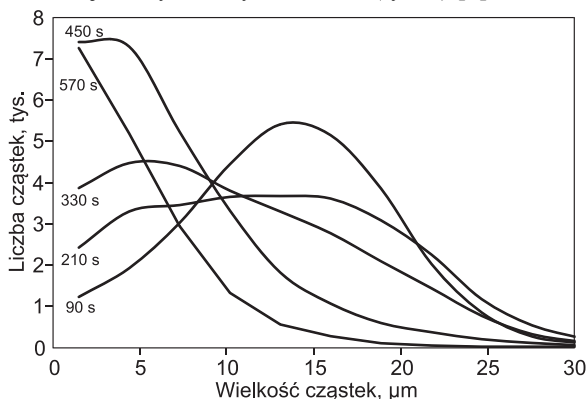


Jolanta Gumińska, Marcin Kłos

Analiza konsekwencji przedawkowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego

Podczas eksploatacji układów technologicznych oczyszczania wody, w których do koagulacji stosuje się siarczan glinu, występuje niebezpieczeństwo przedawkowania koagulantu powodujące pogorszenie skuteczności usuwania zarówno cząstek mineralnych, jak i związków organicznych, a także zwiększenie zawartości glinu pozostałego w wodzie. Przyjmuje się natomiast, że w przypadku stosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych negatywne skutki ich przedawkowania nie występują. Jednak mimo to, że podstawowa analiza fizyczno-chemiczna nie zawsze wskazuje na pogorszenie jakości wody oczyszczonej w procesie koagulacji, badania laboratoryjne z zastosowaniem licznika cząstek wykazują, że wprowadzenie nadmiernej dawki koagulantu zawierającego produkty wstępnej hydrolizy stosowanego reagenta skutkuje powstaniem dużej liczby drobnych cząstek (rys. 1) [1]. Cząstki te



Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek podczas flokulacji w warunkach przedawkowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego

Fig. 1. Particle size distribution during flocculation under conditions of pre-hydrolyzed coagulant overdosage

nie zawsze zostają przyłączone do większych agregatów. Można przypuszczać, że decyduje o tym obecność naturalnych substancji organicznych pełniących rolę mostków pozwalających na łączenie się cząstek wodorotlenku glinu w duże kłaczkę. W przypadku, gdy zależności między dawką koagulantu a ilością zanieczyszczeń w wodzie są nieodpowiednie, występuje gwałtowne zwiększenie liczby cząstek o bardzo małych rozmiarach [2–5]. Zwiększenie liczby cząstek wpływa na skrócenie cyklu filtracji i jest

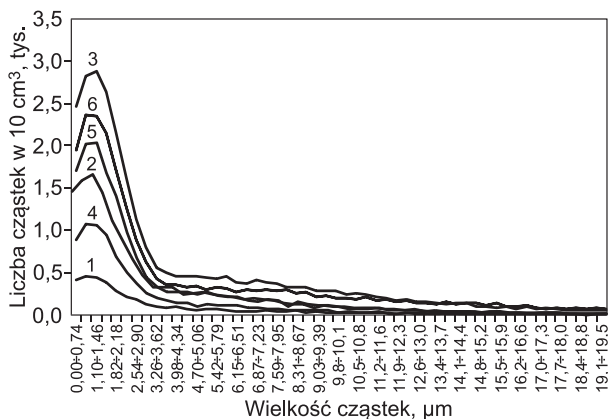
szczególnie niepożądane w przypadku, gdy woda jest dezynfekowana promieniami nadfioletowymi. Ich obecność w wodzie powoduje, że skuteczność dezynfekcji w takim przypadku zmniejsza się, z uwagi na możliwość „ukrycia” się komórek mikroorganizmów w „cieniu” cząstek zawieszonych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań, których celem była analiza skutków przedawkowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego w układzie technologicznym oczyszczającym wodę o małym stopniu mineralizacji, którą charakteryzują wielomiesięczne okresy niskiej mętności oraz obecność rozpuszczonych substancji organicznych, głównie związków humusowych. Dodatkowo przeprowadzono testy ferronometryczne z wykorzystaniem analizy stałych szybkości reakcji, które pozwoliły na identyfikację form glinu odpowiedzialnych za gwałtowne zwiększenie liczby drobnych cząstek powstających w warunkach przedawkowania koagulantu [6–11].

