

Marcin KŁOS

*Institut Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska
Dział BiR
SEEN Technologie*

ALGORYTMY STEROWANIA PROCESEM KOAGULACJI Z WYKORZYSTANIEM POMIARU PRĄDU STRUMIENIOWEGO I LICZBY CZĄSTEK

COAGULATION CONTROL ALGORITHMS BASED ON MEASUREMENT OF PARTICLE NUMBER AND SCD

The need to increase the effectiveness of coagulation requires that the treatment procedure should be based on enhanced coagulation. The basic element is to change the coagulation mechanism of adsorption – destabilization into sweep coagulation. A side effect of changes in the mechanism of coagulation is the danger of the appearance in the effluent from sedimentation tanks abnormal amount of residual coagulant and post-coagulation suspension. If the treatment process is carried out with pre-hydrolyzed coagulants it often cause the formation of a large number of small unagglomerated particles that penetrate the filter and cause its overloading, and hence shorter filtration cycles. Therefore, a very important issue is the question of the application procedures for the selection of coagulant dosage, which allow not only for high efficiency of organic pollutants removal, but to minimize the problem of increasing amount of post-coagulation suspension. The paper presents the results of research on coagulant dose control procedures in real time, providing high efficiency while minimizing the coagulation of small quantities of fine post-coagulation particles.

1. Wprowadzenie

Koagulacja jest podstawowym procesem stosowanym w uzdatnianiu wód powierzchniowych. Skuteczność koagulacji warunkowana jest bardzo dużą liczbą czynników i parametrów technologicznych. Od wielu lat podejmowane są działania mające na celu uzyskanie najbardziej efektywnych metod aplikacji tego procesu jednostkowego. Prowadzone są one dwukierunkowo. Pierwszy z kierunków skupia się na zmianie chemizmu procesu poprzez stosowanie nowych rodzajów reagentów z grupy tzw. koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Drugi kierunek działań to wprowadzanie nowych rozwiązań w zakresie mieszania, recyrkulacji osadu, stosowania obciążników kłaczków zawiesiny pokoagulacyjnej, etc. Wyniki wielu badań i aplikacji różnych rozwiązań pokazują jednak, że dla uzyskania optymalnego efektu usuwania zanieczyszczenia konieczne jest uzupełnienie stosowanych urządzeń o efektywny system kontroli i sterowania procesem.

Jednym z szerzej stosowanych systemów sterowania koagulacją jest układ bazujący na analizatorze prądu strumieniowego (APS). Analizator prądu strumieniowego jest urządzeniem stosowanym w praktyce już od prawie 50 lat. Znalazł on zastosowanie w wielu rozwiązaniach związanych z uzdatnianiem wody i oczyszczaniem ścieków. W chwili obecnej najczęściej wykorzystywany jest do kontroli dawkowania koagulantów w czasie rzeczywistym oraz do określania ładunku powierzchniowego układów koloidalnych, w tym do badań efektywności koagulantów i flokulantów organicznych [1,2,3,4]. Pomimo szeregu badań nad automatyzacją procesu koagulacji z wykorzystaniem APS oraz wielu pozytywnych wdrożeń nie zawsze wyniki aplikacji tego urządzenia są zgodne z oczekiwaniami. Najczęściej wynika to z ograniczeń metrologicznych i technologicznych analizatora [5,6]. Rozwiązania techniczne oraz sposób aplikacji tego urządzenia pozwalają jedynie na kontrolę i dostosowanie ilości dozowanego koagulantu do zmian jakości ujmowanej wody wg ustalonych warunków brzegowych np. dawki optymalnej. Natomiast nie jest ono w stanie określić źródła problemów powodujących spadek efektywności koagulacji i nie pozwala na ich eliminację. Dlatego też APS powinien być jednym z wielu elementów układu kontroli i sterowania. Uzupełnienie analizatora powinny stanowić urządzenia dwóch grup. Pierwsza grupa to zespół urządzeń pozwalających na kontrolę parametrów jakościowych ujmowanej wody, które nie są monitorowane przez APS. Drugą grupę powinny stanowić elementy kontrolujące efektywność i skuteczność procesu koagulacji i separacji zawiesin pokoagulacyjnych w zakresie określonego zestawu wskaźników jakościowych.

W artykule przedstawiono wyniki badań nad możliwościami kontroli procesu koagulacji zmiatającej prowadzonej za pomocą koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w oparciu pomiar wartości prądu strumieniowego, jako wskaźnika zmian wartości potencjału elektrokinetycznego oraz wybranych parametrów jakościowych wody surowej i skoagulowanej.

