

Jadwiga KALETA, Alicja PUSZKAREWICZ, Dorota PAPCIAK

ZAKŁAD OCZYSZCZANIA I OCHRONY WÓD
POLITECHNIKA RZESZOWSKA

OCENA SKUTECZNOŚCI KOAGULANTÓW WSTĘPNIE ZHYDROLIZOWANYCH W USUWANIU SUBSTANCJI HUMUSOWYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH

EVALUATION OF EFFECTIVENESS OF PRE-HYDROLYZED COAGULANTS IN REMOVING HUMIC SUBSTANCES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Research depicted and discussed in the article were carried out on the model solutions prepared with tap water, to which humic acid was added. The content of humic substances (SH) amounted to 20 mg/l. Coagulation was carried out by a conventional method using a traditional coagulants which is aluminum sulfate, iron (III) chloride and free pre-hydrolyzed coagulants PAX-type and free pre-hydrolyzed coagulants PIX-type manufactured by KEMIPOL. We compared the efficacy of the tested coagulants. The optimal doses of the test coagulants were determined and the effect of pH on the effectiveness of model solutionsto remove these contaminants was assessed. The most effective coagulant was PAX-XL9 and PIX – III. Pre-hydrolyzed coagulants proved to be more effective than the traditional coagulants which is aluminum sulfate and iron (III) chloride. They require lower doses, which results in fewer post-coagulation deposits, are less sensitive to changes in pH, and their use makes the concentration of residual aluminum in the water is reduced. Water after the coagulation process using pre-hydrolysed coagulants showed no aggressive or corrosive properties, as these coagulants cause much less use of alkalinity and smaller reduction of pH than conventional coagulants.

1. Wprowadzenie

Substancje humusowe (SH) stanowią od 60 do 80% całkowitej masy substancji organicznej występującej w środowisku wodnym [17, 19].

Do niedawna z wody przeznaczonej do picia substancje humusowe były usuwane przede wszystkim ze względów estetycznych. Badania przeprowadzone w ostatnich latach wykazały, że mogą być one źródłem nieprzyjemnego zapachu i barwy wody a także mogą kumulować niektóre substancje toksyczne poprzez tworzenie kompleksów z metalami ciężkimi, ze związkami azotu i fosforu oraz adsorpcję niebezpiecznych związków organicznych (pestycydów, ftalanów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA) [4, 8, 10, 20].

W czasie chlorowania wody zawierającej SH powstają niepożądane, szkodliwe dla zdrowia konsumentów chlorowane związki organiczne [22].

W badaniach technologicznych zarówno wód powierzchniowych jak i podziemnych zwraca się uwagę na optymalizację jednostkowych procesów pod kątem usuwania SH [1, 5, 6, 7].

Jednym z najpopularniejszych procesów technologicznych stosowanych w usuwaniu substancji humusowych z wód jest koagulacja. W przypadku koagulacji tych zanieczyszczeń konieczne są często większe dawki koagulantów niż przy koagulacji cząstek powodujących mętność wody oraz ścisłe zachowanie reżimu technologicznego. Proces koagulacji skutecznie obniża barwę, indeks nadmanganianowy oraz wartość ogólnego węgla organicznego (OWO); wskaźników, które są w ścisłej korelacji z zawartością substancji humusowych w wodach [3, 14].

Proces koagulacji poprzez zależność od wielu parametrów, głównie od składu fizyczno chemicznego i temperatury wody, rodzaju i dawki koagulanta, dawkowania substancji wspomagających (flokulanty, utleniacze, sorbenty, wapno), parametrów hydraulicznych. Jest procesem złożonym, a przez to istnieje możliwość jego optymalizacji.

Najczęściej stosowanymi koagulantami do usuwania SH z wody są sole glinu i żelaza. W niektórych przypadkach proces koagulacji musi być wspomagany utlenianiem chemicznym i/lub polielektrolitami [9, 14].

Koagulacja wody zawierającej substancje humusowe w ilości 50 mg/l za pomocą uwodnionego chlorku glinu ($\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) zachodziła najefektywniej w zakresie odczynu od 5,0 do 7,0. W tym przypadku największy udział miała adsorpcja na powstałych kłaczkach $\text{Al}(\text{OH})_3$, dawki koagulantu były jednak dość wysokie w granicach 130 do 200 mg AlCl_3/l [13].

Dobre efekty uzyskano prowadząc koagulację dwustopniową. Zastosowanie w pierwszym stopniu soli żelaza w ilości 3 – 5 mg Fe/l przy odczynie pH = 4,8 – 5,1 zmniejszyło indeks nadmanganianowy w granicach 85 – 88%, dalszą poprawę uzyskano w drugim stopniu, przy dawkach 1,3 – 1,7 mgFe/l i przy pH = 8,0 [25].

Przebieg i efektywność procesu koagulacji zależy w znacznym stopniu od zasolenia wody, a zwłaszcza jej twardości. Prowadzone badania na wodzie zawierającej SH w stężeniu wynoszącym 50 mg/l z zastosowaniem siarczanu glinu jako koagulantu w dawkach od 0,1 do 27 mgAl/l wykazały, że lepsze wyniki uzyskiwano dla wody o większym zasoleniu [3, 4].

Duży stopień usuwania SH zapewniała również koagulacja wapnem. Jej skuteczność była wprost proporcjonalna do wytrąconego w wodzie węglanu wapnia CaCO_3 i wodorotlenku magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Na stopień usuwania SH duży wpływ miała również twardość węglanowa i odczyn oczyszczanej wody. Przy dużej twardości węglanowej i wysokim odczynie sprawność usuwania tych zanieczyszczeń dochodziła nawet do 98% [21].

Tradycyjne koagulanty można zastąpić polielektrolitami kationowymi. Uzyskuje się wówczas porównywalne efekty przy zastosowaniu mniejszych dawek reagentów, a po procesie koagulacji powstają mniejsze ilości osadów [10].