Przedmiot i metodyka badań

Układ technologiczny oczyszczania wody w analizowanym zakładzie wodociągowym został zaprojektowany jako układ koagulacji objętościowej (hydrauliczna komora szybkiego mieszania, osadniki pionowe zespolone z wirową komorą flokulacji oraz grawitacyjne filtry pospieszne ze złożem antracytowo-piaskowym). Do koagulacji stosuje się koagulant wstępnie zhydrolizowany, natomiast dezynfekcja wody prowadzona jest promieniami ultrafioletowymi (lampa niskociśnieniowa) oraz podchlorynem sodu.

W czasie badań mętność ujmowanej wody nie przekraczała 5 NTU, natomiast liczba cząstek wynosiła od 388 do 2800 w 10 cm³. Rozkład wielkości cząstek w wybranych próbkach wody surowej wskazywał, że 70÷80% cząstek miała średnicę do 5 µm, natomiast cząstki o średnicy do 10 µm stanowiły około 90% ich ogólnej liczby (rys. 2). Związki organiczne obecne w wodzie występowały wówczas praktycznie w formie rozpuszczonej, o czym świadczyły bardzo zbliżone zawartości OWO i RWO, w zakresie 3,7÷5,1 gC/m³. Wartości absorbancji w nadfiolecie (UV_{254nm}^{1m}) mieściły się w zakresie 7,7÷21,5 z tym, że pomiar ten został wykonany w próbkach niesączonych. Jednakże przy tak małej mętności wody surowej można było przyjąć, że wartość tego wskaźnika odpowiadała zawartości rozpuszczonych związków organicznych. Wartość ogólnej absorbancji właściwej w nadfiolecie (TSUVA) wynosiła ok. 4 m³/gC-m, co wskazywało na obecność prekursorów



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek w wodzie zasilającej układ technologiczny oczyszczania wody

Fig. 2. Particle size distribution in raw water feeding the treatment train

ubocznych produktów dezynfekcji/utleniania. Zastosowany koagulant należał do grupy koagulantów o dużym udziale form polimerowych, a jego dawki zmieniały się w zakresie $12\div 30\text{ g/m}^3$. W oparciu o przeprowadzone testy ferronometryczne obliczono, że koagulant ten zawierał 9% glinu w formie monomerów, 39,7% form nisko- i średniopolimeryzowanych oraz 60,3% glinu w postaci polimeru Al_{13} .

Badania przeprowadzono w czasie kilku miesięcy eksploatacji układu technologicznego. Do oceny skuteczności zachodzących procesów wykorzystano jedynie wybrane próbki wody surowej ujmowanej ze zbiornika zaporowego oraz wody pobranej po poszczególnych procesach jednostkowych (koagulacji i sedymentacji oraz filtracji pospiesznej). Zakres badań analitycznych obejmował następujące wskaźniki jakości wody:

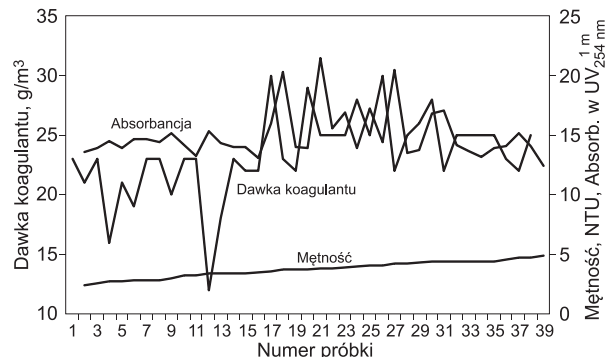
- ogólna liczba cząstek,
- rozkład wielkości cząstek,
- mętność,
- absorbancja w nadfiolecie przy długości fali 254 nm,
- ogólny węgiel organiczny (OWO),
- rozpuszczony węgiel organiczny (RWO).

