

Maria Świdarska-Bróz, Izabela Krupińska

Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu substancji organicznych z wód podziemnych

Bez względu na rodzaj oczyszczanej wody (powierzchniowa, infiltracyjna, podziemna), jednym z trudniejszych problemów technologicznych jest skuteczne usuwanie zanieczyszczeń organicznych występujących w formie rozpuszczonej lub koloidalnej. Konieczność usuwania tych zanieczyszczeń jest bezdyskusyjna, gdyż stanowią one prekursorsy ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji, a w wypadku wód podziemnych utrudniają usuwanie związków żelaza tworząc z Fe(II) i Fe(III) połączenia żelazoorganiczne [1–4]. Niewystarczająca skuteczność usuwania biodegradowalnych substancji organicznych z wody przed jej wprowadzeniem do systemu dystrybucji współdecyduje o braku stabilności biologicznej wody, co powoduje rozwój mikroorganizmów heterotroficznych w sieci wodociągowej, a w następstwie może być przyczyną jej skażenia bakteriologicznego [5].

Mimo iż w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi dopuszczalna zawartość substancji organicznych, mierzonych jako utlenialność, wynosi $5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ [6], należy dążyć do skuteczniejszego usuwania tych zanieczyszczeń. Jak wykazują wyniki wielu badań [5,7] dopuszczalna zawartość biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie uzdatnionej nie powinna przekraczać $150+200$ (300) mgC/m^3 .

Jednym z procesów umożliwiających usunięcie substancji organicznych występujących w wodzie w formie rozpuszczonej oraz koloidalnej jest skuteczna koagulacja [8]. Zastosowanie w tym procesie koagulantów glinowych lub żelazowych umożliwia destabilizację koloidów i częściowe usunięcie rozpuszczonych związków organicznych wykorzystując dodatkowo naładowane produkty hydrolizy koagulantów oraz adsorpcję na strąconych wodorotlenkach metali tych koagulantów [8–10]. Skuteczność koagulacji w usuwaniu substancji organicznych zależy od rodzaju i dawki koagulantu oraz od wartości pH oczyszczanych wód – decydującej o formie występowania usuwanych zanieczyszczeń organicznych (w postaci koloidalnej lub rozpuszczonej) oraz ilości pośrednich produktów hydrolizy koagulantu obdarzonych ładunkiem dodatnim [8]. Największy stopień usunięcia substancji organicznych uzyskuje się w zakresie $\text{pH}=4+6$, w którym zachodzi stechiometryczna zależność między zawartością koloidów organicznych i destabilizujących je kationów oraz dodatnio naładowanych produktów hydrolizy koagulantów. W zakresie wyższych wartości pH, o stopniu usuwania substancji organicznych decyduje adsorpcja, dominująca nad neutralizacją

ładunku [8,10]. Mimo że koagulacja jest podstawowym procesem w oczyszczaniu wód powierzchniowych, to stosowana jest także w układach oczyszczania wód podziemnych zawierających substancje organiczne, przede wszystkim w celu usunięcia związków żelaza występujących w połączeniach z ligandami organicznymi [4].

W artykule przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem substancji organicznych z wody podziemnej w procesie koagulacji koagulantami glinowymi i żelazowym oraz określono skuteczność polielektrolitu średnioanionowego dawkowanego łącznie z koagulantami.

Przedmiot, cel i metodyka badań

Przedmiotem badań była woda z ujęcia lewarowego stacji uzdatniania wody w Zawadzie koło Zielonej Góry, zakwalifikowana jako woda podziemna. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego wody w okresie badań, tj. od czerwca 2001 r. do września 2003 r. podano w tabeli 1.

Zastosowana w badaniach woda była zanieczyszczona substancjami organicznymi, a jej mętność i intensywność barwy rzeczywistej świadczyły o obecności koloidalnych i rozpuszczonych połączeń związków organicznych ze związkami żelaza, do usunięcia których wykorzystano proces koagulacji.