W procesie koagulacji SH charakteryzujących się dużą aktywnością oraz zdolnością sorpcyjną zmniejszeniu ulegały inne zanieczyszczenia organiczne np. pestycydy [15, 18]. Obecność w koagulowanej wodzie SH wpływała również korzystnie na usuwanie jonów miedzi i ołowiu szczególnie w zakresie pH wahającego się w granicach 5-7 [21].

Alternatywną metodą do koagulacji i następującej po niej sedymentacji okazała się flotacja. Wodę zanieczyszczoną SH w ilościach od 50 do 200 mg/l poddawano procesowi wypieniania przez czas 8 – 20 min. Jako wypieniacz stosowano etanol w ilości 1% w stosunku do zawartości SH. Maksymalne procenty zmniejszenia wynosiły 99% [27].

Popularny koagulant siarczan glinu coraz częściej jest zastępowany przez koagulanty wstępnie zhydrolizowane, przy użyciu których uzyskuje się porównywalne efekty w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych ale przy dawce mniejszej o około 36% [16, 24]. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane takie jak PAX – XL 19 F oraz Flokor 1A okazały się najskuteczniejsze w uzdatnianiu wody ze zbiornika Czaniec [26]. Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych pozwala na zapewnienie stabilności wody bez dodatkowej korekty pH [2, 11].

Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było określenie efektywności procesu koagulacji SH prowadzonego za pomocą trzech koagulantów wstępnie zhydrolizowanych z rodzaju PAX oraz trzech koagulantów wstępnie zhydrolizowanych z rodzaju PIX i porównanie ich skuteczności z koagulantami tradycyjnymi jakimi są siarczan glinu i chlorek żelaza (III).

2. Metodyka badań

Badania prowadzono na roztworze modelowym, tj. wodzie wodociągowej, do której dodawano kwas humusowy firmy Fluka. Zawartość SH w roztworze wynosiła 20 mg/l. Stężenie substancji humusowych wyznaczano w sposób pośredni poprzez oznaczenie barwy i indeksu nadmanganianowego. Ponadto kontrolowano odczyn, zasadowość oraz zawartość glinu i żelaza. Zawartość tych dwóch ostatnich wskaźników kontrolowano ze względu na możliwość przekroczenia ich dopuszczalnej wartości po procesie koagulacji za pomocą soli glinu lub żelaza. Wszystkie oznaczenia wykonywano zgodnie ze Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 th edition, Wasington 2002.

Proces koagulacji prowadzono przy użyciu podstawowych koagulantów jakimi są siarczan glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ i chlorek żelaza (III) $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ oraz trzech koagulantów poliglinowych, wstępnie zhydrolizowanych: PAX - 16, PAX – 18, PAX – XL 9 oraz PAX - XL 60 i trzech koagulantów wstępnie zhydrolizowanych żelazowych: PIX 111, PIX 113 oraz PIX 123 produkowanych przez firmę Kemipol. Charakterystykę zastosowanych koagulantów glinowych przedstawia tabela 1, a żelazowych tabela 2.

Tabela 1. Charakterystyka koagulantów glinowych

Table 1. Characteristic of the aluminum coagulants

Parametr	Siarczan glinu	PAX – 16	PAX - 18	PAX - XL9
Glin(Al. ⁺³),%	-	8,2 ± 0,3	9,0 ± 0,3	5,2 ± 0,3
Al ₂ O ₃ , %	>16,8	15,5±0,6	17,0±0,6	10,0±1,0
Chlorki(Cl),%	-	19,0 ±2 ,0	21,0 ±2 ,0	11,0 ±2 ,0
Zasadowość %	-	37,0±5,0	41,0±3,0	70,0±5,0
Odczyn, pH	3,58 (1%)	1,0±0,2	1,0±0,2	3,0±0,6
Gęstość, g /cm ³ (20°C)	1,72	1,33±0,01	1,36±0,01	1,360±0,01

Tabela 2. Charakterystyka koagulantów żelazowych

Table 2. Characteristic of the iron coagulants

Parametr	Chlorek żelaza (III)	PIX - 111	PIX - 113	PIX - 123
Żelazo(Fe ⁺²), %	-	max 1	0,2 – 0,7	0,2 – 0,7
Żelazo ogólne (%)	1,70 ±0,7	13,0 – 14,5	11,65 – 12,8	12,4 – 12,9
Chlorki(Cl),%	3,0 – 4.0	24 - 29	-	-
Zasadowość %	-	-	-	-
Odczyn, pH	ok.1	<1	<1	<1
Gęstość, g /cm ³ (20°C)	1,050 – 1,150	1,33±0,01	1,36±0,01	1,360±0,01

Koagulację prowadzono sposobem konwencjonalnym (objętościowo). Do 6 zlewek odmierzano po 1 l roztworu modelowego, które następnie umieszczano w laboratoryjnym koagulatorze. Wprawiano bardzo wolno w ruch mieszadła i natychmiast kolejno do poszczególnych zlewek odmierzano wzrastające dawki odpowiedniego koagulantu wahające się w granicach od 3,0 do 18,0 mgAl/l lub od 3,0 do 18,0 mgFe/l. Po zakończeniu tej czynności rozpoczynano szybkie mieszanie, ok. 3 min, zwiększając liczbę obrotów do 100 obr./min. Po zakończeniu szybkiego mieszania zmniejszono liczbę obrotów do 10 obr./min i kontynuowano wolne mieszanie przez 20 min. Następnie pozostawiano próby do odstania na okres 1 h, po czym zdekantowany roztwór sączono i wykonywano w nim oznaczenia kontrolne. Parametry hydrauliczne procesu koagulacji, a w szczególności czasy szybkiego i wolnego mieszania oraz czas dekantacji zoptymalizowano we wstępnych testach technologicznych. W dalszym etapie badań za pomocą kwasu siarkowego lub wodorotlenku sodu ustalano odczyn roztworów modelowych na poziomie: 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0,10,0. Dodawano odpowiedniego koagulantu w ilości optymalnej i dalej postępowano jak to opisano wyżej.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Z uwagi na fakt, że roztwory modelowe były przygotowywane na wodzie wodociągowej, podczas trwania badań technologicznych ich parametry wykazywały pewną zmienność jakościową. W interpretacji wyników brano pod uwagę wartości uśrednione (tab. 3).

