

Jolanta Gumińska

Wpływ rodzaju koagulantu na trwałość kłaczków pokoagulacyjnych i skuteczność usuwania substancji organicznych z wody

Wytrzymałość i trwałość należą do podstawowych właściwości kłaczków pokoagulacyjnych, które w istotny sposób wpływają na skuteczność procesu koagulacji, a także zdolność wytrąconych zawiesin do sedymentacji/flotacji. Urządzenia stosowane w układach technologicznych oczyszczania wody są najczęściej projektowane tak, aby ograniczyć możliwość rozbicia ukształtowanych kłaczków. Jednakże są obszary tych urządzeń, gdzie są one szczególnie narażone na rozbicie, np. wokół mieszadeł w komorach flokulacji, w komorach flotacji, a także podczas przepływu przez przelewy itp. O wytrzymałości kłaczków decyduje ich struktura, która jest budowana w procesie flokulacji. Podczas usuwania substancji stałych, wpływających głównie na mętność wody, dominuje struktura kłaczków wynikająca z wiązania cząstek stałych i ich sorpcji na wodorotlenkach wytrąconych podczas hydrolyzy koagulantu. Wiązania tego typu uważane są za dużo silniejsze niż siły przyciągania van der Waalsa występujące podczas neutralizacji ładunku koloidów. Kłaczkki powstające podczas oczyszczania wód o zwiększonej intensywności barwy i dużej zawartości związków humusowych są znacznie słabsze i łatwo mogą ulegać rozpadowi. Mała wytrzymałość kłaczków powstających podczas koagulacji wód zawierających związki humusowe może wynikać z faktu, iż głównym mechanizmem ich powstawania jest neutralizacja ładunków, uniemożliwiająca powstanie silniejszych wiązań mostkowych [1]. Przyczyn tego faktu upatruje się w siłach odpychania w matrycy kłaczków, których obecność może być spowodowana tym, iż substancje organiczne składają się z wielu związków organicznych, różniących się ładunkiem i hydrofobowością. Tym samym mogą istnieć obszary kłaczków, w których część tych związków będzie skutecznie neutralizowana przez produkty hydrolyzy koagulantu, natomiast w innych obszarach odwrotnie – będą odpychane [1–3].

Wyniki badań wytrzymałości kłaczków pokoagulacyjnych opisano między innymi w pracach [4,5], w których wytworzone podczas flokulacji kłaczkki poddano rozbiciu przy gradientach prędkości 1389 s^{-1} w czasie 90 s, po czym gradient prędkości zmniejszono do 34 s^{-1} i dalej prowadzono flokulację. Zmierzono średnice kłaczków przed i po rozbiciu oraz po ich ponownym wzroście. W oparciu o uzyskane wyniki określono dwa parametry związane z wytrzymałością kłaczków, zależne od gradientu prędkości w komorze flokulacji i przeciętnej średnicy kłaczkka, opisane równaniami:

$$\text{wsp. wytrzymałości} = \frac{d_2}{d_1} 100 \quad (1)$$

$$\text{wsp. wytrzymałości wtórnej} = \frac{d_3 - d_2}{d_1 - d_2} 100 \quad (2)$$

w których:

d_1 – przeciętna średnica świeżo powstałych kłaczków, mm

d_2 – średnica kłaczków po ich rozbiciu przy $G=1389 \text{ s}^{-1}$, mm

d_3 – średnica kłaczków po ponownej flokulacji przy $G=34 \text{ s}^{-1}$, mm

Współczynnik wytrzymałości charakteryzuje odporność kłaczków na rozbicie po zwiększeniu gradientu prędkości, natomiast współczynnik wytrzymałości wtórnej charakteryzuje zdolność kłaczków do ponownej flokulacji po zmniejszeniu gradientu prędkości.

