmniejsze zużycie zasadowości w porównaniu z wodą surową obserwowano dla PAX XL-1 i PAX XL-3. Dla tych koagulantów, stosowanych w dawkach $60+100 \text{ g/m}^3$, nie wykryto obecności agresywnego CO_2 w wodzie uzdatnionej (lub minimalne stężenie). Indeks Ryznara był najniższy dla PAX XL-3, niski był również dla PAX XL-1. Najgorzej wypadł w tym porównaniu siarczan glinu. Nieprzydatny był również z tego względu PAX-18 we wszystkich stosowanych dawkach.

Następnie wykonano analizy porównawcze skuteczności wszystkich objętych badaniami koagulantów w zmieniających się dawkach. Jako kryterium oceny przyjęto obniżkę oznaczanych przed i po koagulacji wskaźników jakości wody, tj. mętności, barwy, utlenialności i zasadowości. Wyniki uzyskane dla dawki 90 g/m^3 przedstawiono na rysunku 2.



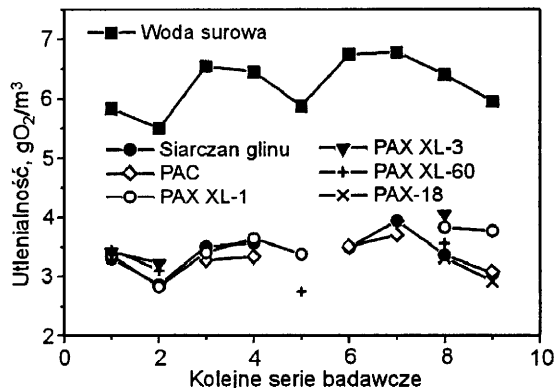
Rys. 2. Porównanie obniżania mętności (M), barwy (B), utlenialności (U) i zasadowości ogólnej (Z) wody w procesie koagulacji dla wszystkich testowanych koagulantów w dawce podstawowej 90 g/m^3

Dla tej dawki najwyższy stopień usuwania zanieczyszczeń oznaczonych jako barwa (77,3%) i utlenialność (49,4%) osiągnięto przy zastosowaniu koagulantu PAC. Efekty oczyszczania wody dla pozostałych koagulantów były nieco mniejsze, maksymalnie o 11% dla PAX XL-3. Znacznie większe dysproporcje cechuje porównanie stopnia obniżania zasadowości. Wyniki te mieściły się w zakresie od 8,4% dla PAX XL-3 do 34,1% dla siarczanu glinu. PAC znajdował się w niekorzystnym położeniu z ponad 30% obniżką zasadowości.

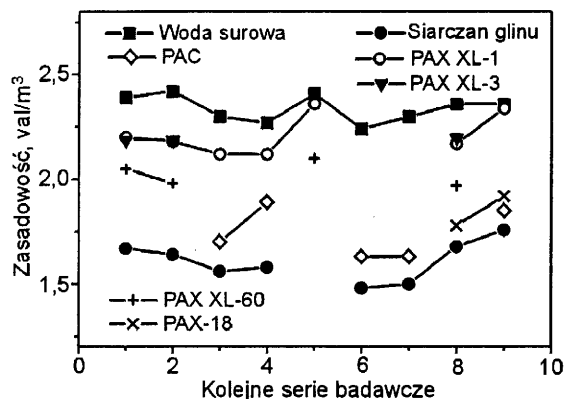
Badania powtórzone wielokrotnie, przy dawkach podstawowych $60, 80$ i 100 g/m^3 . Przykład zestawienia uzyskanych wyników utlenialności wody po koagulacji, w porównaniu z wodą surową, przedstawiono na rysunku 3, natomiast zasadowości – na rysunku 4 (dla dawki 80 g/m^3 , mającej największe znaczenie technologiczne).

Wyraźnie widać zgrupowanie wszystkich wartości utlenialności wody oczyszczonej w przedziale około $3+4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, co świadczy o bardzo zbliżonych zdolnościach koagulacyjnych stosowanych preparatów glinowych w badanym układzie uzdatniania wody. Analiza wykresu zasadowości wody pozwala różnicować efekty stosowania poszczególnych koagulantów i wskazuje na zdecydowanie większą przydatność preparatów PAX XL-1 i PAX XL-3, w porównaniu z siarczanem glinu i innymi koagulantami. Taka sama zależność utrzymywała się przy dawkach koagulantu 60 i 100 g/m^3 .