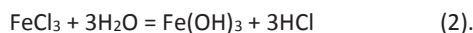
Tabela 3. Parametry kontrolne roztworów modelowych

Table 3. Control parameters of model solutions

Wskaźnik	Jednostka	Wartość dopuszczalna dla wody do picia	Zakres zmian	Wartość średnia
Odczyn	pH	6,5 – 9,5	7,45 – 7,55	7,5
Barwa	Hazen	akceptowalna	140 - 146	143
Zasadowość	mval/l	-	4,8 – 5,2	5,0
Twardość	mval/l	1,2 - 10	4,9 – 5,5	5,2
Indeks nadmanganianowy	mgO ₂ /l	5,0	13,80 – 14,38	14,0

W roztworach modelowych nie wykryto zawartości związków glinu ani żelaza.

Koagulanty tradycyjne: siarczan glinu oraz chlorek żelaza (III) dodane do wody ulegają hydrolizie wg reakcji 1 i 2:



Produktami hydrolizy są wodorotlenki $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub $\text{Fe}(\text{OH})_3$, które stanowią układ koloidalny o znaku przeciwnym niż ładunek koloidów występujących w roztworach wodnych oraz silne kwasy mineralne, które są zobojętniane przez kwaśne węglany (zasadowość wody) wg reakcji 3 i 4:



W wyniku procesu zobojętniania zmniejsza się zasadowość wody, a powstający kwas węglowy przekształca się na wodę i dwutlenek węgla. Woda po procesie koagulacji, zwłaszcza dużymi dawkami koagulantu może nabyć agresywność korozyjną.

Jednym ze sposobów intensyfikacji procesu koagulacji z jednoczesną minimalizacją jej niepożądanych skutków jest stosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Wstępne zhydrolizowanie polega na częściowej neutralizacji soli gliny lub żelaza zasadami w ściśle kontrolowanych warunkach (temperatura, ciśnienie). Ich cechą charakterystyczną w odróżnieniu od koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie jest to, że posiadają one grupy hydroksylowe decydujące o ich zwiększonej zasadowości. Obecność większej ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy i ich spolimeryzowanie umożliwiają skuteczniejszą neutralizację koloidalnych zanieczyszczeń [12].

Wyniki otrzymane po procesie koagulacji koagulantami glinowymi zawiera tabela 4, a żelazowymi tabela 5.

Tabela 4. Parametry kontrolne wody po procesie koagulacji - koagulanty glinowe

Table 4. Control parameters after coagulation process - aluminum coagulants

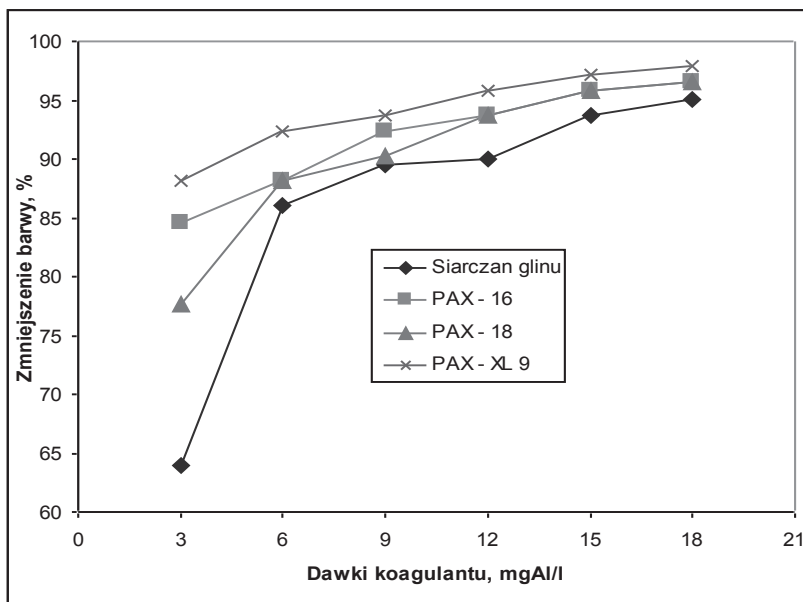
Dawka koagulantu, mgAl/l	Odczyn pH	Zasadowość mval/l	Barwa, Hazen	Indeks nadmanganianowy, mgO ₂ /l	Zawartość glinu, mgAl/l
Siarczan glinu					
3,0	7,40	4,30	51,5	7,2	0,00
6,0	7,32	4,0	20,0	6,5	0,00
9,0	7,10	3,7	15,0	5,4	0,07
12,0	6,95	3,3	13,0	3,7	0,12
15,0	6,83	3,0	9,0	3,2	0,15
18,0	6,65	2,6	7,0	2,8	0,18
PAX - 16					
3,0	7,45	4,90	22,0	4,50	0,00
6,0	7,40	4,50	17,0	2,9	0,00
9,0	7,39	4,20	11,0	2,50	0,00
12,0	7,22	4,10	9,0	2,35	0,03
15,0	7,16	4,00	6,0	2,0	0,07
18,0	7,11	3,90	5,0	1,80	0,09
PAX - 18					
3,0	7,50	4,90	32	4,8	0,00
6,0	7,45	4,80	17	4,4	0,00
9,0	7,42	4,70	14	3,7	0,00
12,0	7,40	4,30	9	2,5	0,03
15,0	7,35	4,10	6	2,2	0,08
18,0	7,22	4,00	5	1,9	0,10
PAX - XL 9					
3,0	7,50	4,90	17,0	2,90	0,00
6,0	7,47	4,85	11,0	2,30	0,00
9,0	7,45	4,70	9,0	2,10	0,00
12,0	7,44	4,40	6,0	2,00	0,00
15,0	7,39	4,3	4,0	1,70	0,06
18,0	7,35	4,2	3,0	1,50	0,11

