

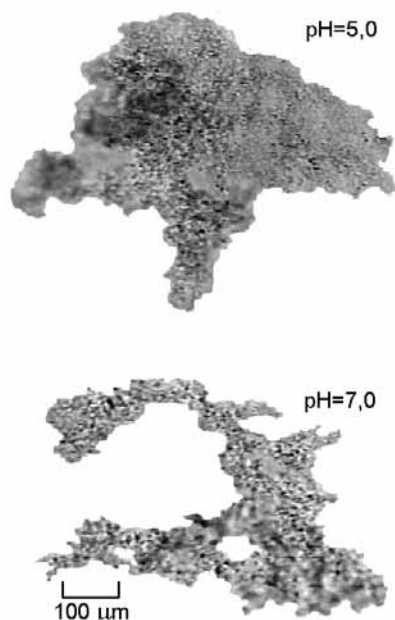
Jolanta Gumińska

## Wpływ rozbicia kłaczków pokoagulacyjnych podczas flokulacji na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody

Usuwanie naturalnych substancji organicznych oraz cząstek koloidalnych z wody w procesie koagulacji może się odbywać wg takich mechanizmów, jak:

- tzw. koagulacja wymiatająca,
- adsorpcja,
- neutralizacja ładunku/destabilizacja
- kompleksacja/strącanie.

W przypadku koagulantów hydrolizujących bardzo istotny wpływ na przebieg procesu ma pH, które decyduje o istnieniu i stężeniu poszczególnych form produktów hydrolizy, a także dawka koagulantu. Podczas usuwania substancji humusowych z wody mogą powstawać kłaczków o różnej strukturze i – co się z tym wiąże – różnej podatności na sedymentację i filtrację. Wyniki badań wskazują, że kłaczków powstające podczas hydrolizy siarczanem glinu przy pH=5,0, kiedy dominującym mechanizmem koagulacji jest neutralizacja ładunku, mają bardziej zwartą strukturę w porównaniu do kłaczków utworzonych przy pH=7,0, czyli powstających podczas koagulacji wymiatającej (rys. 1) [1].



Rys. 1. Charakterystyka morfologiczna kłaczków Al-kwasy humusowe [1]

Fig. 1. Morphological characteristics of Al-humic acid flocs [1]

Proces koagulacji wymiatającej jest możliwy również przy pH=5,0 w warunkach przedawkowania koagulantu. Ponieważ kłaczków powstające w oparciu o różne mechanizmy koagulacji mają różną budowę, więc można przypuszczać, że również będą wykazywały różne właściwości wytrzymałościowe i zdolność do reaglomeracji [2,3]. Właściwości te są istotne z punktu widzenia eksploatacji układu technologicznego oczyszczania wody, gdzie kłaczków mogą ulegać rozpadowi. Szczególnie wrażliwym miejscem są obszary wokół wirników w komorach flokulacji.

Wyniki badań wskazują na dwa podstawowe mechanizmy rozpadu kłaczków, tj. erozję powierzchniową i fragmentację [4]. Erozja powierzchniowa polega na odrywaniu się małych cząstek z powierzchni kłaczków, w konsekwencji powodując wzrost liczby cząstek o niewielkich rozmiarach. Fragmentacja natomiast to rozerwanie kłaczków na części o mniej więcej zbliżonych wymiarach, bez wzrostu liczby cząstek podstawowych. Mechanizm rozpadu jest zależny od rodzaju naprężenia działającego na kłaczków. W przypadku fragmentacji jest to naprężenie rozciągające (gradient ciśnienia), natomiast podczas erozji działają naprężenia ścinające. Dominujący mechanizm rozpadu jest zależny od gęstości kłaczków. Kłaczków o bardziej zwartej budowie są bardziej podatne na rozpad poprzez erozję powierzchniową, natomiast te o luźnej budowie zazwyczaj ulegają rozpadowi na bardziej lub mniej równe fragmenty.