Zamiast pomiaru wielkości kłaczków, ich parametry wytrzymałościowe można określić w oparciu o tzw. indeks flokulacji – FI (Flocculation Index), który odzwierciedla proces łączenia cząstek [2,6]:

$$\text{wsp. wytrzymałości} = \frac{FI_2}{FI_1} 100 \quad (3)$$

$$\text{wsp. wytrzymałości wtórnej} = \frac{FI_3 - FI_2}{FI_1 - FI_2} 100 \quad (4)$$

Wartość parametru FI określa się w warunkach przepływowym za pomocą fotometrycznego analizatora dyspersji (PDA). Wartość ta jest ściśle skorelowana z wielkością kłaczków i zawsze rośnie wraz z ich wzrostem. Wprawdzie uzyskane informacje za pomocą tego pomiaru nie określają wielkości powstających kłaczków, jednak są cenną wskazówką dotyczącą wzrostu, rozbicia oraz powtórnego wzrostu kłaczków, co pozwala przede wszystkim na porównywanie różnych koagulantów oraz określenie wpływu gradientu prędkości na skuteczność koagulacji. Badania nad wytrzymałością kłaczków z zastosowaniem fotometrycznego analizatora dyspersji były przede wszystkim prowadzone dla wód mętnych i nie pozwalają na analizę zmian zachodzących w strukturze kłaczków po ich rozbiciu.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wytrzymałością (trwałością) kłaczków powstających podczas oczyszczania wód o zwiększonej intensywności barwy z zastosowaniem dwóch koagulantów, hydrolyzującego i wstępnie zhydrolyzowanego, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości sorpcyjnych kłaczków po ich rozbiciu oraz wtórnej flokulacji i sedymentacji. Ponadto dokonano oceny wpływu rozbicia kłaczków na skuteczność oczyszczania wody (zawierającej rozpuszczone związki organiczne) w procesach koagulacji i sedymentacji.

Metodyka badań

W badaniach zastosowano dwa koagulanty – techniczny siarczan glinu oraz koagulant wstępnie zhydrolizowany w postaci wodnego roztworu chlorowodorotlenku glinu (FLOKOR 1 ASW). Koagulant ten charakteryzuje się wysoką zasadowością oraz stosunkiem molowym jonów $[\text{OH}]/[\text{Al}]=2,1+2,7$, co pozwala sądzić, że decydującą rolę podczas koagulacji odgrywa tzw. koagulacja wymiatająca (sweep coagulation). Koagulację siarczanem glinu prowadzono przy pH w zakresie 6,8+7,5, natomiast koagulant wstępnie zhydrolizowany stosowano w zakresie pH od 5,8 do 7,3. Do korekty pH wody zastosowano roztwory węgla sodu (5%) lub kwasu siarkowego (2%).

Wodę do badań przygotowano na bazie wody wodociągowej, dawkując takie ilości wyciągu torfowego, aby absorbancja w UV, jako wskaźnik zawartości związków organicznych, miała podobną wartość w każdej serii badawczej. Do wody dawковано klarowny wyciąg, aby uzyskać barwę wody wywołaną głównie obecnością rozpuszczonych związków organicznych. Absorbancja w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{cm}}$ wody surowej, we wszystkich seriach badawczych, zmierzona w próbkach niesączonych wynosiła $0,4461+0,5062$, a w próbkach przesączonych – $0,390+0,417$. Barwa pozorna mieściła się w zakresie $60+80 \text{ gPt/m}^3$, przy mętności nieprzekraczającej 4,7 NTU. Dość znaczne różnice w barwie wody surowej, przy zbliżonej absorbancji w UV, wynikały z faktu, iż w badaniach wykorzystano dwa różne rodzaje wyciągu z torfu. Woda surowa charakteryzowała się wysoką zasadowością w przedziale $5,9+6,0 \text{ val/m}^3$.