Celem badań było określenie skuteczności usuwania substancji organicznych w procesie koagulacji objętościowej z wody nienapowietrzanej oraz poddanej napowietrzaniu. Wodę surową napowietrzono sprężonym powietrzem w czasie

Tabela 1. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego wody

Wskaźnik jednostka	Minimum	Średnia	Maksimum
Temperatura, °C	8,9	10	14
pH,–	6,88	–	7,19
Tlen rozpuszczony, gO_2/m^3	0,68	1,11	1,68
Barwa rzeczywista, gPt/m^3	17	25	38
Mętność, NTU	3,11	16	27,10
Żelazo ogólne, gFe/m^3	4,46	5,49	9,03
Żelazo(II), gFe/m^3	2,11	2,89	4,72
Żelazo(III), gFe/m^3	1,45	3,27	3,60
Zasadowość ogólna, val/m^3	3,50	3,6	3,65
Mangan, gMn/m^3	0,27	0,34	0,40
Utlenialność, gO_2/m^3	3,56	4,67	5,42
OWO, gC/m^3	4,379	5,023	5,459
Utlenialność/żelazo og. (A),–	0,600	0,798	0,850

Prof. dr hab. inż. M. Świdarska-Bróz: Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław maria.swiderska-broz@pwr.wroc.pl

Mgr I. Krupińska: Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Z. Szafrana 15, 65–516 Zielona Góra, i.krupinska@iis.uz.zgora.pl

15 min, uzyskując stężenie tlenu rozpuszczonego około $10 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, tj. ok. 100% nasycenia, przy czym pH wody napowietrzonej wynosiło 8,17. Koagulację przeprowadzono w próbkach wody o objętości 1 dm^3 , stosując 1 min szybkiego mieszania z intensywnością 250 obr./min i 25 min flokulacji z intensywnością mieszania 30 obr./min, po czym próbki poddano 2 godz. sedymentacji, po której oznaczono wartości wskaźników wody oczyszczonej. Jako koagulanty zastosowano siarczan glinu (SAL), chlorek poliglinu (PAX XL-60), glinian sodu (AlNa) i siarczan żelaza (PIX-112) dawkowane w postaci roztworów wodnych. Dawki koagulantów wynosiły $1+6 \text{ gAl(Fe)/m}^3$. W niektórych seriach badań koagulanty SAL oraz PIX-112 zastosowano łącznie z polielektrolitem średnioanionowym (Praestol 2540), dawkanym po koagulancie podstawowym podczas szybkiego mieszania. Skład fizykochemiczny wody surowej oraz oczyszczonej określono zgodnie z Polskimi Normami.

Dyskusja wyników badań

W badaniach określono wpływ rodzaju koagulantów i ich dawek, a także wartości współczynnika A (stosunek utlenialności do zawartości żelaza ogólnego w wodzie surowej) oraz temperatury oczyszczanej wody na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody. Wpływ napowietrzania wody na skuteczność koagulacji określono z uwagą na stosowanie tego procesu w układach oczyszczania wody podziemnej, a także stwierdzoną rolę pH w skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody.

Usuwanie substancji organicznych z wody nienapowietrzonej

Efekty usuwania substancji organicznych w procesie koagulacji solami glinu i żelaza(III) z wody nienapowietrzonej przedstawiono na rysunkach 1–8 oraz w tabeli 2.

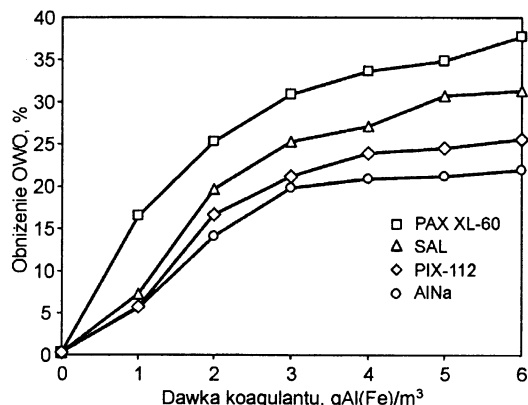
Tabela 2. Wymagane dawki koagulantów, zapewniające porównywalny stopień obniżenia utlenialności wody i zawartości OWO ($A=0,650$, temp. 13°C)