Siarczan glinu nadal jest często stosowanym koagulantem w procesie oczyszczania wód barwnych [5]. W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono badania nad konsekwencjami rozbicia kłaczków w komorze flokulacji. Badania te uwzględniały rolę pH, czyli struktury kłaczków oraz moment rozbicia kłaczków. Ponadto podjęto próbę określenia charakteru związków organicznych podatnych na usuwanie przez neutralizację ładunku oraz w procesie koagulacji wymiatającej.

### Metodyka badań

W badaniach zastosowano zdechlorowaną i odgazowaną wodę wodociągową z dodatkiem wyciągu torfowego, jako źródła rozpuszczonych związków organicznych. Wyciąg kwasów humusowych został przygotowany przez ekstrakcję 0,1 N NaOH, wykorzystując różną rozpuszczalność substancji humusowych przy różnych wartościach pH. Uzyskaną w ten sposób mieszaninę sezonowano przez tydzień, a następnie sklarowany roztwór zdekantowano. Wodę przygotowano w zbiorniku, którego pojemność była wystarczająca do przeprowadzenia jednej serii badawczej.

Zakres wartości wskaźników jakościowych oznaczonych w próbkach wody surowej kształtował się następująco:

- ogólny węgiel organiczny:  $3,8 \div 8,1 \text{ gC/m}^3$ ,
- rozpuszczony węgiel organiczny:  $3,5 \div 7,6 \text{ gC/m}^3$ ,
- absorbancja w  $UV_{251\text{nm}}^1\text{m}$  (próbki niesączone):  $17,8 \div 41,1$ ,
- absorbancja w  $UV_{251\text{nm}}^1\text{m}$  (próbki sączone):  $16,5 \div 38,2$ ,
- absorbancja właściwa w UV (SUVA – Specific UV Absorbance):  $4,25 \div 5,0 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ .

Wartości SUVA wskazują, że charakter związków organicznych obecnych w wodzie ma istotny wpływ na przebieg procesu koagulacji [6,7]. Substancje organiczne naturalnie występujące w wodzie złożone są głównie z rozpuszczalnych związków humusowych o dużej hydrofobowości i dużej masie cząsteczkowej. Wówczas zastosowanie siarczanu glinu jako koagulantu umożliwia skuteczne usuwanie rozpuszczonych form związków organicznych (>50%).

Koagulację siarczanem glinu przeprowadzono metodą testu naczyniowego z wykorzystaniem sześciostanowiskowego flokulatora (Flocculator SW 1, Stuart Scientific). Przeanalizowano dwa zakresy pH, tj.  $5,3 \div 5,5$  (korekta 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oraz  $7,0 \div 7,2$ . Aby określić wpływ pH na mechanizm usuwania substancji organicznych z wody wykonano po 10 testów w każdym zakresie pH. W kolejnym etapie wykonano dodatkowo trzy serie badawcze, które miały inny przebieg niż typowe testy naczyniowe. Stosując dawkę optymalną koagulantu, po procesie szybkiego mieszania (1 min, 200 obr./min) tworzące się w trakcie flokulacji agregaty poddano rozbić zwiększając prędkość obrotową z 30 obr./min do 270 obr./min, którą utrzymywano przez 1 min. Po tym czasie ponownie zmniejszono prędkość mieszania do wartości początkowej (30 obr./min). Sumaryczny czas flokulacji wynosił 30 min. Po tym czasie próbki poddano 60-minutowej sedymentacji. Przy każdym pH przeanalizowano trzy różne momenty rozbić kłaczków, tj. po upływie 5 min, 15 min oraz 25 min od chwili rozpoczęcia wolnego mieszania.