Badania procesu koagulacji przeprowadzono metodą testu naczyniowego z wykorzystaniem sześciostanowiskowego urządzenia Flocculator SW 1 (Stuart Scientific). Czas szybkiego mieszania wynosił 1 min (200 obr./min), wolne mieszanie trwało 30 min (30 obr./min), sedymentacja również 30 min. Optymalną dawkę koagulantu ustalono w oparciu o obserwacje wizualne procesu flokulacji oraz wartości wskaźników jakości wody po procesie sedymentacji (barwa pozorna, mętność, glin pozostały i absorbancja w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{cm}}$ – w próbkach przesączonych i niesączonych). Do pomiaru absorbancji wykorzystano spektrofotometr UV-VIS (Carl Zeiss). Kontrolę zmian absorbancji w UV przeprowadzono również podczas procesu flokulacji. Zmiany wartości tego wskaźnika określone w próbkach przesączonych pozwoliły na ocenę przebiegu procesów sorpcyjnych.

Badania na uzyciem obu koagulantów przeprowadzono w kilku seriach, przy czym każda seria składała się z dwóch etapów. W pierwszym etapie badań ustalono optymalną dawkę koagulantu, natomiast w drugim określono wytrzymałość (trwałość) kłaczków powstałych przy optymalnej dawce koagulantu. W tym celu do wody surowej, o takiej samej jakości jak w pierwszym etapie, dodano optymalną dawkę koagulantu i po procesie szybkiego mieszania próbkę poddano 30-minutowej flokulacji. Następnie wytworzone kłaczkowate rozbito w czasie 300 s zwiększając prędkość obrotową mieszadła z 30 obr./min do 270 obr./min. Po tym czasie ponownie zmniejszono prędkość obrotową do 30 obr./min i rozpoczęto powtórny flokulację, a następnie sedymentację, zachowując takie same czasy trwania procesów jednostkowych i prędkości obrotowe jak w pierwszym etapie. Po zakończeniu każdego z procesów, tzn. flokulacji, rozbicia kłaczków, powtórnej flokulacji oraz sedymentacji, zmierzono absorbancję w UV próbek przesączonych. Analiza tego wskaźnika pozwoliła na ustalenie, w jaki sposób rozbicie kłaczków wpłynęło na ich właściwości, czy nastąpiła desorpcja związków organicznych oraz

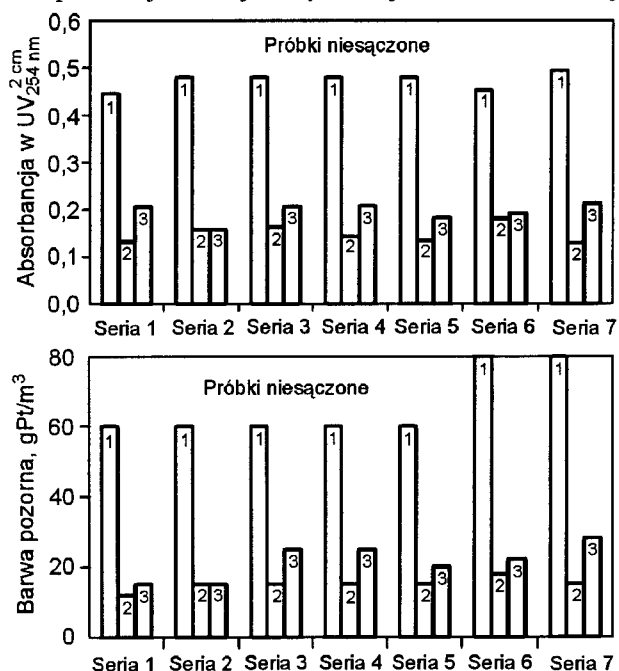
jak rozbicie kłaczków wpłynęło na ich zdolność do powtórnej aglomeracji. Porównanie jakości wody przy optymalnej dawce koagulantu w obu etapach badań pozwoliło na ocenę wpływu stopnia rozbicia kłaczków na skuteczność oczyszczania wody.