Koagulant	Dawka koagulantu gAl(Fe)/m^3
SAL	2,0+3,0
PAX XL-60	1,0+2,0
AlNa	6,0
PIX-112	3,0+4,0

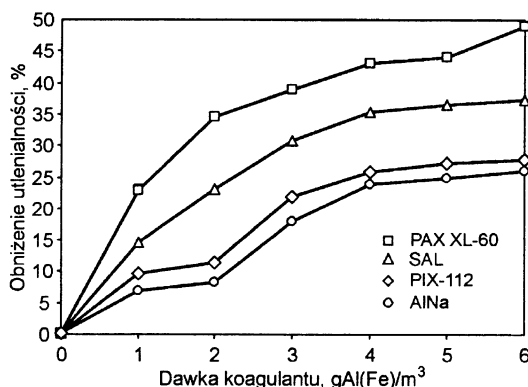
Bez względu na rodzaj stosowanych koagulantów stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych zwiększał się wraz ze wzrostem dawki koagulantów (rys. 1 i 2). Ilość usuniętych związków organicznych była sumą zanieczyszczeń organicznych związanych i niezwiązanych ze związkami żelaza.

Najgorsze efekty uzyskano dla glinianu sodu, który – w odróżnieniu od pozostałych koagulantów – zwiększył wartość pH wody oczyszczanej o $0,14+0,40$, odpowiednio dla dawek 1 i 6 gAl/m^3 . Podwyższenie pH wody spowodowało równocześnie wzrost stopnia dysocjacji związków organicznych oraz zmniejszenie ilości produktów hydrolizy koagulantów o ładunku dodatnim, a tym samym zmniejszono stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych. Prawdopodobnie tę stwierdzono również dla siarczanów glinu i żelaza(III) (rys. 3 i 4).

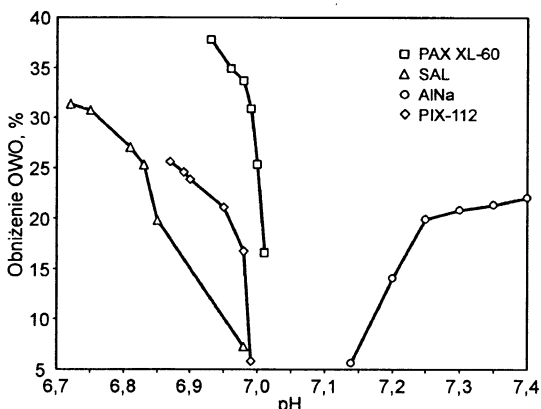
Spośród tych reagentów skuteczniejszy był siarczan glinu, powodujący większe zakwaszenie wody (spadek pH o $0,05+0,27$) niż PIX-112 (spadek pH o $0,02+0,14$). Przyczyną mniejszej skuteczności siarczanu żelaza(III) mogło być



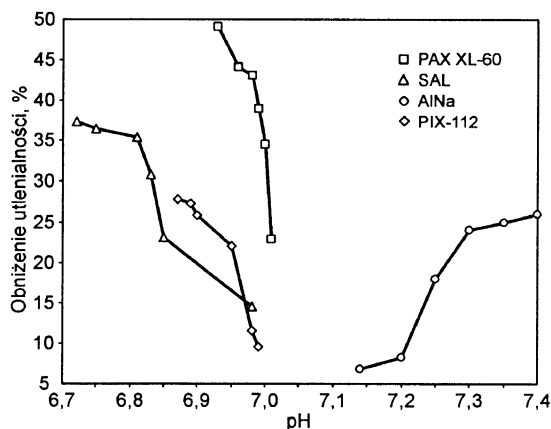
Rys. 1 Wpływ dawki i rodzaju koagulantu na skuteczność obniżania zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie ($A=0,650$, $t=13^\circ\text{C}$)



Rys. 2 Wpływ dawki i rodzaju koagulantu na skuteczność obniżania utlenialności wody ($A=0,650$, $t=13^\circ\text{C}$)