Tabela 5. Parametry kontrolne wody po procesie koagulacji - koagulanty żelazowe

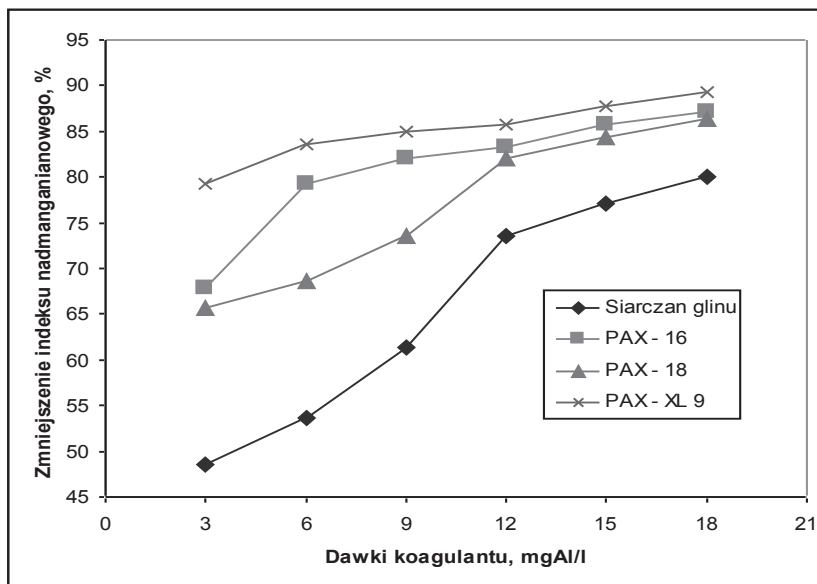
Table 5. Control parameters after coagulation process - iron coagulants

Dawka koagulantu, mgFe/l	Odczyn pH	Zasadowość mval/l	Barwa, Hazen	Indeks nadmanganowy, mgO ₂ /l	Zawartość żelaza, mgFe/l
Chlorek żelaza(III)					
3,0	7,42	4,60	137,0	13,7	0,00
6,0	7,37	4,20	132,0	13,0	0,00
9,0	7,28	4,10	120,0	12,0	0,07
12,0	7,21	4,00	76,0	8,50	0,09
15,0	7,09	3,60	59,0	6,60	0,10
18,0	6,88	3,40	31,0	5,40	0,13
PIX - 111					
3,0	7,50	4,90	75,0	8,40	0,00
6,0	7,49	4,80	49,0	5,50	0,00
9,0	7,48	4,60	29,0	4,30	0,00
12,0	7,37	4,40	14,0	4,20	0,00
15,0	7,30	4,00	13,0	4,10	0,06
18,0	7,20	3,90	10,0	2,80	0,08
PIX - 113					
3,0	7,48	4,90	130,0	13,0	0,00
6,0	7,47	4,80	120,0	12,0	0,00
9,0	7,39	4,70	77,0	6,80	0,00
12,0	7,2	4,20	44,0	5,40	0,03
15,0	7,1	3,90	33,0	5,30	0,08
18,0	6,9	3,70	26,0	4,90	0,12
PIX - 123					
3,0	7,50	4,70	127,0	12,90	0,00
6,0	7,48	4,50	120,0	12,00	0,00
9,0	7,47	4,30	115,0	11,40	0,00
12,0	7,38	4,20	67,0	9,40	0,00
15,0	7,23	3,90	32,0	5,60	0,06
18,0	7,11	3,70	14,0	4,70	0,11

Uzyskane efekty osiągnięte po procesie koagulacji koagulantami glinowymi zobrażono na rysunkach 1 i 2.



Rys 1. Zmniejszenie barwy po procesie koagulacji - koagulanty glinowe
Fig 1. The colour change after coagulation process - aluminum coagulants



Rys 2. Zmniejszenie indeksu nadmanganianowego po procesie koagulacji - koagulanty glinowe
Fig 2. The decrease of oxidability after coagulation process - aluminum coagulants

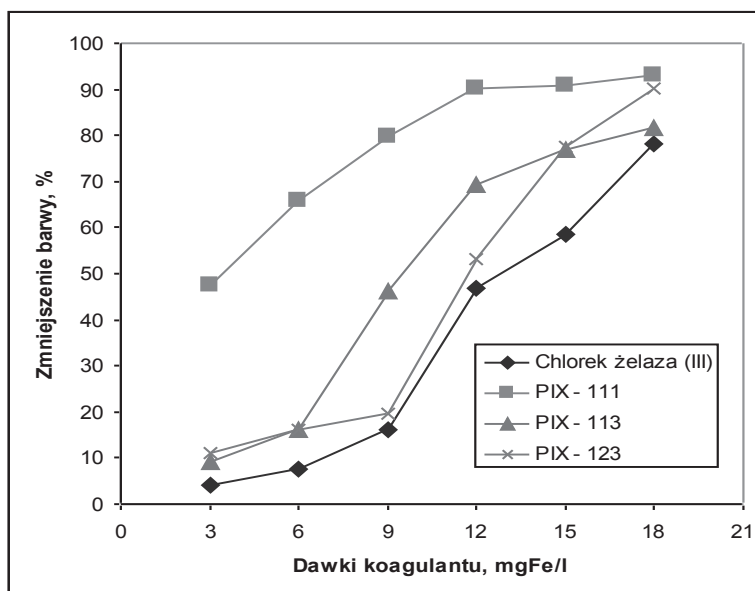
Stosując jako koagulant siarczan glinu przy największej jego dawce wynoszącej 18 mgAl/l uzyskano znaczne obniżenie barwy wody wynoszące 95,1%. Natomiast indeks nadmanganianowy został zmniejszony o 80%. Stosowanie większych dawek tego koagulantu skutkowało będzie zmniejszeniem pH poniżej dolnej wartości normatywnej dla wody przeznaczonej do spożycia (Rozporządzenie Ministra Środowiska z 13 listopada 2015 r. Dz.U. 2015 poz. 1989) wynoszącej 6,5, zmniejszeniem zasadowości wody, która jest zużywana na zobojętnienie powstającego podczas hydrolizy kwasu siarkowego oraz zwiększeniu zawartości glinu pozostałego (powyżej dopuszczalnej wartości 0,2 mgAl/l).