Mętność wody oznaczono metodą nefelometryczną za pomocą mętnościomierza 2100Qis (Hach). Kontrola mętności umożliwia jedynie pośrednią ocenę liczby cząstek obecnych w wodzie, natomiast nie pozwala na określenie rozkładu ich wielkości i cechuje się dużą selektywnością z uwagi na rozmiar mierzonych cząstek oraz ich właściwości. Liczbę i rozkład wielkości cząstek określono stosując analizator IPS LCW (Kamika Instruments). Zawartość ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego oznaczono za pomocą analizatora TN/TN Multi N-C (Analytik Jena). Do pomiaru absorbancji w nadfiolecie wykorzystano spektrofotometr DR5000 (Hach).

Analiza skuteczności koagulacji w skali technicznej

Biorąc pod uwagę podstawowe wskaźniki jakości wody surowej (OWO, mętność) można zauważyć, że jej skład nie ulegał znaczącym wahaniom. Można więc było przypuszczać, że nie powinno być problemów z utrzymaniem stabilnej pracy systemu oczyszczania wody. Jednak zmienna charakterystyka dopływających zanieczyszczeń, głównie skład substancji organicznych, wpływały na konieczność zmiany parametrów technologicznych procesu koagulacji. Potwierdzeniem różnej podatności tych związków na

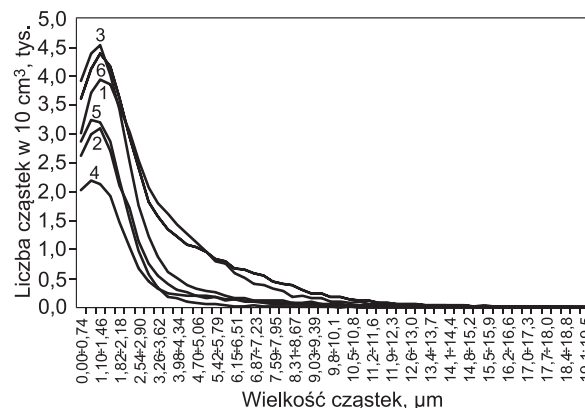
oczyszczanie była konieczność stosowania dawek koagulantu o dużej zmienności (rys. 3). Potwierdziła to również analiza zależności między stosowanymi dawkami koagulantu a skutecznością oczyszczania, która wykazała, że nie ilość zanieczyszczeń wody wpływających na wartość mętności, OWO i absorbancji w nadfiolecie były najistotniejsze, lecz ich charakterystyka.



Rys. 3. Zależność dawki koagulantu wstępnie zhydrolizowanego od jakości ujmowanej wody

Fig. 3. Relationship between the pre-hydrolyzed coagulant dose and raw water quality