Omówienie wyników badań

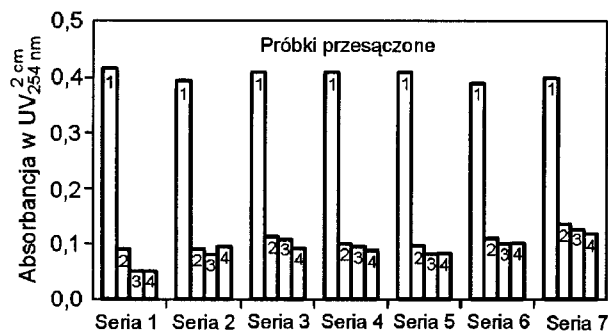
Wyniki badań uzyskane w siedmiu seriach wykonanych z zastosowaniem koagulantu hydrolizującego przedstawiono na rysunkach 1 i 2, natomiast rezultaty otrzymane w sześciu seriach z wykorzystaniem koagulantu wstępnie zhydrolizowanego – na rysunkach 3 i 4.

Trwałość kłaczków wytworzonych przez koagulant hydrolizujący

Wskaźnikiem skuteczności oczyszczania wody była zmiana absorbancji w UV próbek niesączonych w stosunku do wody surowej oraz odpowiednie wartości barwy pozornej wody (rys. 1). Biorąc pod uwagę zanotowane zmiany zarówno absorbancji w UV jak i intensywności barwy można wnioskować, iż rozbicie kłaczków wpłynęło niekorzystnie na jakość wody oczyszczonej w procesie koagulacji. Przykładowo, w serii 4 wartość absorbancji w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{\text{cm}}$ w I etapie procesu koagulacji została obniżona z 0,480 do 0,143, natomiast po II etapie wartość ta była wyraźnie wyższa i wyniosła 0,208. Odpowiednio intensywność barwy wody została obniżona z 60 gPt/m^3 do 15 gPt/m^3 po typowej koagulacji oraz tylko do 25 gPt/m^3 po rozbiciu kłaczków i ich powtórnej flokulacji i sedymentacji. Jedynie w serii 2 rozbicie kłaczków nie zadecydowało o skuteczności oczyszczania wody. Analizując zależności na rysunku 2 można zauważyć, iż nie należy upatrywać pogorszenia jakości wody w desorpcji rozpuszczonych związków organicznych. Absorbancja w UV próbek sączonych nie uległa istotnym zmianom po rozbiciu kłaczków, powtórnej flokulacji i sedymentacji. W serii 4 absorbancja



Rys. 1. Wpływ rozbicia kłaczków pokoagulacyjnych na skuteczność oczyszczania wody koagulantem hydrolizującym (siarczan glinu) (1 – woda surowa, 2 – woda po koagulacji i sedymentacji, 3 – woda po powtórnej flokulacji i sedymentacji)

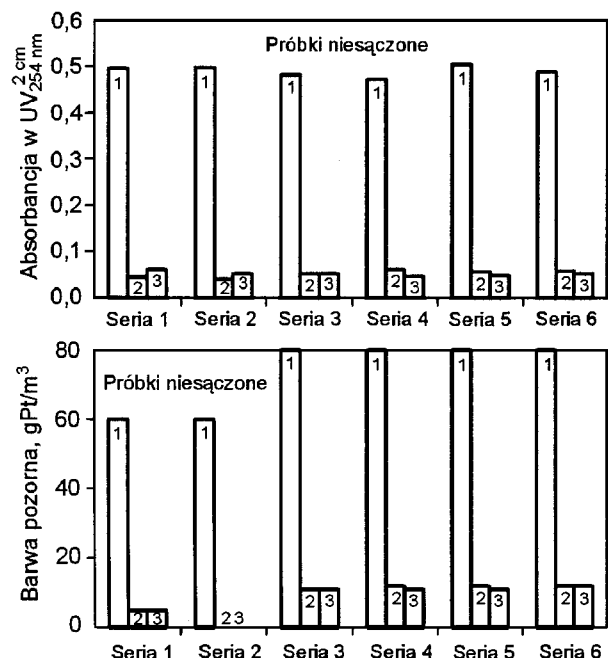


Rys. 2. Wpływ rozbitcia kłaczków na ich właściwości sorpcyjne podczas oczyszczania wody koagulantem hydrolyzującym (siarczan glinu) (1 – woda surowa, 2 – woda po flokulacji, 3 – woda po rozbitciu kłaczków, 4 – woda po powtórnej flokulacji i sedymentacji)