Znacznie lepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Można je uszeregować według skuteczności usuwania barwy następująco: PAX -18, PAX - 16 i najlepszy PAX - XL9. Nieco inaczej usuwane były zanieczyszczenia charakteryzowane za pomocą indeksu nadmanganianowego. Koagulanty PAX - 18 i PAX - 16 były porównywalne. Stosując koagulant PAX - XL 9 przy największej dawce wynoszącej 18 mgAl/l zmniejszenie barwy wynosiło 97,9%, a indeksu nadmanganianowego 89,3%.

Koagulant siarczan glinu w dawce 18 mgAl/l dawał porównywalne efekty co koagulant PAX - XL 9 w dawce 12 mgAl/l. Zastosowanie siarczan glinu w trzech największych dawkach skutkowało podwyższeniem zawartości glinu pozostałego w granicach 0,12 - 0,18 mgAl/l. W przypadku pozostałych koagulantów glinowych pozostałość glinu wahała się od ilości śladowych do 0,11 mgAl/l.

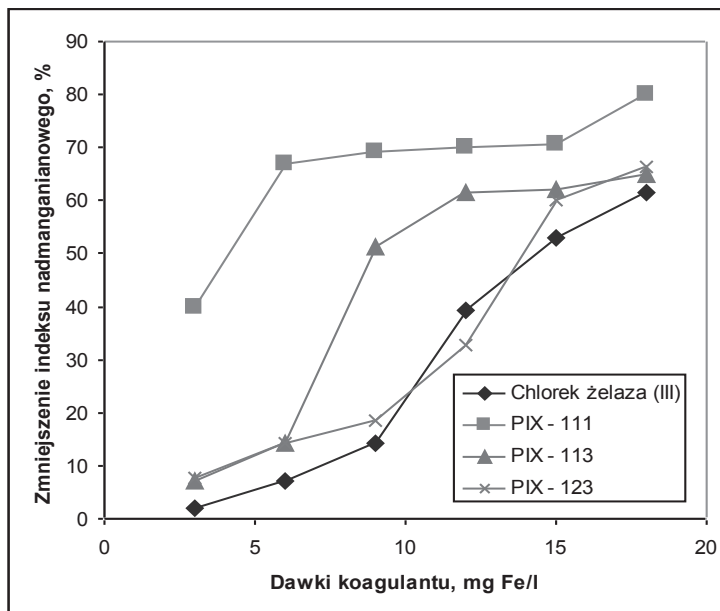
Optymalne dawki wszystkich testowanych koagulantów glinowych ustalono na 18 mgAl/l.

Uzyskane efekty osiągnięte po procesie koagulacji solami żelaza zobrazowano na rysunkach 3 i 4.



Rys 3. Zmniejszenie barwy po procesie koagulacji - koagulanty żelazowe

Fig 3. The colour change after coagulation process - iron coagulants

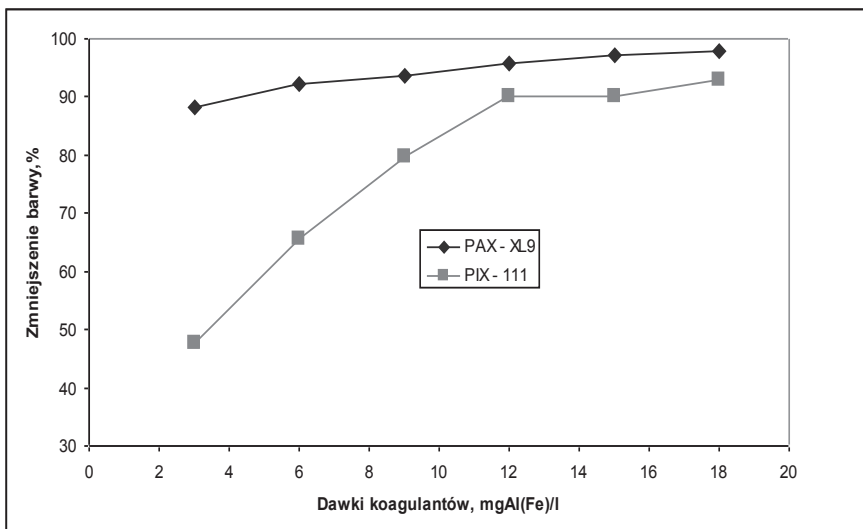


Rys 4. Zmniejszenie indeksu nadmanganianowego po procesie koagulacji - koagulanty żelazowe
 Fig 4. The decrease of oxidability after coagulation process - iron coagulants