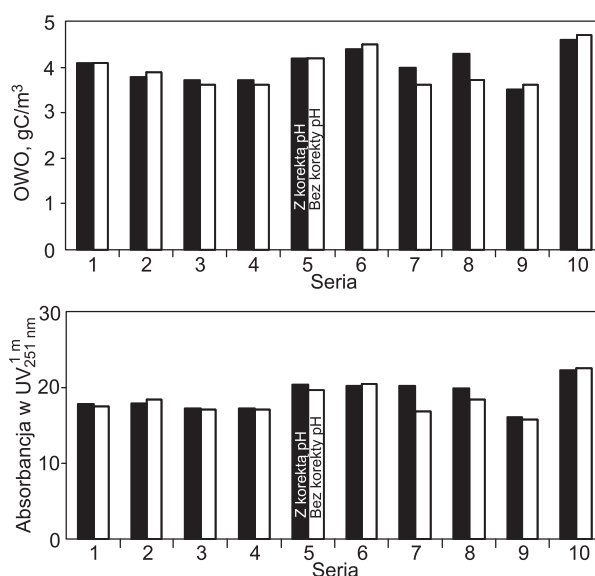
Próbki wody pobrane po sedymentacji poddano analizie (Pastel UV, Secomam) w celu oznaczenia:

- zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO),
- zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO),
- absorbancji w  $UV_{251\text{nm}}^1\text{m}$  (próbki sączone i niesączone)
- absorbancji w  $UV_{263\text{nm}}^1\text{m}$  (próbki sączone i niesączone)
- intensywności barwy
- mętności.

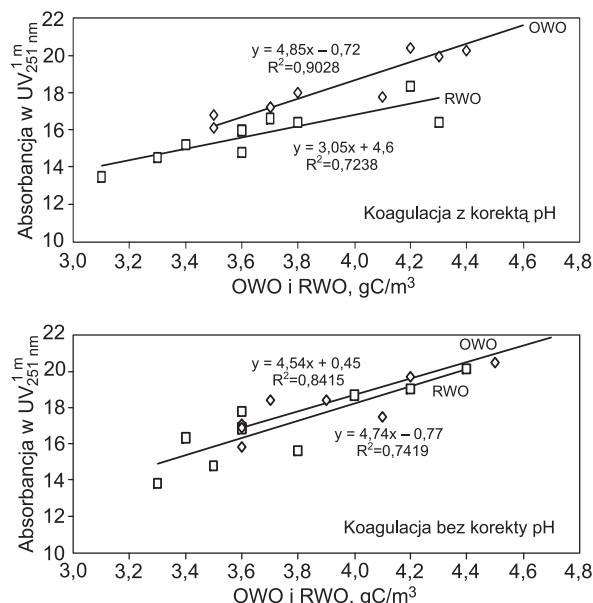
## Wyniki badań

### Wpływ mechanizmu koagulacji na usuwanie substancji organicznych

Biorąc pod uwagę podstawowe wskaźniki jakości wody stwierdzono, że niezależnie od pH flokulacji skuteczność oczyszczania wody była zbliżona. Potwierdzają to wartości absorbancji oraz zawartość OWO w wodzie oczyszczonej, które w 8 z 10 serii były na porównywalnym poziomie (rys. 2). Jednak analiza zależności pomiędzy wartościami absorbancji i zawartością RWO oznaczonymi w próbkach sączonych w badanych zakresach pH wskazuje na rozbieżności w przebiegu procesu oczyszczania (rys. 3). W niskim zakresie pH w wodzie oczyszczonej zanotowano mniejszą zawartość rozpuszczonych związków organicznych, oznaczonych jako absorbancja w  $UV_{251\text{nm}}^1\text{m}$  ( $13,5 \div 18,3$ ), w porównaniu do wyników uzyskanych przy pH, gdzie



Rys. 2. Wpływ pH na skuteczność usuwania związków organicznych z wody metodą koagulacji  
Fig. 2. Effect of pH on the efficiency of NOM removal from water treated by coagulation