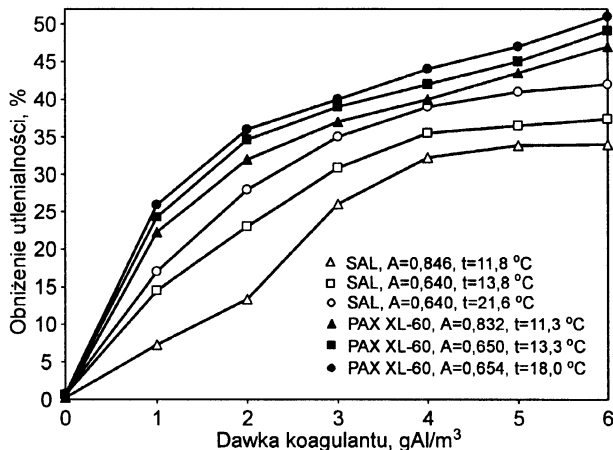
Rys. 3 Wpływ pH na skuteczność obniżania zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie ($A=0,650$, $t=13^\circ\text{C}$)



Rys. 4 Wpływ pH na skuteczność obniżania utlenialności wody ($A=0,650$, $t=13^\circ\text{C}$)

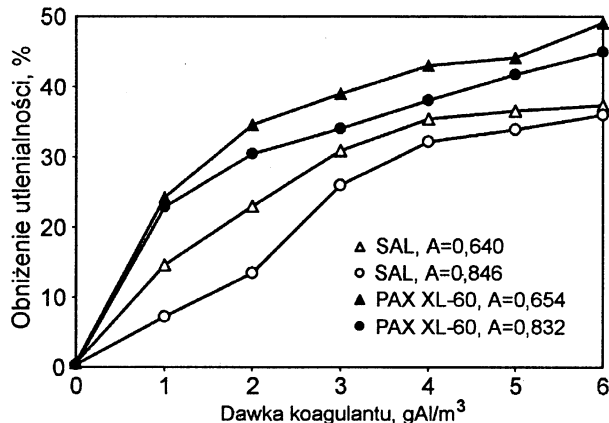
również utworzenie trudno sedymentujących połączeń substancji organicznych z jonami żelaza(III) wprowadzanymi do wody wraz z koagulantem. Najbardziej skuteczny w obniżaniu utlenialności i zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO), szczególnie w zakresie niskich dawek, był koagulant wstępnie zhydrolizowany PAX XL-60, mimo iż w mniejszym stopniu powodował obniżenie pH wody. O większej efektywności tego koagulantu zdecydowały obecność polimerycznych kompleksów glinu o dużym dodatnim ładunku, skutecznie destabilizujących i mostkujących usuwane zanieczyszczenia organiczne, a także zawartość krzemionki poprawiającej przebieg flokulacji [11].

Porównanie dawek koagulantów zapewniających podobny stopień obniżenia utlenialności wody (26%) oraz zawartości OWO (22%) jednoznacznie potwierdziło odpowiednio największą i najmniejszą przydatność koagulantu PAX XL-60 i glinianu sodu w usuwaniu substancji organicznych z wody (tab. 2). Skuteczność koagulantu wstępnie zhydrolizowanego (PAX XL-60) w mniejszym stopniu zależała od temperatury wody, niż miało to miejsce dla siarczany glinu (rys. 5).

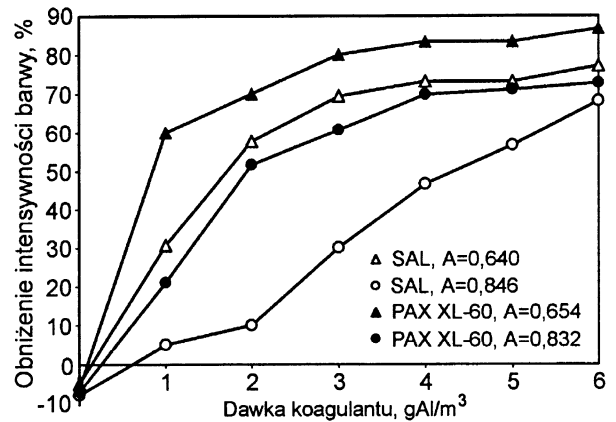


Rys. 5. Wpływ temperatury wody na skuteczność koagulantów SAL i PAX XL-60 w obniżaniu utlenialności wody