2. Cel i metodyka badań

Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie możliwości zastosowania systemu sterowania procesem koagulacji opartym o analizator prądu strumieniowego w zakresie prowadzenia procesu koagulacji zmiatającej. Wyniki wcześniejszych badań [5,6,7,8] pokazały, że wykorzystanie APS nie zawsze pozwala na uzyskanie optymalnych efektów procesu z uwagi na brak możliwości oceny skutków prowadzonych działań w czasie rzeczywistym. Jest to szczególnie ważne w przypadku prowadzenia koagulacji wód o dużej zmienności jakościowej w warunkach przesylenia środowiska wodnego solami glinu lub żelaza. W tych warunkach istotne jest utrzymywanie dawki na poziomie zapewniającym jak najlepsze usuwanie zanieczyszczeń obecnych w ujmowanej wodzie, przy utrzymaniu możliwie niskiej liczby drobnych niezaglomerowanych cząstek. W tym celu należy określić warunki, jakie powstają podczas zmiany mechanizmu koagulacji z neutralizacji układu koloidalnego na koagulację wymiatającą. Dla oceny tych warunków przeprowadzono badania wpływu dawki wytypowanych koagulantów glinowych na zmianę potencjału elektrokinetycznego oraz ilość i wielkość cząstek zawiesiny pokoagulacyjnej.

Wykorzystując wyniki wcześniejszych badań [7, 8] zakres działania analizatora prądu strumieniowego uzupełniono o pomiar: mętności (M) i liczby cząstek (LC) jako elementu kontroli ilości i wielkości cząstek pokoagulacyjnych. Badania prowadzono przy wykorzystaniu instalacji pilotowej o wydajności ok. 1 m³/h na stacji uzdatniania

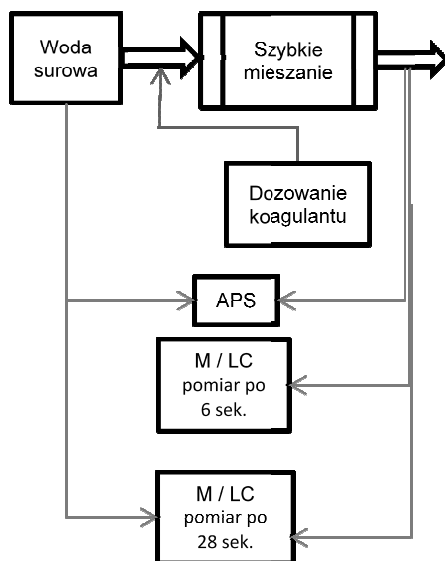
wody ujmującej wodę górską. Instalacja składała się z ze zblokowanych: dwusekcyjnej komory flokulacji oraz osadnika z pakietami sedimentacyjnymi, poprzedzonych mieszaniem szybkim prowadzonym za pomocą mieszacza hydraulicznego. W celu analizy wpływu ilości dozowanego koagulantu na jakość wody wprowadzano do układu pomiarowego określoną dawkę koagulantu i mierzono w czasie rzeczywistym zmiany wybranych wskaźników jakościowych. Badania prowadzono w seriach badawczych, w ramach której testowano każdy z reagentów w zakresie dawek od 0 do 72 mL roztworu handlowego koagulantu na 1 litr wody. Zakres dawek maksymalnych w przeliczeniu na glin kształtował się w zakresie od ok. 7 do 11 mg Al/L. Wodę do badań analitycznych pobierano po procesie szybkiego mieszania w czasie 6 i 28 sekund od momentu wprowadzenia koagulantu do wody.

Proces koagulacji prowadzono przy użyciu wytypowanych koagulantów glinowych. Do testów wytypowano 4 reagenty o odmiennym składzie, reprezentujące najczęściej stosowane w praktyce wstępnie zhydrolizowane koagulanty glinowe. Skróconą charakterystykę zastosowanych reagentów przedstawiono w tabeli 1. Schemat instalacji pomiarowej przedstawiono na rysunku 1. Pomiar liczby cząstek wykonywano przy wykorzystaniu analizatora ARTI WPC21 firmy Hach. Mętność mierzono metodą nefelometryczną za pomocą mętnościomierza firmy typ: Turbimax W CUS41.