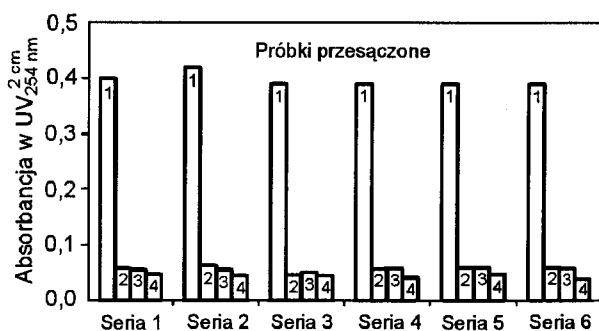
w UV_{254 nm} próbki sączonej została obniżona w pierwszym etapie z 0,410 (woda surowa) do 0,101, przy czym po rozbitciu kłaczków wartość ta praktycznie nie uległa zmianie (0,095). Po powtórnej flokulacji zanotowano nieznacznie niższą wartość – 0,083. Brak wyraźnych zmian wartości absorbancji w UV próbek sączonych zaobserwowano również w pozostałych seriach badawczych. Pozwala to wysunąć wniosek, iż pogorszenie jakości wody, w której kłaczkki poddano rozbitciu, nie było spowodowane desorpcją zanieczyszczeń organicznych z wytworzonych kłaczków, lecz mniejszą podatnością rozbitych kłaczków na powtórna aglomerację.

Trwałość kłaczków wytworzonych przez koagulant wstępnie zhydrolyzowany

Wpływ rozbitcia kłaczków na ich zdolność do powtórnej aglomeracji, a w konsekwencji jakość wody oczyszczonej, podczas koagulacji koagulantem wstępnie zhydrolyzowanym oceniono na podstawie analizy tych samych wskaźników jak w przypadku koagulacji siarczanem glinu. Uzyskane wyniki wykazały, iż kłaczkki powstające podczas stosowania koagulantu FLOKOR były trwałe i zdolne do całkowitej reaglomeracji.



Rys. 3. Wpływ rozbitcia kłaczków pokoagulacyjnych na skuteczność oczyszczania wody koagulantem wstępnie zhydrolyzowanym (FLOKOR 1 ASW) (1 – woda surowa, 2 – woda po koagulacji i sedymentacji, 3 – woda po powtórnej flokulacji i sedymentacji)



Rys. 4. Wpływ rozbitcia kłaczków na ich właściwości sorpcyjne podczas oczyszczania wody koagulantem wstępnie zhydrolyzowanym (FLOKOR 1 ASW) (1 – woda surowa, 2 – woda po flokulacji, 3 – woda po rozbitciu kłaczków, 4 – woda po powtórnej flokulacji i sedymentacji)

Absorbancja w UV_{254 nm} zanotowana we wszystkich próbkach po obu etapach badań nie przekroczyła 0,060. Barwa wody w serii 1 po obu etapach nie przekroczyła 5 gPt/m³, natomiast w serii 2 była bliska zeru. W seriach 3–6 pozostała barwa wody była w zakresie 11+12 gPt/m³, niezależnie od analizowanego etapu badań (rys. 3). Tak istotne różnice w skuteczności oczyszczania wody pomiędzy 1 i 2 serią a pozostałymi seriami prawdopodobnie wynikały z faktu, iż woda surowa była preparowana w oparciu o dwa różne wyciągi torfowe, różniące się podatnością na usuwanie związków organicznych w procesie koagulacji. Próba poprawy skuteczności procesu poprzez podwyższenie dawki koagulantu nie dała pożądanego efektów.