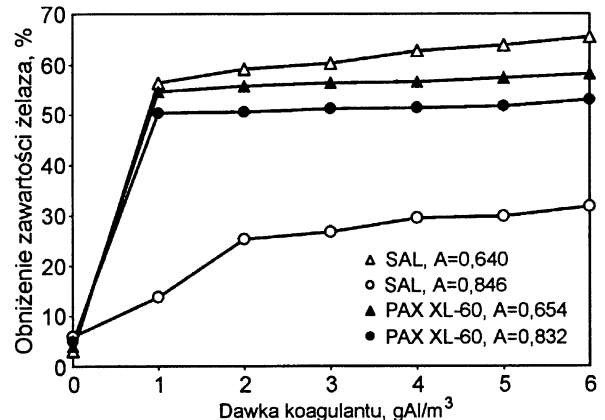
Przyczyną stwierdzonej różnicy (przy porównywalnych wartościach współczynnika A), był wyższy stopień obniżenia wydajności powstawania dodatnich produktów hydrolizy glinu w wypadku niezhydrolizowanego wstępnie siarczany glinu. Nie bez znaczenia na efekty oczyszczania wody była również wartość współczynnika A. Porównanie skuteczności siarczany glinu i chlorku poliglinu (rys. 6–8) wskazuje, iż bez



Rys. 6. Wpływ wartości stosunku utlenialności do stężenia żelaza ogólnego (A) oraz rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność obniżania utlenialności wody ($t=13\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Rys. 7. Wpływ wartości stosunku utlenialności do stężenia żelaza ogólnego (A) oraz rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność obniżania intensywności barwy wody ($t=13\text{ }^{\circ}\text{C}$)



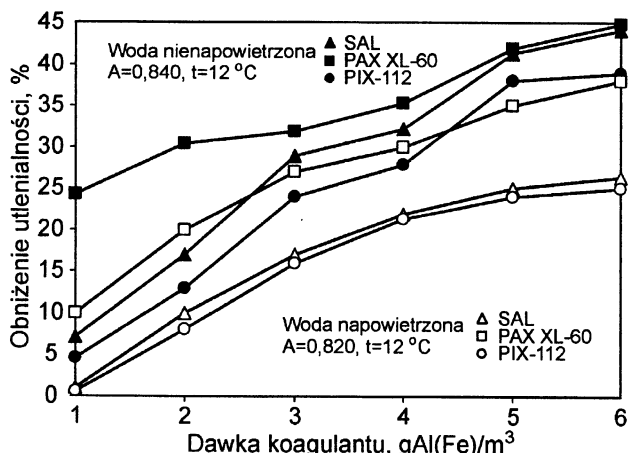
Rys. 8. Wpływ wartości stosunku utlenialności do stężenia żelaza ogólnego (A) oraz rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność obniżania zawartości żelaza ogólnego ($t=13\text{ }^{\circ}\text{C}$)

względem rodzaju koagulantu stopień obniżenia utlenialności, intensywności barwy i stężenia związków żelaza był mniejszy dla wyższych wartości współczynnika A. Efekty te wskazują, że część substancji organicznych występowała w wodzie surowej w połączeniach z żelazem oraz że wraz ze wzrostem ilości ligandów organicznych w oczyszczanej wodzie zwiększał się udział rozpuszczonych barwnych kompleksów żelazoorganicznych, trudnych do usunięcia w procesie koagulacji. Taką samą prawidłowość stwierdzono w kolejnych seriach badań.

Usuwanie substancji organicznych z wody napowietrzanej

Porównanie efektów usuwania substancji organicznych w procesie koagulacji solami glinu oraz żelaza(III) z wody nienapowietrzanej oraz po napowietrzaniu jednoznacznie wykazało, że napowietrzanie wody w czasie 15 min niekorzystnie wpłynęło na usuwanie związków organicznych (rys. 9). Przyczyną zaobserwowanej prawidłowości było prawdopodobnie zwiększenie pH (przyrost o $\geq 1,0$) wody napowietrzanej, a tym samym zwiększenie stężenia anionów organicznych oraz zmniejszenie ilości neutralizujących je dodatnich produktów hydrolizy koagulantów [12]. Niekorzystny wpływ wzrostu pH wody na ilość usuniętych z niej zanieczyszczeń organicznych potwierdziły także większe zawartości substancji organicznych w osadach pokoagulacyjnych wydzielonych z wody nienapowietrzanej, niż napowietrzanej [4].