Tab. 1. Skrócona charakterystyka badanych koagulantów

Tab 1. Characteristics of tested coagulants

Parametry	Rodzaj koagulantu			
	PACI_1	PACI_2	PACI_3	PACI_4
Gęstość [g/mL]	1,20	1,20	1,22	1,24
pH	3,80	4,20	4,2	2,6
Al [% wag.]	9,00	6,0	8,5	5,5
Cl- [% wag.]	6,00	4,0	5,3	13,1
Al / Cl	1,50	1,50	1,60	0,42
SO4-2 [% wag.]	1,00	0	-	-
Zasadowość (Al/OH-) [%]	70,0	80,0	84,0	71,0



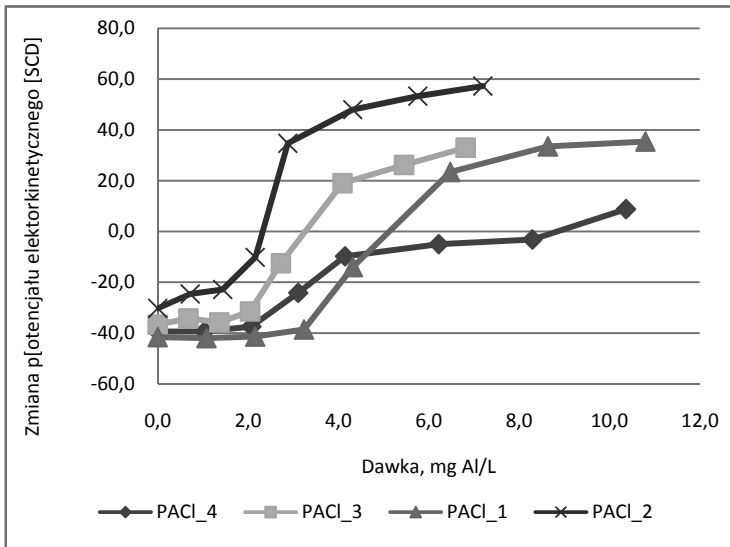
Rys.1. Schemat układu pomiarowego (APS – analizator prądu strumieniowego, M – pomiar mętności, LC – pomiar liczby cząstek)

Fig. 1. The scheme of measuring system (APS- stream current detector, M- turbidimeter, LC- particle counter)

3. Wyniki badań

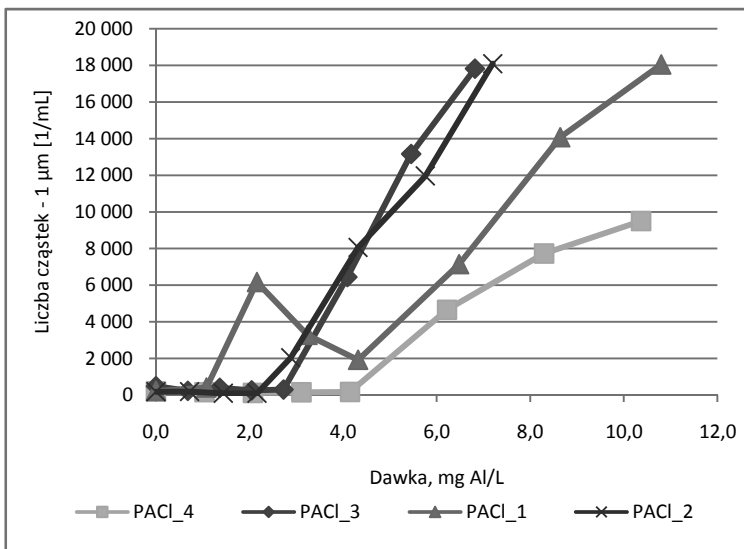
Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunkach 2 do 5. Rysunek 2 ilustruje zmianę wartości potencjału elektrokinetycznego w umownych jednostkach SCD w zależności od dawki koagulantu dla poszczególnych typów koagulantów. Przebieg tych zależności jest typowy dla reagentów wstępnie zhydrolizowanych. Przebieg krzywych uzależniony jest w głównej mierze od wielkości ładunku powierzchniowego koagulantu, który to determinuje zdolność stosowanego reagenta do neutralizacji związków koloidalnych obecnych w wodzie. Z przedstawionych danych wynika, że największy ładunek powierzchniowy posiadały reagenty o wyższej zasadowości, co w przypadku tych koagulantów było to równoznaczne z wyższym stopniem polimeryzacji. Punkt izoelektryczny reagentów PACI_2 i PACI_3 osiągnięty został przy dawkach ok. 2 mg Al/L. W przypadku koagulantów o niższej zasadowości dawki wymagane dla uzyskania neutralizacji potencjału elektrokinetycznego zanieczyszczeń były znacznie większe i wynosiły odpowiednio: 5 mg Al/L dla reagenta PACI_1 i 9 mg Al/L dla PACI_4.

