

Marta Rak, Maria Świdarska-Bróz

Możliwość minimalizacji niepożądanych skutków procesu koagulacji siarczanem glinu

Proces koagulacji siarczanem glinu, poza efektami pożądanymi, może także spowodować niekorzystne zmiany składu fizyczno-chemicznego oczyszczonej wody, do których należą wzrost stężenia jonów glinu oraz intensyfikacja agresywności korozyjnej wody, będąca skutkiem zmniejszenia zasadowości wody oraz jej zakwaszenia. Zwiększone stężenie jonów glinu w wodzie do picia, według wielu źródeł, może stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka, np. przyczyniając się do zmian w mózgu, charakterystycznych dla choroby Alzheimera [1]. Jak dotąd jednak opinie o przyswajalności glinu z wody oraz jego roli w etiologii tej choroby nie są jednoznaczne [2]. Mimo to sugerowany niekorzystny wpływ glinu na zdrowie człowieka oraz jego dopuszczalne stężenie w wodzie do picia ($\leq 0,2 \text{ gAl/m}^3$ w Polsce oraz wg zaleceń WHO i UE) nakazują minimalizację zawartości glinu w wodzie wodociągowej.

Wzrost agresywności korozyjnej wody zwiększa stopień niszczenia materiałów pozostających z nią w kontakcie. W wypadku metali intensyfikuje korozję elektrochemiczną, a w wypadku materiałów zawierających cement powoduje rozpuszczanie jego wapienych komponentów. Skutkiem korozji jest nie tylko niszczenie materiałów systemu dystrybucji wody i urządzeń, lecz również niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia wody produktami korozji, których rodzaj zależy od niszczonego materiału [3]. Obecność produktów korozji zdeponowanych w przewodach wodociągowych sprzyja rozwojowi mikroorganizmów tworzących tzw. biofilmy [4], stanowiące źródło skażenia bakteriologicznego wody dostarczanej odbiorcom [5,6].

Jak wykazały prezentowane w niniejszym artykule wyniki badań, zmniejszenie negatywnych skutków procesu koagulacji jest możliwe w wyniku stosowania koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych, tj. chlorków poliglinu, zamiast siarczanu glinu. Chlorki poliglinu, w wyniku wstępnej hydrolizy, powodują mniejsze – niż siarczan glinu – zużycie zasadowości i zakwaszenie oczyszczonej wody, a tym samym w mniejszym stopniu intensyfikują jej agresywność kwasową [7,8]. Ponadto obecność polimerycznych form glinu w roztworach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych [9] zapewnia powstawanie zawieszin pokoagulacyjnych o lepszych właściwościach sedymentacyjnych, niż ma to miejsce w wyniku stosowania siarczanu glinu, a w konsekwencji lepsze efekty usuwania z wody produktów koagulacji zawierających glin.

Metodyka badań

W badaniach określono wpływ rodzaju koagulantu glinowego na stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji objętościowej i 1 godz. sedymentacji, a także na intensyfikację agresywności korozyjnej wody. Analizie porównawczej poddano siarczan glinu i cztery chlorki poliglinu, różniące się alkaliznością (tab.1).

Tabela 1. Alkalizność koagulantów glinowych [10,11]

| Koagulant | Siarczan glinu | Chlorek poliglinu | | | |
|----------------|----------------|-------------------|--------|---------|----------|
| | | PAC | PAX-18 | PAX-XL3 | PAX-XL61 |
| Alkalizność, % | 0 | 35 | 41 ±3 | 70 ±5 | 85 ±10 |