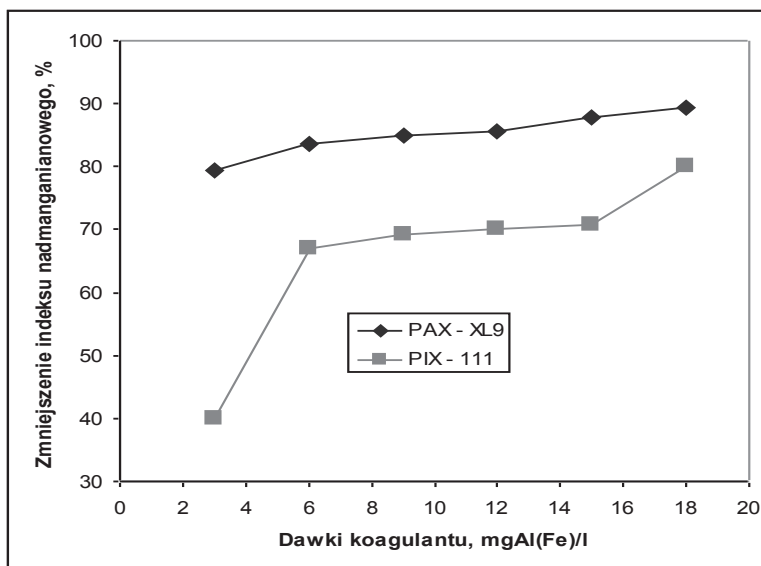
Stosując jako koagulant chlorek żelaza(III) nawet przy największej jego dawce wynoszącej 18 mg Fe/l nie uzyskano parametrów, które są wymagane dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Stosowanie większych dawek tego koagulantu, podobnie jak w przypadku siarczanu glinu skutkować będzie znacznym obniżeniem odczynu i zmniejszeniem zasadowości wody, która jest zużywana na zubożnienie powstającego podczas hydrolizy chlorku żelaza(III) kwasu solnego oraz zwiększeniem zawartości żelaza pozostałego (powyżej dopuszczalnej wartości 0,2 mgFe/l). Kłopoty z usuwaniem związków powodujących barwę to często ujawniająca się wada tego koagulantu. Podczas koagulacji chlorkiem żelaza (III) przy największej jego dawce wynoszącej 18 mgFe/l uzyskiwano zmniejszenie barwy wody o 78,3 %, a indeksu nadmanganianowego o 61,4%. Są to gorsze efekty niż przy zastosowaniu siarczanu glinu.

Znacznie lepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Można je uszeregować według skuteczności następująco: PIX-113, PIX-123 i najlepszy PIX-111. Koagulant PIX – 111 przy dawce 18 mgFe/l zmniejszał barwę w 93%, a indeks nadmanganianowy o 80%, a pozostała zawartość żelaza była śladowa (0,08 mgFe/l). Równie dobre efekty uzyskano dla tego koagulantu przy dawce 12 mgFe/l, co jest korzystne ze względów ekonomicznych i ilości powstających osadów pokoagulacyjnych.

Porównując pod względem skuteczności usuwania materii organicznej z wody najlepszy koagulant glinowy PAX – XL9 i żelazowy PIX – 111 stwierdza się, że koagulant glinowy jest lepszy od żelazowego w usuwaniu związków humusowych identyfikowanych za pomocą barwy oraz indeksu nadmanganianowego. Różnice w skuteczności koagulantu PAX – XL9 przy tych samych dawkach w stosunku do PIX – 111 wahają się w granicach 5 - 46 % dla barwy i 10 - 49,5% dla indeksu nadmanganianowego. Większe różnice występują przy niższych dawkach przedmiotowych koagulantów (rys. 5 i rys. 6).

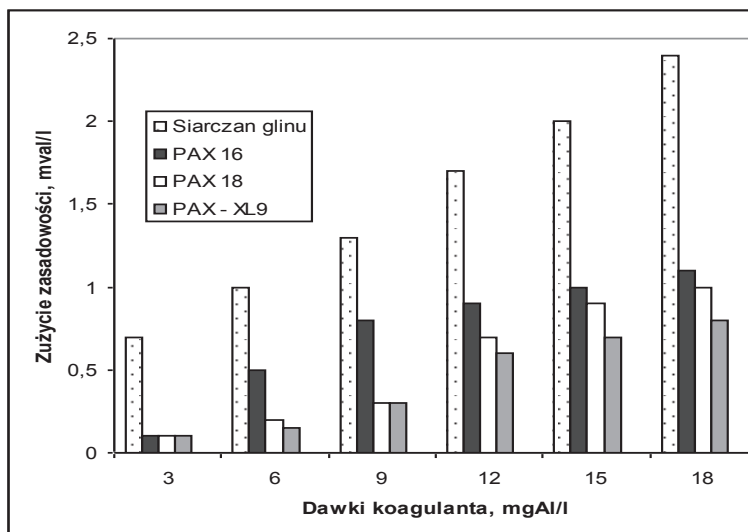


Rys 5. Porównanie skuteczności koagulantów PAX – XL9 i PIX – 111 – zmniejszenie barwy
Fig 5. Comparison of the effectiveness of the PAX – XL9 and PIX – 111 – the colour change



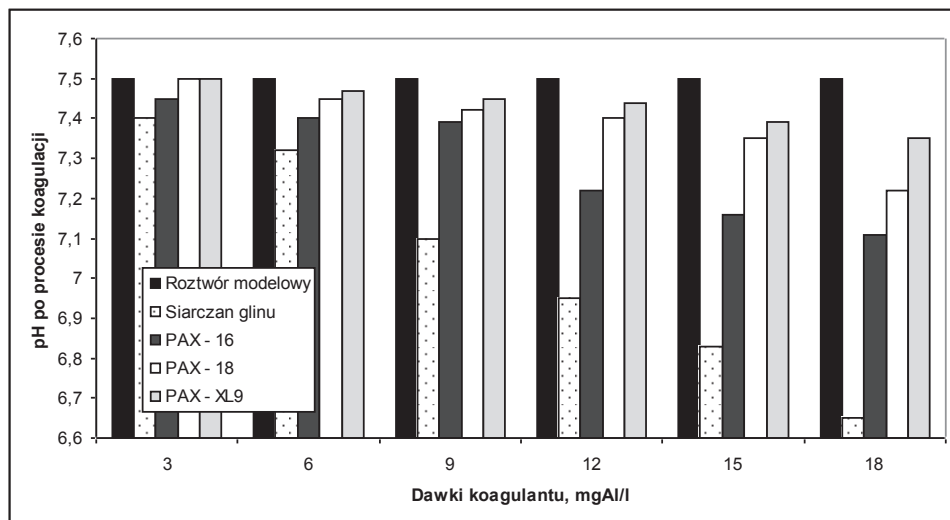
Rys 6. Porównanie skuteczności koagulantów PAX – XL9 i PIX – 111 – zmniejszenie indeksu nadmanganianowego
Fig 6. Comparison of the effectiveness of the PAX – XL9 and PIX – 111 decrease oxidability

Przeprowadzone badania wykazały, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane powodują mniejsze zużycie zasadowości wody oraz w mniejszym stopniu obniżają wartość pH. Tym samym w mniejszym stopniu intensyfikują korozyjność wody po procesie koagulacji. Zużycie zasadowości wody, które nastąpiło po zastosowaniu koagulantów glinowych przedstawia rysunek 7, a zmiany pH zobrazowano na rysunku 8.