O niekorzystnym wpływie procesu napowietrzania świadczyło zmniejszenie ilości zanieczyszczeń organicznych (OWO) usuniętych z wody napowietrzanej w wyniku koagulacji



Rys. 9. Porównanie skuteczności koagulantów w usuwaniu substancji organicznych z wody nienapowietrzanej i napowietrzanej

taką samą dawką koagulantów SAL, PAX XL-60 i AlNa (3 gAl/m³), przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Wzrost wartości pH koagulacji oraz zmniejszenie ilości usuniętych zanieczyszczeń organicznych w wyniku napowietrzania wody (dawka 3,0 gAl(Fe)/m³, czas napow. 15 min, A=0,720, t=13,5 °C)

Koagulant	Δ pH	Δ OWO, gC/m ³
SAL	0,56	0,240
PAX XL-60	0,75	0,100
AlNa	1,03	0,475

Podobnie jak w wypadku wody nienapowietrzanej, spośród badanych koagulantów glinowych najmniej skuteczny był glinian sodu, gdyż spowodował on dalszy wzrost pH wody napowietrzanej do wartości powyżej 8,0, stwarzających warunki do powstania Al(OH)₄⁻ oraz zwiększonego stopnia dysocjacji zanieczyszczeń organicznych. Z uwagi na fakt, iż powstające podczas napowietrzania związki żelaza(III) stabilizowane przez substancje organiczne trudno aglomerowały, podjęto próbę intensyfikacji procesu flokulacji dawkując – oprócz koagulantów – polielektrolit średnioanionowy Praestol 2540, mający atest PZH.

Analiza wyników badań przedstawionych w tabeli 4 wykazała, że wspomaganie procesu koagulacji polielektrolitem średnioanionowym zmniejszyło stopień usunięcia substancji organicznych, szczególnie wyraźnie w wypadku koagulantu PIX-112. Wraz ze wzrostem dawki polielektrolitu, w oczyszczonej wodzie wzrosła utlenialność, a także zawartość związków żelaza oraz intensywność barwy rzeczywistej. Wskazuje to, iż polielektrolit prawdopodobnie częściowo pozostał w wodzie i utworzył barwne, trudno sedymentujące, połączenia z jonami żelaza(III) wprowadzonymi do wody wraz z koagulantem żelazowym. W wypadku koagulacji siarczanem glinu polielektrolit również nie zwiększył skuteczności

Tabela 4. Wpływ polielektrolitu średnioanionowego (Praestol 2540) na stopień obniżenia utlenialności, zawartości żelaza ogólnego oraz intensywności barwy wody (dawka 1,78 gAl(Fe)/m³, czas napow. 15 min, A=0,600, t=14 °C)

Stopień zmniejszenia	SAL			PIX-112		
	Dawka polielektrolitu, g/m ³					
	0	0,15	0,25	0	0,15	0,25
Utlenialność, %	26,89	22,41	24,76	25,47	16,51	12,50
Żelazo ogólne, %	83,40	80,17	88,75	79,15	75,11	69,15
Barwa, %	28,57	21,43	50,00	-14,29	-21,43	-42,86

usuwania zanieczyszczeń organicznych, natomiast zastosowanie tego flokulantu w dawce 0,25 g/m³ poprawiło efekty usuwania żelaza i barwnych zanieczyszczeń z wody.

Wnioski

◆ Skuteczność usuwania substancji organicznych z wody podziemnej w procesie koagulacji była niska, przy czym współdecydowały o niej rodzaj i dawka koagulantu, wartość stosunku utlenialności wody do zawartości żelaza ogólnego, temperatura oraz pH oczyszczanej wody.