Prowadzone jednocześnie z pomiarem potencjału elektrokinetycznego przez analizator prądu strumieniowego badania ilości cząstek w wodzie pokazały, że ulega ona znaczącym fluktuacjom. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany ilości cząstek o rozmiarze 1 μm po 28 sekundach reakcji w funkcji dawki koagulantu dla poszczególnych typów badanych reagentów. Przedstawione dane pokazują, że w przypadku wszystkich badanych koagulantów obserwuje się gwałtowny wzrost liczby cząstek o rozmiarze 1 μm w momencie osiągnięcia i przekroczenia punktu izoelektrycznego.



Rys. 2. Zmiana wartości potencjału elektrokinetycznego w umownych jednostkach SCD w zależności od dawki koagulantu

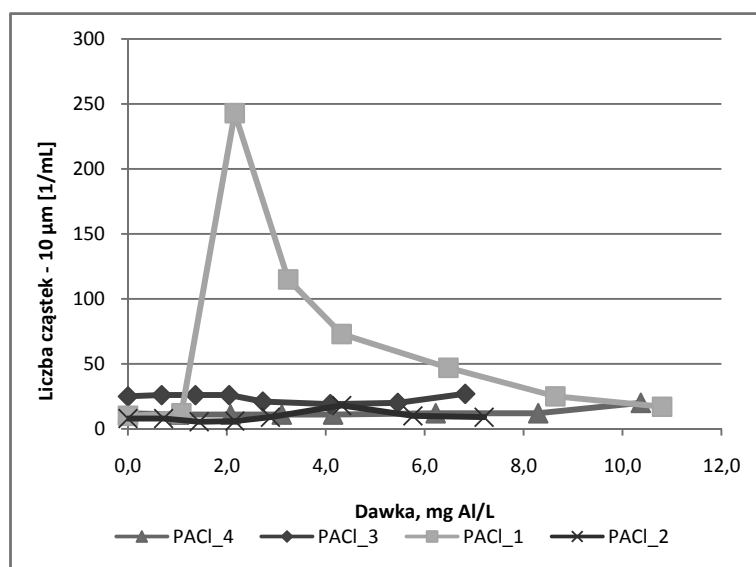
Fig. 2. The effect of coagulant dose on electrokinetic potential value in SCD units



Rys. 3. Zmiana ilości cząstek o rozmiarze 1 µm po 28 sekundach reakcji w funkcji dawki koagulantu dla poszczególnych typów badanych reagentów

Fig. 3. The effect of coagulants dose on the number of 1 µm particle after 28 s reaction time