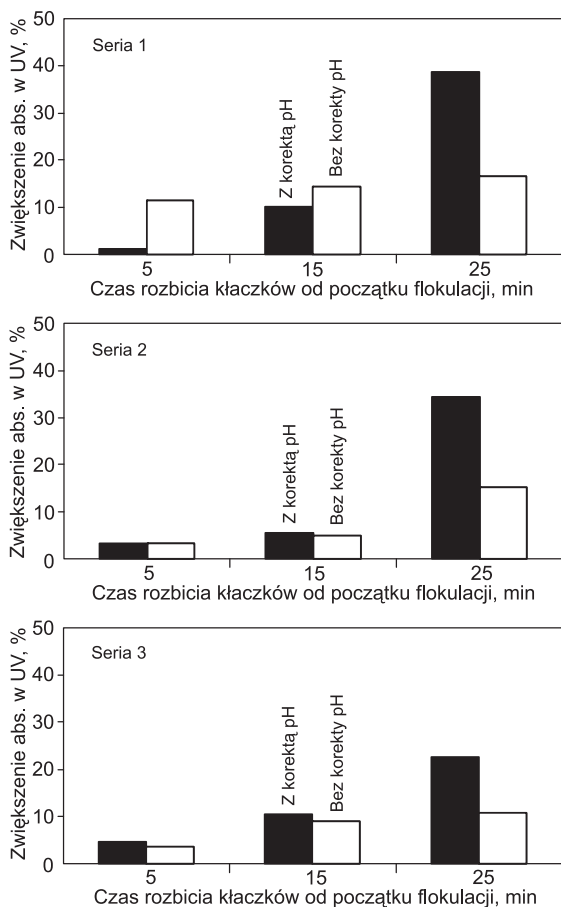
Rys. 3. Korelacje między wskaźnikami zawartości związków organicznych w wodzie oczyszczonej metodą koagulacji  
Fig. 3. Correlations between the parameters of NOM content in water treated by coagulation

dominującym mechanizmem była koagulacja wymiatająca ( $13,8 \div 20,1$ ), przy porównywalnych w obu zakresach pH zawartościach RWO (odpowiednio  $3,1 \div 4,3 \text{ gC/m}^3$  i  $3,3 \div 4,4 \text{ gC/m}^3$ ). Wyznaczone korelacje między RWO i absorbancją w UV próbek sączonych wskazują, że w wodzie oczyszczonej pozostają frakcje substancji organicznych, których stężenia przy takim samym analizowanym zakresie RWO w mniejszym stopniu wpływają na zmiany absorbancji w warunkach niskiego pH niż w wodzie oczyszczonej przy pH obojętnym (mniejsza wartość współczynnika kierunkowego prostej). Można stąd wnioskować, że mieszanina związków organicznych usuwana przez neutralizację ładunku oraz w procesach sorpcyjnych nie jest identyczna. Poszczególne frakcje tych związków są mniej lub bardziej podatne na usuwanie wg określonych mechanizmów koagulacji. Taki wniosek potwierdziły badania, w oparciu o które określono zależność między pH a potencjałem

dzeta ( $\zeta$ ) różnych frakcji naturalnych związków organicznych [8,9]. W badaniach tych z wody surowej poprzez sorpcję wyizolowano związki o charakterze hydrofobowym oraz hydrofilowym. Hydrofobowe frakcje zostały poddane dalszej separacji poprzez zmniejszenie pH do 1. Strącony osad zawierał kwasy humusowe, natomiast woda nadosadowa kwasy fulwowe. Pozostałe frakcje zostały określone jako hydrofilowe substancje niebędące kwasami. Wyniki badań wykazały istotne różnice między frakcjami hydrofilowymi i hydrofobowymi. Biorąc jako punkt odniesienia wodę surową zauważono, iż potencjał  $\zeta$ , szczególnie w środowisku silnie kwasowym, jest kontrolowany przez frakcje hydrofobowe, głównie kwasy fulwowe. Przeprowadzona analiza w szerokim zakresie pH pokazała, iż wartość potencjału  $\zeta$  w przypadku każdej frakcji związków organicznych jest silnie uzależniona od pH, a tym samym wpływa na przebieg procesu koagulacji.