Przedmiotem badań były próbki wody z Odry i Oławy, charakteryzujące się różnym poziomem zanieczyszczenia (tab.2). Koagulację objętościową prowadzono przy naturalnym i korygowanym pH wody metodą testu naczyniowego, stosując 3 min szybkiego mieszania (200 obr./min, $G=220 \text{ l/s}$) i 30 min wolnego mieszania (30 obr./min, $G=20 \text{ l/s}$). Po koagulacji próbki poddano 1 godz. sedymentacji. Wskaźniki składu wody surowej i oczyszczonej (po koagulacji i sedymentacji) oznaczono zgodnie z polskimi normami. Stężenie glinu rozpuszczonego oznaczono w próbkach wody przefiltrowanej przez sączki teflonowe o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$. Do oceny zmian agresywności korozyjnej próbek wody zastosowano indeksy Langeliera (IL), Ryznara (IR) i intensywności agresywności kwasowęglowej (I), obliczone z następujących zależności:

$$IL = \text{pH}_{rz} - \text{pH}_s \quad (1)$$

$$IR = 2\text{pH}_s - \text{pH}_{rz} \quad (2)$$

$$I = (\text{CO}_2 \text{ agr.})^2 / (\text{CO}_2 \text{ zw.} + \text{CO}_2 \text{ agr.}) \quad (3)$$

w których:

pH_{rz} – pH wody w danym momencie, –
 pH_s – pH wody znajdującej się w stanie równowagi ze stałym węglanem wapnia, –
 $\text{CO}_2 \text{ agr.}$ – stężenie dwutlenku węgla agresywnego, gCO_2/m^3
 $\text{CO}_2 \text{ zw.}$ – stężenie dwutlenku węgla związanego, gCO_2/m^3

Wyniki badań

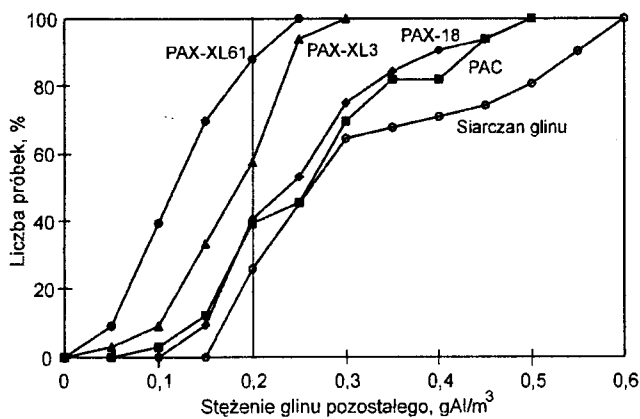
Wpływ rodzaju koagulantu na stężenie glinu pozostałego

Jak wykazały wyniki badań, o stężeniu glinu w oczyszczonych wodach współdecydowały rodzaj i dawka koagulantu oraz pH i temperatura wody, przy czym największy wpływ

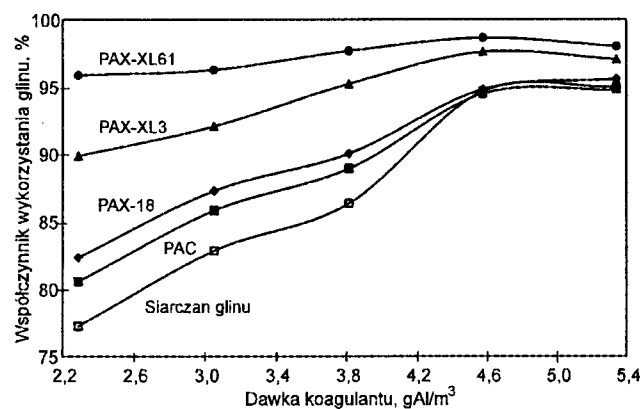
Tabela 2. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego oczyszczanych wód

| Woda | pH | Zasadowość og. val/m ³ | Mętność g/m ³ | Barwa gPt/m ³ | Utlenialność gO ₂ /m ³ | OWO gC/m ³ | Glin gAl/m ³ |
|-------|-----------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|--------------------------|----------------------------|
| Odra | 6,74+8,41 | 1,55+2,55 | 6,86+184,0 | 23,33+260,5 | 5,2+11,9 | 5,88+13,6 | 0+0,168 |
| Oława | 7,10+7,77 | 2,70+3,25 | 5,43+15,1 | 24,99+53,66 | 4,1+6,1 | 6,05+8,71 | 0+0,023 |

miała alkaliczność koagulantu, a tym samym jego rodzaj. Wszystkie koagulanty wstępnie zhydrolizowane zapewniły mniejsze stężenie glinu pozostałego w wodzie niż siarczan glinu, bez względu na stosowaną dawkę oraz parametry wód. Zależności przedstawione na rysunkach 1 i 2 wykazały, że pozostałe stężenie glinu było odwrotnie proporcjonalne do alkaliczności koagulantów glinowych, a najbardziej skuteczne były koagulanty PAX-XL3 i PAX-XL61, charakteryzujące się największą alkalicznością, wynoszącą odpowiednio 70% i 85%.