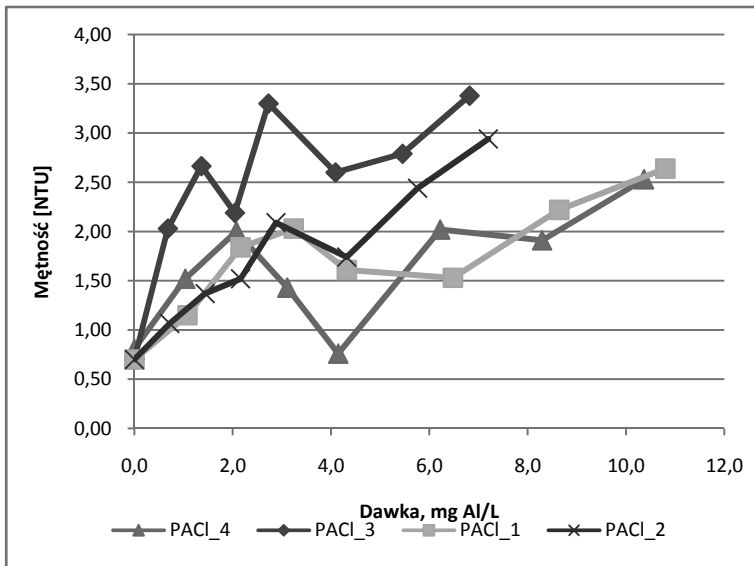
Wyjątek stanowi reagent PACI_1, dla którego zauważono znaczący wzrost liczby cząstek już przy dawkach o połowę mniejszych od dawek wymaganych do całkowitej neutralizacji ładunku zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Wyniki wcześniejszych badań pokazują, że może to być związane z modyfikacją siarczanową, jakiej poddano ten koagulat na etapie produkcji [6]. Wyniki pomiarów przeprowadzone dla zakresu cząstek o większych rozmiarach tj. 2, 5 i 10 μm nie wykazują tak gwałtownego przyrostu ich ilości. Na rysunku 4 przedstawiono zmianę ilości cząstek o rozmiarze 10 μm po 28 sekundach reakcji w funkcji dawki koagulantu dla poszczególnych typów badanych reagentów. Widać z niego, że liczba 10 mikronowych cząstek praktycznie nie uległa zmianie po przekroczenie punktu izoelektrycznego. Podobne zależności zaobserwowano dla cząstek o rozmiarach 2 i 5 μm . Oznacza to, że w tym czasie (28 sekund momentu wprowadzenia koagulantu do wody) nie następuje agregacja cząstek zawiesiny i zachodzi ona dopiero podczas flokulacji. Prowadzone jednocześnie z pomiarami liczby cząstek analizy mętności nie potwierdziły zmian w ilości drobnych cząstek zawiesiny pokoagulacyjnej (rysunek 5). Odnotowano co prawda niewielki wzrost mętności po przekroczeniu punktu izoelektrycznego, jednak trend nie był tak silnie zauważalny jak w przypadku liczby cząstek. Związane jest to prawdopodobnie z selektywnością mętnościomierzy, na których działanie których o wiele większy wpływ ma ilość bardzo drobnych cząstek, rzędu 0,2 μm .



Rys. 4 Zmiana ilości cząstek o rozmiarze 10 μm po 28 sekundach reakcji w funkcji dawki koagulantu dla poszczególnych typów badanych reagentów

Fig. 4. The effect of coagulants dose on the number of 10 μm particle after 28 s reaction time

Uzyskane wyniki po raz kolejny zaprzeczają potocznej tezie, że koagulantów wstępnie zhydrolizowanych nie można przedozować. Objawy przedozowania są odmienne niż przypadku koagulantów hydrolizujących i jest to przede wszystkim wzrost liczby cząstek o bardzo małych rozmiarach. Bardzo rzadko temu zjawisku towarzyszy gwałtowne pogorszenie innych wskaźników jakościowych, takich jak mętność, barwa lub wartość absorbancji w nadfiolecie przy długości fali 254 nm. Oznacza to, że przyjęte procedury kontroli i sterowania dawką koagulantu powinny uwzględnić to zjawisko. Analiza kinetyki zmian ilości i wielkości cząstek sugeruje, że powstające drobne cząstki są straconymi produktami hydrolizy polichlorku glinowego (tzw. glin Al_6 , wg nomenklatury metodyki ferronometrycznej). Jako obdarzone wysokim ładunkiem powierzchniowym mają one silny wpływ na zmianę potencjału elektrokinetycznego i biorą udział w koagulacji zmiatającej. Natomiast największym problemem jest ich separacja. Zjawisko to jest szczególnie uciążliwe w układach przygotowania wody przed procesem ultrafiltracji. Szereg prowadzonych badań wykazał, że jednym z podstawowych czynników powodujących fouling membran ultrafiltracyjnych jest glin, który trafia na membrany w postaci cząstek zawiesin o bardzo małych rozmiarach (poniżej $2 \mu m$). Te drobne zawiesiny są również problemem w przypadku przygotowania wody do picia. Ich obecność skutkuje przeciążeniem układu filtracji pospiesznej i pogorszeniem skuteczności pracy systemów dezynfekcji wody opartych na lampach UV.



Rys. 5 Zmiana mętności po 28 sekundach reakcji w funkcji dawki koagulantu dla poszczególnych typów badanych reagentów

Fig. 5. The effect of coagulants dose on turbidity after 28 s reaction time

Zjawisko wzrostu ilości drobnych cząstek podczas stosowania zbyt dużych dawek koagulantu powinno być kontrolowane i należy podjąć działania mające na celu eliminację tego problemu. W chwili obecnej rutynowym działaniem mającym na celu zmniejszenie skutków tego zjawiska jest dozowanie polielektrolitów anionowych. Ich zadaniem jest aglomeracja drobnych cząstek poprzez koagulację mostkującą i wymiatającą. Sposób ten jest stosunkowo efektywny, o ile jesteśmy w stanie odpowiednio kontrolować i dostosować dawkę flokulantu nie tylko do zmiennej jakości wody, ale i zmiennej dawki koagulantu. W przeciwnym przypadku, może okazać się, że niezglomerowane cząstki polimerów przedostaną się na układ filtracji pospiesznej, który nie zawsze jest w stanie zatrzymać produkty hydrolizy flokulantu. Ma to szczególne znaczenie w przypadku, gdy proces koagulacji wykorzystujemy we wstępnym uzdatnianiu wody przed membranami. Nawet stosunkowo mała ilość flokulantu organicznego po dostaniu się na membrany może spowodować zaburzenia w pracy modułów membranowych.