### Konsekwencje rozbicia kłaczków podczas flokulacji

W przypadku zaburzeń hydraulicznych podczas flokulacji pH wpływa na strukturę, a tym samym na właściwości powstałych powtórnie agregatów, co w konsekwencji decyduje o jakości wody oczyszczonej. Podczas badań największy wpływ stwierdzono w mniejszym z analizowanych zakresie pH. Wykazano, że w przypadku, gdy mechanizm koagulacji opierał się głównie na neutralizacji ładunku, skuteczność oczyszczania wody była uwarunkowana momentem rozbicia kłaczków w trakcie flokulacji (rys. 4). W sytuacji, gdy rozbicie to nastąpiło po upływie 5 min od początku flokulacji, jakość wody oczyszczonej w zasadzie



Rys. 4. Wpływ momentu rozbicia kłaczków podczas flokulacji na jakość wody oczyszczonej metodą koagulacji

Fig. 4. Effect of the time of floc rupture during flocculation on the quality of water treated by coagulation

uległa niewielkiemu pogorszeniu. Zwiększenie absorbancji w UV było niewielkie (o 1,1÷4,7%) w stosunku do wartości oznaczonych w typowej koagulacji prowadzonej dawką optymalną (1,0÷1,5 gAl/m<sup>3</sup>). Rozbicie kłaczków po 15 min spowodowało zwiększenie absorbancji w UV o 5,6÷10,5%, natomiast gdy kłaczkę rozbito pod koniec flokulacji (po 25 min) jakość wody oczyszczonej uległa wyraźnemu pogorszeniu, tj. o 22,7÷38,8%.

Tak dużej rozbieżności w zależności od serii badawczej nie można jednak tłumaczyć różną jakością wody surowej, gdyż takich różnic nie zaobserwowano w przypadku koagulacji przy wyższym pH (dawka optymalna koagulantu wynosiła we wszystkich seriach 2÷4 gAl/m<sup>3</sup>). W tych testach moment rozpadu kłaczków nie spowodował tak dużych dysproporcji jak w poprzednich. Zanotowano zwiększenie absorbancji w UV o 3,6÷11,4%, 4,9÷14,3% i 10,7÷16,6%, odpowiednio podczas rozbicia kłaczków po 5 min, 15 min i 25 min. Porównując wyniki uzyskane w obu zakresach pH można zauważyć, że w przypadku najkrótszego czasu reaglomeracji kłaczków, tzn. gdy poddano je rozbiciu w końcowej fazie flokulacji, kłaczkę powstające przy pH w zakresie 5,3÷5,5 o wiele trudniej sedymentowały niż przy pH w zakresie 7,0÷7,2. Różnice te wynikały z faktu, że przy tak krótkim czasie, w którym kłaczkę mogły powtórnie aglomerować, proces flokulacji był bardziej skuteczny przy większym pH i miał podstawowy wpływ na skuteczność sedymentacji zawieszin. Potwierdziły to dodatkowe badania, w których próbki bezpośrednio po rozbiciu poddano sedymentacji. W tym przypadku kłaczkę wytworzone przy mniejszym pH po rozpadzie cechowała większa podatność na sedymentację niż kłaczków powstałych wg mechanizmu koagulacji wymiatającej. Ponadto moment rozpadu kłaczków w komorze flokulacji w znacznie mniejszym stopniu wpływał na skuteczność oczyszczania wody, gdy dominującym mechanizmem usuwania substancji organicznych była koagulacja wymiatająca. W przypadku, gdy koagulacja była oparta o neutralizację ładunku, im później następował rozpad kłaczków, tym mniejsza była skuteczność oczyszczania wody. Największe dysproporcje w skuteczności oczyszczania wody wg obu analizowanych mechanizmów koagulacji stwierdzono wówczas, gdy rozpad kłaczków nastąpił w końcowej fazie flokulacji.

### Wnioski

♦ Mechanizm koagulacji decydował o właściwościach wytworzonych kłaczków, a tym samym o przebiegu i skuteczności usuwania substancji organicznych naturalnie występujących w oczyszczonej wodzie.

♦ Na podstawie zależności pomiędzy zawartością RWO a absorbancją w UV można wnioskować, że mieszanina związków organicznych usuwana przez neutralizację ładunku oraz w procesach sorpcyjnych nie była identyczna.