Do pełnej oceny przydatności badanych koagulantów PAX, poza uwzględnionymi wcześniej kryteriami, włączono stężenie jonów glinu pozostałego w wodzie po koagulacji. Najwyższe



Rys. 3. Długookresowe wartości utlenialności wody surowej i po koagulacji badanymi koagulantami w dawce podstawowej 80 g/m^3



Rys. 4. Długookresowe wartości zasadowości wody surowej i po koagulacji badanymi koagulantami w dawce podstawowej 80 g/m^3

stężenie glinu pozostałego ($0,18 \text{ gAl/m}^3$) stwierdzono w wodzie po koagulacji siarczanem glinu. Była to wartość niższa od dopuszczalnej w wodzie do picia ($0,3 \text{ gAl/m}^3$), ale w wypadku konieczności zwiększenia dawki koagulantu może się do niej zbliżyć. Dla wszystkich porównywanych preparatów PAX stężenie glinu było znacznie niższe, co stanowi kolejny atut stosowania tego typu koagulantów.

Wnioski

♦ Na podstawie przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej stwierdzono, że wszystkie badane preparaty glinowe były przydatne do koagulacji domieszek wody powierzchniowej, w zakresie dopuszczalnych wartości barwy, mętności, utlenialności i stężenia glinu pozostałego.

♦ Efektywność usuwania związków organicznych z wody, oceniona na podstawie utlenialności, była porównywalna dla wszystkich badanych koagulantów. Bardzo dobre efekty uzyskano w wyniku zastosowania koagulantów PAC, PAX XL-1, PAX XL-3 i siarczanu glinu w dawkach $\geq 80 \text{ g/m}^3$.

♦ Zastosowanie do koagulacji wstępnie zhydrolizowanych preparatów PAC i PAX zmniejszyło, w porównaniu z siarczanem glinu, zużycie zasadowości oraz spadek pH, decydujących o agresywności kwasowej wody.

♦ W wypadku prowadzenia procesu koagulacji preparatami PAX uzyskuje się obniżenie, w porównaniu z siarczanem glinu, stężenia glinu pozostałego w wodzie.

♦ Ze względu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń oraz utrzymanie poziomu zasadowości i pH wody po procesie, najbardziej przydatne – w porównaniu z siarczanem glinu – okazały się koagulanty PAX XL-1 i PAX XL-3.

LITERATURA

1. J. MAĆKIEWICZ: Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji wód. PWN, Warszawa 1987.
2. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
3. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Przyczyny i skutki braku równowagi węglanowo-wapniowej w wodzie wodociągowej. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1998, nr 12, ss. 516–519.
4. J. DOJLIDO: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
5. Informacja katalogowa Zakładów Chemicznych SA „Złotniki” na temat koagulantu PAC Polichlorek glinowy.
6. Informacja katalogowa Zakładów Chemicznych SA „Złotniki” na temat koagulantu siarczan glinowy 17% Al₂O₃.
7. Informacja katalogowa Kemipol Spółka z o.o. na temat koagulantów PAX.

Relationship Between the Type of Aluminium Coagulant and the Quality of Treated Water

It is a well-established fact that the conventional aluminium sulfate coagulant contributes largely to the aggressiveness of treated surface water. To abate this undesired effect of the coagulation process use is made of lime, which in turn affects the operation of rapid filters and sometimes seriously limits the application of activated carbon beds. The experiments reported in this paper were carried out with samples of raw water entering the Kalinko Water Treatment Plant. The objective of the experimental study was to test the usefulness of two prehydrolyzed coagulants of increased alkalinity – PAC and PAX. Their effectiveness was analyzed not only in terms of coloured matter, COD and turbidity removal (as compared to the effectiveness of the

conventional alum coagulant), but also in terms of chemical stability of the water following coagulation. The results obtained allow the following generalization to be made: The quality of water with temporarily deteriorated parameters (e.g., that of flood water) can be upgraded by applying a coagulant which is 'better' in economic and technological terms. Taking into account the efficiency of the treatment process, as well as the effect of coagulation on pH and alkalinity (both the parameters being of prime importance to the assessment of aggressiveness), the coagulating preparations PAX XL-1 and PAX XL-3 are better suited than aluminium sulphate for the treatment of such water.