Biorąc pod uwagę wyniki uzyskanych badań wydaje się, że bardzo dobry rozwiązaniem pozwalającym zarówno na kontrolę przedozowania koagulantu, jak i na sterowanie dawką polielektrolitu, jeśli przedozowania nie da się uniknąć, jest zastosowanie pomiaru cząstek w wodzie po procesie szybkiego mieszania. Pomiar ten powinien być połączony z pomiarem potencjału elektrokinetycznego np. poprzez kontrolę prądu strumieniowego i musi być wykonany na tej samej próbce. Jednoczesna kontrola tych dwóch wskaźników pozwoli na uzyskanie informacji o tym, czy zastosowana dawka koagulantu i ewentualnie flokulantu jest prawidłowa czy też należy ją skorygować. Wprowadzenie tych pomiarów do algorytmów sterowania procesem koagulacji pozwoli na rozszerzenie możliwości aplikacyjnych systemów sterowania koagulacją opartych na pomiarach prądu strumieniowego.

4. Wnioski

- Wzrost dawki koagulantu poza poziom tzw. dawki optymalnej powoduje efekty przedozowania także przypadku stosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Objawem zastosowania wyższych dawek koagulantu jest gwałtowny wzrost ilości drobnych cząstek.
- Można przeciwdziałać tego typu zjawisku poprzez stosowanie polielektrolitów anionowych. Jednak dawka flokulantu musi być dostosowana nie tylko do zmiennej dawki koagulantu, ale także od jakości ujmowanej wody. Niedostosowanie dawki polielektrolitów organicznych może mieć równie negatywne skutki, co zbyt duża dawka koagulantu, zwłaszcza w układach wstępnego przygotowania wody przed procesami membranowymi.
- W systemach oczyszczania wody, gdzie istotnym parametrem jest liczba cząstek w uzdatnionej wodzie, układ kontroli i sterowania procesem koagulacji oparty na pomiarze prądu strumieniowego powinien być wyposażony w pomiar liczby cząstek po procesie szybkiego mieszania. Korelacja tych dwóch pomiarów pozwala na zautomatyzowanie nie tylko dawkowania koagulantu, ale także i flokulantów organicznych.

Bibliografia

- [1] Bernhardt H., Schell H.: Control of flocculants by use of a streaming current detector. *J. Water SRT-Aqua*, 1993, 42, 239–251
- [2] Bernazeau F., Pierrone P., Duguet J.P.: Interest in using a streamline current detector for automatic coagulant dose control. *Water Supply*, 1992, 10 (4) 87-96
- [3] Dentel K.S.: Use of streaming current detector in coagulation monitoring and control. *J Water SRT – Aqua*, 1995, 44 70-79
- [4] Dentel K.S., Thomas AV, Kingery K.M.: Evaluation of the streaming current detector. I. Use in jar tests. *Water Res.*, 1989, 23(4) 413–421
- [5] Kłos M.: Sterowanie dawką koagulantu jako element optymalizacji procesu koagulacji. *XXI Międzynarodowa Konferencja „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód – zagadnienia współczesne”*. Wielkopolski Oddział PZITS, 20-23.06.2010 Kołobrzeg 2010
- [6] Kłos M., Gumińska J.: Badania nad określeniem stopnia spolimeryzowania wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych. *Ochrona Środowiska* 2007, 29(2), 27—31.
- [7] Kłos M., Gumińska J.: Wykorzystanie pomiaru liczby cząstek do optymalizacji dawki koagulantu w oczyszczaniu wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska* 2009, 31(3), 25-28.
- [8] Kłos M., Gumińska J.: Zastosowanie sterowania dawką koagulantu w czasie rzeczywistym w celu zwiększenia skuteczności procesu koagulacji. *Ochrona Środowiska*, 2011, 33(4), 71-76