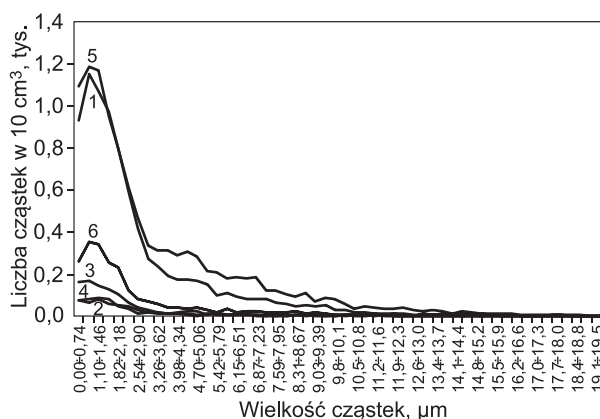
Analiza jakości wody oczyszczonej na odpływie z osadnika wykazała, że ustalone dawki koagulantu były właściwe do skutecznego usunięcia rozpuszczonych związków organicznych, natomiast nie pozwoliły na zmniejszenie liczby cząstek (rys. 4). W stosunku do wody surowej zanotowano wprawdzie zmniejszenie mętności, lecz większa liczba cząstek wskazywała na niewłaściwe warunki do równoczesnego usuwania rozpuszczonych substancji organicznych i cząstek zawieszonych. Z histogramów rozkładu cząstek wynika, że były to przede wszystkim cząstki o rozmiarach do $10\text{ }\mu\text{m}$, z czego większość stanowiły cząstki o średnicy do $2\text{ }\mu\text{m}$. Zwiększenie liczby cząstek można wyjaśnić tym, że podczas koagulacji prowadzonej w stanie przesylenia wody produktami hydrolizy (koagulacja wymiatająca) możliwa jest re-stabilizacja koloidów na wskutek zbyt dużej zawartości produktów hydrolizy koagulantu. Przejście między koagulacją elektrostatyczną a wymiatającą skutkuje zwiększeniem liczby niezaglomerowanych cząstek, które są bardzo trudne do usunięcia podczas sedymentacji i filtracji pospiesznej. Dopiero głębokie wejście w strefę koagulacji wymiatającej, poprzez odpowiednie zwiększenie dawki koagulantu, pozwala na zwiększenie skuteczności klarowania wody. Spowodowane jest to m.in. nieliniową zależnością między dawką koagulantu a średnią wielkością cząstek powstających podczas procesów szybkiego i wolnego mieszania.



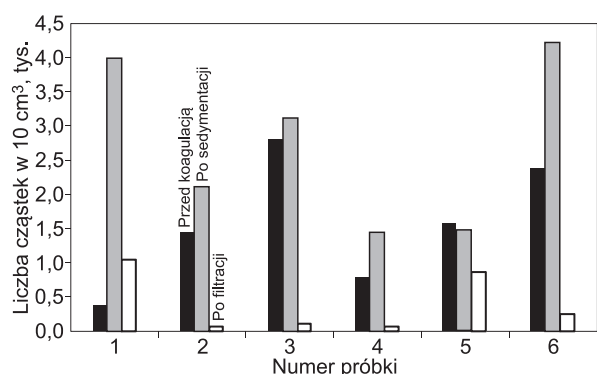
Rys. 4. Rozkład wielkości cząstek w wodzie po sedymentacji

Fig. 4. Particle size distribution in the water after sedimentation

Analiza jakości wody po filtracji wskazuje, że wprawdzie mętność filtratu była znacznie mniejsza od wartości dopuszczalnej i nie przekraczała 0,34 NTU, jednak liczba cząstek świadczyła o tym, że nie wszystkie cząstki zawieszin pokoagulacyjnych zostały zatrzymywane w złożu filtracyjnym (rys. 5). Dotyczyło to próbek 1 i 5 pobranych na początku cyklu filtracyjnego, kiedy skuteczność separacyjna złoża była najmniejsza z uwagi na brak możliwości odprowadzania pierwszego filtratu. Należy jednak zauważyć, że nie było bezpośredniej korelacji między liczbą cząstek po sedymentacji a liczbą cząstek w filtracie (rys. 6). Oznacza to, że podstawową rolę odgrywała ich wielkość i charakterystyka, a nie tylko ich liczba. Analizując rozkład wielkości cząstek w próbkach, w których zanotowano znacznie większą liczbę cząstek w stosunku do pozostałych, zauważono znaczne rozbieżności. W przypadku próbek 1 i 5 stwierdzono nie tylko zwiększenie ogólnej liczby cząstek, lecz także znaczne zwiększenie liczby cząstek o wymiarach w zakresie 2–10 μm . W próbkach, gdzie ogólna liczba cząstek była najmniejsza (próbki 2, 3, 4 i 6) było najwięcej cząstek o wymiarach do 3 μm .



Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek w wodzie po filtracji pospiesznej
Fig. 5. Particle size distribution in the water after rapid filtration



Rys. 6. Zmiana liczby cząstek podczas oczyszczania wody
Fig. 6. Changes in the number of particles during water treatment

Konsekwencją pojawienia się znacznej liczby cząstek w filtracie, mimo uzyskania pożądanej jakości wody oczyszczonej, były okresowe przekroczenia zawartości glinu oznaczanego metodą spektroskopii atomowej. Należy równocześnie zaznaczyć, że spektrofotometryczne (kolorymetryczne) oznaczenia glinu nie wykazywały jego obecności w próbkach. Świadczyć to mogło o tym, że glin występował w kompleksach ze związkami organicznymi, a w takiej formie nie był oznaczalny standardową metodyką stosowaną do bieżącej kontroli technologicznej procesu oczyszczania wody.

W celu identyfikacji form odpowiedzialnych za zwiększenie liczby drobnych cząstek przeprowadzono testy ferrometryczne. Polegały one na wprowadzeniu badanego koagulantu do wody w dawce skutecznej (1 gAl/m³) oraz w dawce nadmiernej, 3-krotnie większej od dawki skutecznej (3 gAl/m³), odstawieniu próbki na 10 min, a następnie jej przefiltrowaniu przez sącdek membranowy (0,45 μm). Filtrat poddano badaniom ferrometrycznym zgodnym z metodyką opartą na kinetyce pomiaru absorpcji przy długości fali 370 nm. Analizując krzywe opisujące kinetykę reakcji glinu z żelazem stwierdzono, że miały one podobny przebieg zarówno w przypadku próbki, do której wprowadzono dawkę skuteczną koagulantu, jak i w przypadku próbki, do której wprowadzono dawkę nadmierną, z tą różnicą, że różne były wartości absorpcji na początku pomiarów ($t=0$), co wskazuje na większą zawartość glinu pozostałego w wodzie, w której przedawkowano koagulant. Pomiar absorpcji w czasie $t=0$ posłużył do obliczenia ilości monomerów glinu. Obliczone wartości stałych szybkości reakcji wynosiły $k_1=10^{-3}$ oraz $k_2=10^{-4}$, co wskazuje, że glin pozostały występował w formie niski i średniospolimeryzowanej oraz w formie polimeru Al₁₃. Wartość k_1 wskazuje na występowanie form glinu o mniejszym stopniu polimeryzacji, natomiast k_2 odpowiada za występowanie tridekameru Al₁₃. W oparciu o wartości stałych szybkości reakcji i zmierzone wartości absorpcji przy długości fali 370 nm obliczono, że glin pozostały występował w 89,2 % w formie wysokospolimeryzowanej (Al₁₃), zaś pozostała część (10,8%) to glin o mniejszym stopniu spolimeryzowania.

Podsumowanie

Na podstawie doświadczeń eksploatacyjnych klasycznego układu oczyszczania wody powierzchniowej stwierdzono, że wprowadzenie nadmiernej dawki koagulantu zawierającego produkty wstępnej hydrolizy skutkowało powstaniem dużej liczby bardzo drobnych cząstek (rzędu kilku mikrometrów) zarówno w próbkach wody pobranych po osadniku, jak i po filtrze pospiesznym. Równocześnie wykonane pomiary mętności wody nie wskazywały na przedawkowanie koagulantu, co oznacza, że pomiar liczby cząstek był bardziej wiarygodnym narzędziem doboru dawki optymalnej. Skutkiem przedawkowania koagulantu było nie tylko znaczne zwiększenie liczby cząstek, lecz również pojawiające się przekroczenia zawartości glinu pozostałego w wodzie oczyszczonej, który – ze względu na formę występowania – nie był oznaczalny standardową metodyką. Analiza specyjalna przeprowadzona w oparciu o wartości stałych szybkości reakcji i zmierzone wartości absorpcji ($\lambda=370$ nm) wykazała, że glin pozostały występował wówczas w większości w postaci polimeru Al₁₃.