◆ Wraz ze wzrostem wartości stosunku utlenialności wody do zawartości żelaza ogólnego, czyli zwiększeniem ilości rozpuszczonych barwnych połączeń żelazoorganicznych w oczyszczanej wodzie, malała skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych.

◆ Poprzedzenie procesu koagulacji napowietrzaniem zmniejszyło stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych z wody. Przyczyną tej prawidłowości był wzrost pH wody, powodujący zwiększenie stopnia dysocjacji substancji organicznych oraz zmniejszenie ilości dodatnio naładowanych produktów hydrolizy koagulantów, destabilizujących zanieczyszczenia organiczne.

◆ Spośród badanych koagulantów, bez względu na ich dawkę i rodzaj oczyszczanej wody, najskuteczniejszy był koagulant wstępnie zhydrolizowany PAX XL-60, a najmniej efektywny glinian sodu, który ulegał hydrolizie zasadowej powodującej wzrost pH oczyszczanej wody.

◆ Skuteczność badanych koagulantów w usuwaniu substancji organicznych z wody rosła wraz ze wzrostem temperatury oraz zmniejszeniem pH oczyszczanej wody. Najmniej wrażliwy na zmiany tych parametrów był chlorek poliglinu.

◆ Zastosowanie polielektrolitu średnioanionowego Praestol 2540 zmniejszyło stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody.

LITERATURA

1. K. ASHOK, PANDEY, SHRI DHAR PANDEY, VIRENDA MSTR: Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 47, pp. 195–200.
2. T. O. GONCZAROW, I. W. KOŁOSOW, W. KAPLIN: O formakh nakhozhdeniya metallov v poverkhnostnykh vodakh. *Gidrometeoizdat t. 77*, ss. 73–89, Moskwa 1982.
3. A. GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA: Biologiczne przemiany żelaza i manganu w środowisku oraz urządzeniach wodociągowych i ciepłowniczych. *PZITS*, Warszawa 2000.

4. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, I KRUPIŃSKA: Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków żelaza z wód podziemnych. *Ochrona Środowiska*, 2002, nr 3, ss. 8–13.
5. J. HRUBEC: *The Handbook of Environmental Chemistry 5.B. Quality and Treatment of Drinking Water*. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg 1995.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U.nr 203, poz. 1718.
7. C. J. VOLK, M. W. LECHEVALLIER: Impacts of the reducing of nutrient levels on bacterial water quality in distribution systems. *Applied and Environ. Microbiology*, 1999, No. 11, pp. 4957–4966.
8. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1997.
9. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M. RAK: On the importance of aluminium coagulant basicity in organic matter removal. *Chemical Water and Wastewater Treatment VII*. Springer, 2002, pp. 153–162.
10. M. RAK: Wpływ alkaliczności koagulantów glinowych na ich skuteczność oraz agresywność kwasowęglową wody po koagulacji. Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
11. Informacja katalogowa (Kemipol spółka z o.o.) o koagulantach PAX XL-60 i PIX-112.
12. J. MINCZEWSKI, Z. MARCZENKO: *Chemia analityczna*. PWN, Warszawa 1997.

Świdarska-Bróz, M. Krupińska, I. Efficiency of the Coagulation Process in Removing Organic Substances from Groundwater. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 2, pp. 15–19.

Abstract: Alum, Fe(III), sodium aluminate and polyaluminum chloride coagulation processes were tested for the removal of organics from groundwater. The extent of organic matter removal was found to depend on the value of the COD/Fe ratio, on the pH and temperature of the water to be treated, as well as on the type and dose of the coagulant used. Removal efficiency

increased with the rise in H^+ ion concentration and temperature, and decreased as the amount of ferro-organic complexes in raw water increased. Irrespective of the pollutants present in the water, the polyaluminum chloride coagulant was the most efficient. The inclusion of aeration as a prior step, which brings about a rise in pH, lowered the extent of COD and TOC reduction. A similar effect was observed when alum or Fe(III) coagulation was aided with the organic flocculant Praestol 2540.

Keywords: Groundwater, coagulation, aeration, organic substances removal.