♦ Biorąc pod uwagę cały przedział trwania flokulacji, kłaczkę powstające wg mechanizmu koagulacji wymiatającej, w porównaniu do kłaczków powstających poprzez neutralizację ładunku, były mniej wrażliwe na niekorzystne konsekwencje ich rozbicia podczas flokulacji. Różnice właściwości kłaczków, w tym ich zdolności do reaglomeracji po rozbiciu, wpływały istotnie na jakość wody oczyszczonej. Największe dysproporcje wystąpiły wówczas, gdy rozbicie kłaczków nastąpiło w końcowej fazie flokulacji. Stwierdzono, iż nawet 5-minutowy czas powtórnej flokulacji, przy sumarycznym 30-minutowym czasie trwania tego procesu, miał istotny wpływ na właściwości powtórnie

wytworzonych aglomeratów, pozwalając na uzyskanie lepszej skuteczności oczyszczania wody w przypadku flokulacji prowadzonej przy większym pH.

♦ W przypadku, gdy bezpośrednio po rozbiciu kłaczków poddano sedymentacji, jakość wody oczyszczonej była lepsza wówczas, gdy proces flokulacji przebiegał w mniejszym zakresie pH. Ma to istotne znaczenie praktyczne w przypadku rozbicia zawieszin pokoagulacyjnych podczas przepływu do osadnika.

## LITERATURA

1. P. JIN, X. WANG: Morphological characteristics of Al-humic floc and coagulation chemistry. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2001, Vol. 21, pp. 24–29.
2. J. GUMIŃSKA: Wpływ rodzaju koagulantu na trwałość kłaczków pokoagulacyjnych i skuteczność usuwania substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 4, ss. 25–28.
3. J. GUMIŃSKA: Badania wpływu sedymentacji w procesie dwustopniowej koagulacji substancji humusowych w wodzie na zdolność rozbitych kłaczków pokoagulacyjnych do powtórnej aglomeracji. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 9–12.
4. P. JARVIS, B. JEFFERSON, J. GREGORY, S.A. PARSONS: A review of floc strength and breakage. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 3121–3137.
5. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych z wody w procesie koagulacji objętościowej. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 3, ss. 9–13.
6. J.K. EDZWALD, J.E. TOBIASON: Enhanced coagulation: USA requirements and a broader review. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 63–70.
7. M. MOŁCZAN, M. SZLACHTA, A. KARPIŃSKA, A. BIŁYK: Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 4, ss. 11–16.
8. E.L. SHARP, P. JARVIS, S.A. PARSONS, B. JEFFERSON: Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2006, Vol. 286, pp. 104–111.
9. R.L. MALCOLM, P. MACCARTHY: Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environ. Int.* 1992, Vol. 18, pp. 597–607.

**Guminska, J. Effect of Coagulation Floc Rupture During Flocculation on the Efficiency of Natural Organic Matter Removal from Water. *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 2, pp. 31–34.**

**Abstract:** The flocs that form in the course of the coagulation process during humic substance removal from water may differ in propensity to sedimentation and filtration. The structure of the flocs depends on the coagulation mechanism involved, which accounts for their diverse strength and reagglomerating capacity. The consequences of floc rupture in the flocculation tank were analyzed. Consideration was given to the contribution of both the pH of the water (5.3 to 5.5 and 7.0 to 7.2) and the moment of floc rupture (after 5 min, 15 min and 25 min from the onset of flocculation). Attempts were also made to determine the propensity of the NOM to removal *via* charge neutralization and *via* sweeping coagulation. Taking into account the whole period within which flocculation occurred,

it was found that the flocs that had formed according to the mechanism of sweeping coagulation were less sensitive to the impact of rupture during flocculation as compared to the flocs originating in the course of coagulation where charge neutralization was the dominating mechanism. The properties of the flocs (including their reagglomerating capacity upon rupture) had a substantial effect on the quality of treated water, particularly when rupture occurred at the final stage of flocculation. When the flocs were made subject to sedimentation immediately after rupture, the quality of treated water was found to be higher when flocculation occurred within the lower pH range. This finding is of particular practical importance in the case of coagulation floc rupture during passage to the settling tank.

**Keywords:** Natural organic substances (NOM), coagulation, flocculation, floc rupture, reagglomeration, floc strength.