Praca została częściowo wykonana w ramach projektu nr WND-POIG.01.04.00-24-068/09 „Model kontroli i sterowania procesem koagulacji wykorzystujący analizator prądu strumieniowego”, realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Działanie 1.4.

LITERATURA

1. J. GUMIŃSKA: Zastosowanie pomiaru liczby cząstek do analizy mechanizmu i skuteczności procesu koagulacji zanieczyszczeń wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 2, ss. 21–26.

2. M. KŁOS, J. GUMIŃSKA: Wykorzystanie pomiaru liczby cząstek do optymalizacji dawki koagulantu w oczyszczaniu wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 25–28.
3. J. GUMIŃSKA: Wpływ transformacji form glinu na skuteczność oczyszczania wody z zastosowaniem koagulantów spolimeryzowanych. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 2, ss. 17–21.
4. M. KŁOS, J. GUMIŃSKA: New approach to evaluation of effectiveness of 'in-bed' coagulation. *Architecture, Civil Engineering, Environment* 2010, Vol. 3, No. 1, pp. 103–108.
5. J. GUMIŃSKA: Wpływ rozbitcia kłaczków pokoagulacyjnych podczas flokulacji na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 2, ss. 31–34.
6. M. KŁOS, J. GUMIŃSKA: Badania nad określeniem stopnia spolimeryzowania wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 27–31.
7. C. FENG, H. TANG, D. WANG: Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of ^{27}Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, Vol. 305, No. 1–3, pp. 76–82.
8. C. YE, D. WANG, X. WU, J. QU: k-Value-based ferron assay and its application. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, Vol. 335, No. 1, pp. 44–49.
9. Z. CHEN, Z. LUAN, Z. JIA, X. LI: Study on the hydrolysis precipitation behavior of Keggin Al_{13} and Al_{30} polymers in polyaluminum solutions. *Journal of Environmental Management* 2009, Vol. 90, No. 8, pp. 2831–2840.
10. D. WANG, W. SUN, Y. XU, H. TANG, J. GREGORY: Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, Vol. 243, No. 1–3, pp. 1–10.
11. W. ZHOU, B. GAO, Q. YUE, L. LIU, Y. WANG: Al-Ferron kinetics and quantitative calculations of Al(III) species in polyaluminum chloride coagulants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2006, Vol. 278, No. 1–3, pp. 235–240.

Guminska, J., Kłos, M. Analyzing the Consequences of Pre-hydrolyzed Coagulant Overdosage. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 15–18.

Abstract: Coagulation with aluminum sulfate is associated with the potential risk of overdosing on the coagulant, which leads to a reduction in the efficiency of mineral organic matter and dissolved organic compound removal, as well as to an increase in the residual aluminum content of the treated water. No such effects have been observed so far in the case of overdosing on pre-hydrolyzed alum coagulants. However, laboratory tests involving particle counters have revealed that an excessive dose of a coagulant which contains the products of its hydrolysis induces the formation of a large number of fine particles ($<5\ \mu\text{m}$) in the water. On the other hand, the results of turbidity measurements performed upon coagulation and sedimentation were not indicative of overdosing. To determine the form of these particles, ferronometry tests were conducted,

which enabled Al species analysis. The problem of pre-hydrolyzed coagulant overdosing was analyzed based on the measurements performed in a surface water treatment plant where conventional coagulation is conducted with a highly-polymerized coagulant. Water quality analyses after particular unit processes have demonstrated that despite the high treatment efficiency (measured using standard procedures) the number of particles in the water was highly variable. This variability was concomitant with periods when residual aluminum occurred in excess and, owing to the form of occurrence, could not be measured with standard methods. Aluminum speciation analysis (based on the values of the reaction rate constants and the measured values of UV absorbance; $\lambda=370\ \text{nm}$) has shown that residual aluminum then occurred predominantly in the form of polymer Al_{13} .

Keywords: Pre-hydrolyzed coagulant, overdosing, particle counter, Al species analysis.