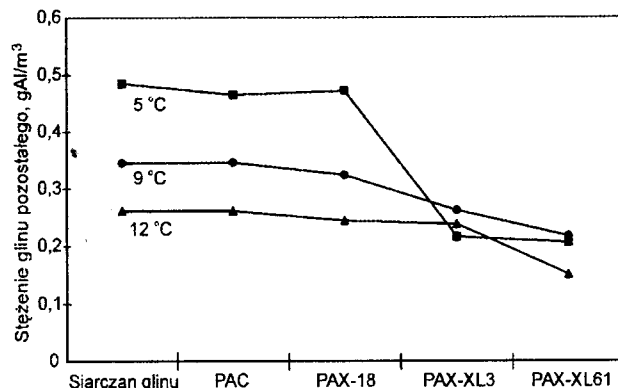
Rys. 1. Krzywe częstości występowania glinu pozostałego w wodzie (liczba próbek – 162, pH wody po korekcie równe pH naturalnemu wody)



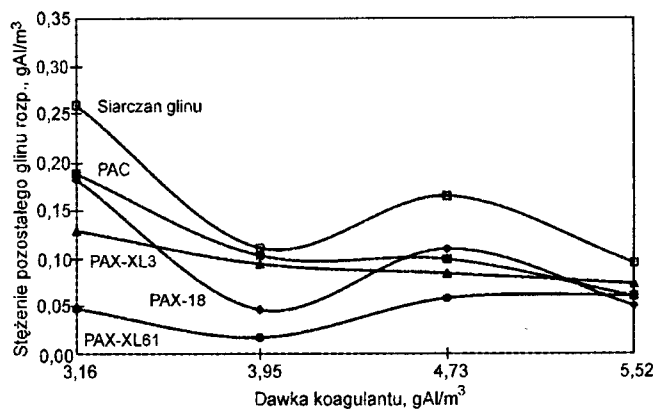
Rys. 2. Wpływ rodzaju i dawki koagulantów na wartości współczynnika wykorzystania glinu

Korzystny wpływ zwiększonej alkaliczności był szczególnie duży w zakresie mniejszych dawek koagulantów (rys.2) oraz w oczyszczaniu wody o niskiej temperaturze (rys.3). Część glinu pozostałego w wodzie oczyszczonej występowała w formie rozpuszczonej i w tym wypadku chlorki poliglinu były także skuteczniejsze niż siarczan glinu (rys.4).

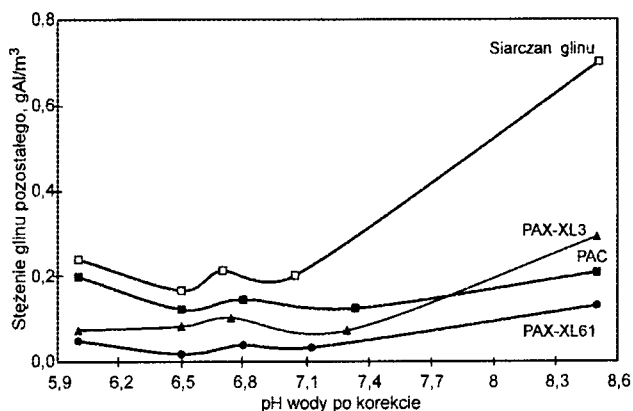
Koagulanty wstępnie zhydrolizowane zapewniły również mniejsze stężenie glinu pozostałego w próbkach wody o pH>8,0, tj. stwarzającym warunki powstawania rozpuszczalnych w wodzie glinianów (rys.5). Stwierdzony wpływ rodzaju koagulantu oraz pH na stężenie glinu pozostałego spowodowany był obecnością polimerycznych produktów hydrolizy w roztworach chlorków poliglinu, stabilnych w szerszym zakresie pH niż produkty hydrolizy siarczanu glinu.