Rys 7. Wpływ rodzaju i dawki koagulantów glinowych na średnie zużycie zasadowości ogólnej oczyszczanej wody

Fig 7. Effect of the type and dose aluminum coagulants on general alkalinity of the water treated

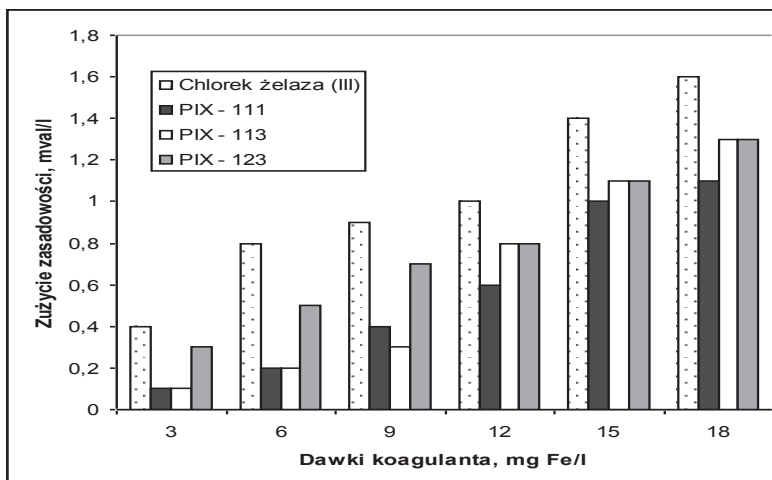


Rys 8. Wpływ rodzaju i dawki koagulantów glinowych na pH oczyszczanej wody

Fig 8. Effect of the type and dose aluminum coagulants on pH of the water treated

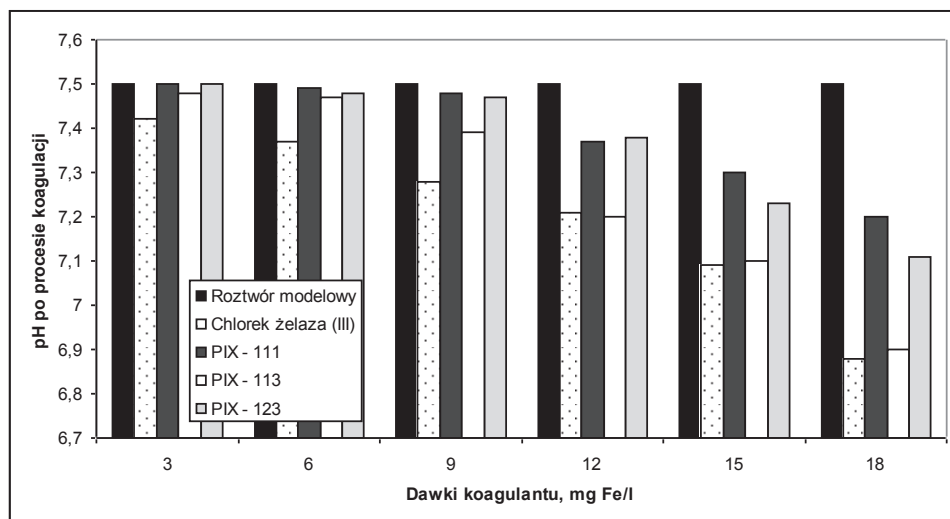
Zużycie zasadowości przy zastosowaniu koagulantów glinowych zależało od ich dawek; wraz ze wzrostem dawek zwiększało się w zależności od rodzaju koagulanta. Najmniejsze zużycie zasadowości wystąpiło przy zastosowaniu koagulantu PAX – XL9 i zmieniło się od 0,1 do 0,8 mval/l. Koagulant ten powodował również najmniejsze obniżenie pH. Na takie wyniki ma wpływ zasadowość tego koagulantu, która była najwyższa spośród koagulantów glinowych.

Zużycie zasadowości wody i obniżenie odczynu po zastosowaniu koagulantów żelazowych zobrazowano na rysunkach 9 i 10.



Rys 9. Wpływ rodzaju i dawki koagulantów żelazowych na średnie zużycie zasadowości ogólnej oczyszczanej wody

Fig 9. Effect of the type and dose iron coagulants on general alkalinity of the water treated



Rys 10. Wpływ rodzaju i dawki koagulantów żelazowych na pH oczyszczanej wody

Fig 10. Effect of the type and dose iron coagulants on pH of the water treated

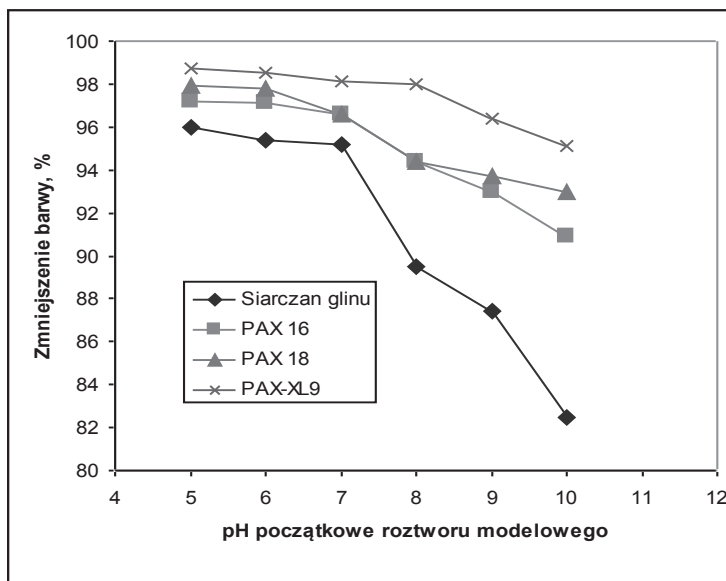
W grupie koagulantów żelazowych najlepszy z nich pod względem efektywności usuwania zanieczyszczeń PIX – 111 w najmniejszym stopniu zmniejszał zasadowość wody oraz powodował najmniejszą obniżkę pH.