Należy zauważyć, że w porównaniu z wynikami uzyskanymi podczas koagulacji siarczanem glinu, wartości absorbancji w UV i barwy wody oczyszczonej po obu etapach badań były znacznie niższe. Analiza uzyskanych wyników (rys. 4) pozwala wnioskować, iż – podobnie, jak w wypadku siarczanu glinu – rozbitcie kłaczków nie spowodowało desorpcji zanieczyszczeń organicznych do wody, jednak w przeciwieństwie do koagulantu hydrolyzującego kłaczkki powstałe podczas koagulacji koagulantem wstępnie zhydrolyzowanym po rozbitciu uległy pełnej reaglomeracji.

Wnioski

◆ Rozbitcie kłaczków wytworzonych podczas koagulacji wody o zwiększonej intensywności barwy nie wpłynęło na zmianę ich właściwości, a zasorbowane rozpuszczone związki organiczne pozostały na trwałe związane w strukturze rozbitych kłaczków pokoagulacyjnych.

◆ Powtórna flokulacja w przypadku zastosowania koagulantu hydrolyzującego nie zapewniła pełnej reaglomeracji rozbitych kłaczków, wpływając na obniżenie jakości oczyszczonej wody, natomiast zastosowanie koagulantu wstępnie zhydrolyzowanego umożliwiło pełną reaglomerację rozbitych kłaczków pokoagulacyjnych i zachowanie wysokiej jakości wody oczyszczonej.

LITERATURA

1. D.H. BACHE, E. RASOOL, D. MOFFAT, F.J. MCGILLIGAN: On the strength and character of alumino-humic floes. *Water Science & Technology*, 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 81–88.
2. J. DUAN, J. GREGORY: Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, No. 100–102, pp. 475–502.

3. P. JARVIS, B. JEFFERSON, J. GREGORY, S.A. PARSONS: A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 14, pp. 3121–3137.
4. R. FRANÇOIS, N. BEKAERT: Ageing of aluminium hydroxide flocs, *Water Research*. 1987, Vol. 21, No. 5, pp. 523–531.
5. R. FRANÇOIS, N. BEKAERT: Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Research*, 1987, Vol. 21, No. 9, pp. 1023–1030.
6. M.A. YUKSELEN, J. GREGORY: The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, Vol. 73, No. 2–4, pp. 251–259.

Gumińska, J. Influence of Coagulant Type on Floc Strength and Efficiency of Organic Matter Removal from Water. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 25–28.

Abstract: Floc strength is one of the basic contributory factors in the efficiency of coagulation and separation of the suspended solids precipitated during sedimentation or flotation. The investigations into floc strength reported so far have been carried out predominantly with turbid water samples and involved measurements of the flocculation index (FI), which closely correlates with the floc size. Such investigations, however, do not allow the examination of the changes in the sorptive properties of the flocs after rupture. The main objective of the study reported on in this paper was to examine the strength of the flocs that form during the treatment of coloured matter containing water with hydrolyzing or prehydrolyzed coagulants. Particular consideration was given to the sorptive properties of the flocs after rupture,

re-agglomeration and sedimentation. Another major objective was to assess the influence of floc rupture on the treatment effects when the water contained dissolved organic compounds. The study has produced the following findings. The rupture of the flocs generated during the coagulation of water polluted with coloured matter had no significant effect on their sorptive properties. The dissolved organic compounds that had been adsorbed remained firmly bound to the structure of the ruptured flocs. When use was made of the hydrolyzing coagulant, the re-agglomeration of the ruptured flocs was incomplete, thus contributing to the deterioration of water quality as compared to conventional coagulation. Complete re-agglomeration was achieved using the pre-hydrolyzed coagulant.

Keywords: Floc strength, organic matter, hydrolyzing coagulant, pre-hydrolyzed coagulant.