Rys. 3. Wpływ temperatury i rodzaju koagulantu na stężenie glinu po koagulacji

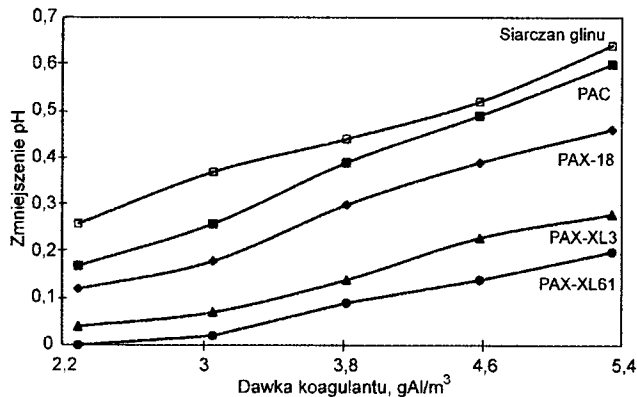


Rys. 4. Wpływ rodzaju i dawek koagulantów na stężenie pozostałego glinu rozpuszczonego

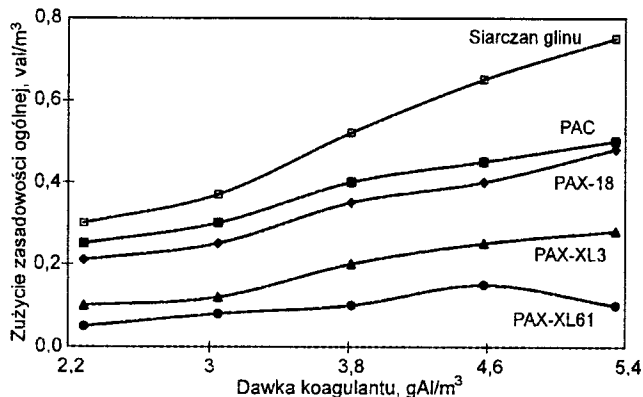
Rys. 5. Wpływ pH wody (po korekcie) na stężenie glinu po koagulacji dawką 4,2 gAl/m³

Intensyfikacja agresywności kwasowej

Wszystkie badane koagulanty powodowały zużycie zasadowości i zakwaszenie oczyszczanych wód, a tym samym intensyfikowały ich agresywność korozyjną. Stopień zmniejszenia pH i zasadowości ogólnej, bez względu na pH oczyszczanej wody, zwiększał się wraz z dawką koagulantów, lecz był odwrotnie proporcjonalny do ich alkaliczności (rys.6 i 7).



Rys. 6. Wpływ rodzaju i dawek koagulantów na zmniejszenie pH



Rys. 7. Wpływ rodzaju i dawek koagulantów na zmniejszenie zasadowości ogólnej

Dawki chlorków poliglinu (szczególnie o alkaliczności $\geq 70\%$), zapewniające wymagany stopień usuwania zanieczyszczeń, były mniejsze niż siarczaniu glinu (tab.3), a w rezultacie mniejszy był także wzrost agresywności korozyjnej oczyszczonych próbek wody.

Tabela 3. Dawki koagulantów zapewniające wymagane zmniejszenie mętności, barwy i utlenialności wody

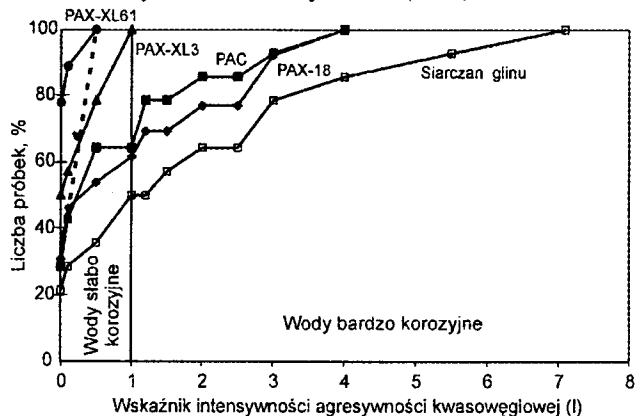
| Koagulant | Dawka koagulantu, gAl/m ³ | | |
|----------------|--------------------------------------|------------|--------------|
| | mętność | barwa | utlenialność |
| Siarczan glinu | 5,29+10,58 | 5,29+10,58 | 5,29 |
| PAC | 5,29+10,58 | 4,23+5,29 | 2,12+3,18 |
| PAX-18 | 5,29+10,58 | 4,23+5,29 | 3,18+4,23 |
| PAX-XL3 | 4,23+5,29 | 3,18+4,23 | 2,12 |
| PAX-XL61 | 2,12 | 2,12+3,18 | 2,12 |

Zaletą koagulantów wstępnie zhydrolizowanych był także fakt, iż zapewniły one dużą skuteczność usuwania zanieczyszczeń, głównie organicznych, bez wstępnego zakwaszenia wody, które było konieczne w wypadku koagulacji siarczaniem glinu i powodowało znaczną intensyfikację agresywności

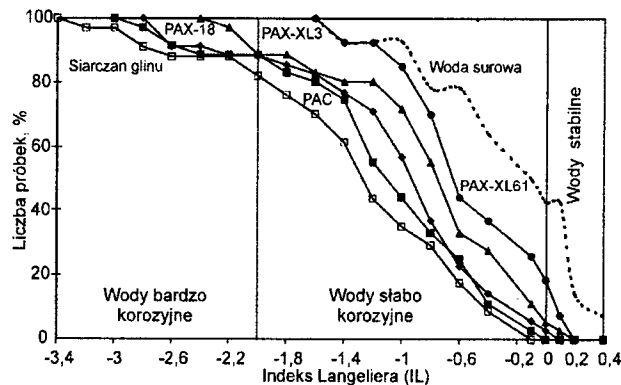
Tabela 4. Wpływ alkaliczności koagulantów na stopień usuwania zanieczyszczeń z wód o pH naturalnym

| Stopień zmniejszenia, % | Siarczan glinu | PAC | PAX-18 | PAX-XL3 | PAX-XL61 |
|--------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Mętność | 3,10+99,49 | 3,45+99,55 | 3,79+99,67 | 31,38+99,74 | 49,14+99,83 |
| Barwa | 1,24+95,80 | 5,68+97,52 | 7,44+97,64 | 15,65+99,18 | 24,65+99,62 |
| Utlenialność | 1,22+70,59 | 2,44+71,43 | 3,66+73,95 | 6,66+76,47 | 8,54+77,31 |
| Ogólny węgiel organiczny | 2,19+55,11 | 8,27+55,72 | 11,14+57,03 | 16,64+59,21 | 27,86+59,95 |
| Koloidalny węgiel org. | 48,51+96,35 | 64,48+100,00 | 74,45+100,00 | 77,97+100,00 | 91,34+100,00 |
| Rozpuszczony węgiel org. | $\leq 23,37$ | $\leq 34,95$ | $\leq 33,34$ | 5,16+36,78 | 14,12+42,73 |

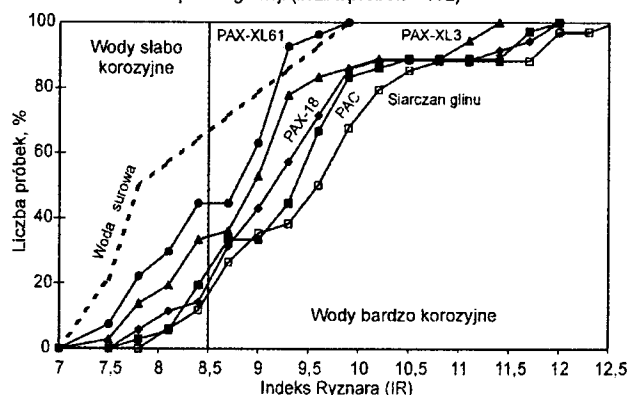
kwasowęglowej wody. Zastosowanie chlorków poliglinu o zwiększonej alkaliczności, zamiast siarczaniu glinu, wyraźnie zmniejszyło liczbę próbek wód korozyjnych i bardzo korozyjnych, co przedstawiają krzywe sumowe na rysunkach 8-10. Istotny był również fakt, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane zapewniły większą, niż siarczan glinu, skuteczność oczyszczania badanych wód (tab.4).



Rys. 8. Krzywe sumowe wartości wskaźnika agresywności kwasowęglowej próbek wody po koagulacji (liczba próbek – 73)



Rys. 9. Krzywe sumowe wartości indeksu Langeliera dla próbek wody po koagulacji (liczba próbek – 182)



Rys. 10. Krzywe sumowe wartości indeksu Ryznara dla próbek wody po koagulacji (liczba próbek – 182)

Wnioski

♦ Wszystkie badane chlorki poliglinu, z uwagi na pozostałe stężenie jonów glinu oraz intensyfikację agresywności kwasowej wody, były bardziej przydatne w procesie koagulacji niż siarczany glinu.

♦ Stężenie glinu pozostałego w oczyszczonych wodach oraz ich agresywność korozyjna zmniejszały się wraz ze wzrostem alkaliczności chlorków poliglinu, przy czym najlepsze efekty w tym zakresie zapewnił koagulant PAX-XL61.

♦ Możliwa jest minimalizacja niepożądanych skutków procesu koagulacji siarczanem glinu poprzez zastąpienie go chlorkami poliglinu, szczególnie charakteryzującymi się alkalicznością $\geq 70\%$, przy równoczesnym zapewnieniu lepszych efektów oczyszczania badanych wód.

LITERATURA

1. C. T. LETTERMAN, M. DRISOLL: Survey of residual aluminium in finished water. *Journal AWWA*, 1988, 80, pp. 154–163.
2. J. L. STRAUBER et al.: Bioavailability of Al in alum treated drinking water. *Journal AWWA*, 1999, 11, pp. 84–91.
3. B. TOCZYŁOWSKA: Wpływ procesów korozyjnych w instalacjach wodnych na jakość wody do picia. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”*, PZITS, Poznań 1996.
4. V. GAUTHIER et al.: Organic matter as loose deposits in a drinking water distribution system. *Wat. Res.* 1999, Vol. 33, No. 4, pp. 1014–1022.
5. T. SCHWARTZ, S. HOFFMAN, U. OBST: Der Einfluss verschiedener Trinkwassergewinnungs- und Aufbereitungsmethoden auf natürliche Biofilmentwicklung in einem Trinkwasserverteilungssystem. *Vom Wasser*, 1997, 89, S. 125–138.
6. S. L. PERCIVAL et al.: Biofilm development on stainless steel in mains water. *Wat. Res.*, 1998, 32, 1, pp. 243–253.
7. J. FÉTTIG, M. MIETHE, F. KASSEBAUM: Coagulation & precipitation by an alkaline aluminium coagulant. *Chemical Water & Wastewater Treatment*, 1990.
8. H. ODEGAARD et al.: Coagulation with prepolymerized metal salts. *Chemical Water & Wastewater Treatment*, 1990.
9. H. DE HEK, R. J. STOL, P. L. DE BRUYN: Hydrolysis-precipitation studies of aluminium (III) solutions, part 2. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1976, 57, 1, pp. 115–123.
10. Informacja katalogowa o koagulantach PAX. Kemipol sp. z o. o., Police 2000 (praca nie publikowana).
11. Informacja katalogowa o koagulantach PAC i siarczanie glinu. Zakłady Chemiczne „Złotniki” SA, Wrocław 1999 (praca nie publikowana).

Minimizing the Adverse Effects of Alum Coagulation

The objective of the study was to investigate the potentiality of minimizing the undesirable effects concomitant with the coagulation process, such as residual aluminium and water corrosivity. The experiments involved two types of riverine water samples (from the Odra and from its tributary, the Otawa), which differed in pollution level. The samples were treated with aluminium-based salts varying in basicity. The experimental

results showed that residual aluminium concentration and water corrosivity depended on the kind and dose of the coagulant, as well as on the pH and temperature of the water, but primarily on the basicity of the coagulant used. The substitution of polyaluminium chlorides for alum not only decreased residual aluminium concentration and water corrosivity but also improved the efficiency of water treatment.