Po analizie wyników badań można stwierdzić, że woda po oczyszczeniu koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi nie wykazywała właściwości korozyjnych. Dzięki ich zastosowaniu powstaje większa ilość polimerów o dużym dodatnim ładunku elektrycznym, niż ma to miejsce przy koagulantach tradycyjnych. Fakt ten odgrywa istotną rolę w destabilizacji ujemnych koloidów obecnych w oczyszczanym roztworze. Dzięki wstępnemu zhydrolizowaniu, polegającego na częściowej neutralizacji soli glinu lub żelaza zasadami w ściśle określonych warunkach, związki te charakteryzują się zwiększoną zasadowością. W konsekwencji koagulanty zhydrolizowane powodują mniejsze zużycie zasadowości wody oraz w mniejszym stopniu obniżają jej odczyn, a tym samym powodują mniejszą intensyfikację korozyjności wody po koagulacji.

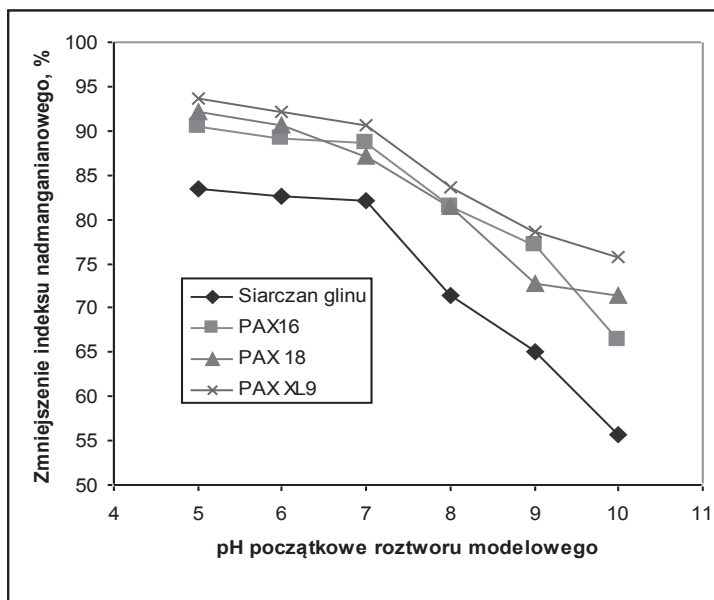
Wpływ odczynu roztworu modelowego na przebieg procesu koagulacji za pomocą optymalnych dawek koagulantów glinowych wynoszących 18 mgAl/l przedstawiono w tabeli 6 i zobrazowano na rysunkach 11 i 12.

Tabela 6. Wpływ pH roztworu modelowego na proces koagulacji - koagulanty glinowe
Table 6. The effect of pH model solutions on coagulation process – aluminium coagulants

Odczyn pH	Siarczan glinu		PAX - 16		PAX - 18		PAX – XL 9	
	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l
5,0	5,7	2,31	4,0	1,33	2,9	1,10	1,9	0,90
6,0	6,5	2,44	4,2	1,53	3,2	1,30	2,1	1,10
7,0	6,8	2,51	4,9	1,60	4,8	1,80	2,7	1,30
8,0	15	4,0	8,0	2,60	8,0	2,60	2,9	2,30
9,0	18	4,9	10,0	3,20	9,0	3,80	5,10	3,00
10,0	25	6,2	13,0	4,7	10,0	4,00	7,00	3,40



Rys 11. Wpływ pH roztworu modelowego na zmniejszenie barwy – koagulanty glinowe
Fig 11. The effect of pH model solutions on the colour change –aluminium coagulants



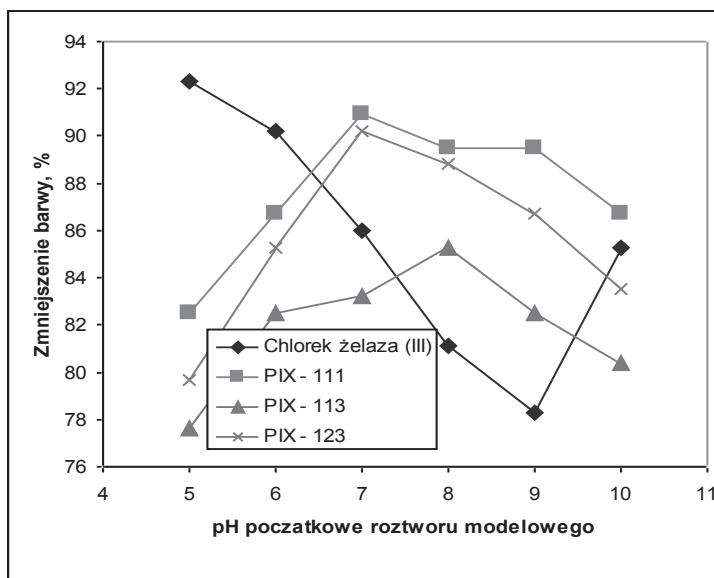
Rys 12. Wpływ pH roztworu modelowego na zmniejszenie indeksu nadmanganianowego – koagulanty glinowe
Fig 12. The effect of pH model solutions on decrease of oxidability – aluminium coagulants

Koagulacja za pomocą koagulantów glinowych była coraz mniej skuteczna wraz ze wzrostem pH roztworu modelowego. Wszystkie testowane koagulanty pod tym względem zachowywały się podobnie. Proces koagulacji przebiegał najlepiej przy pH w granicach od 5 do 7.

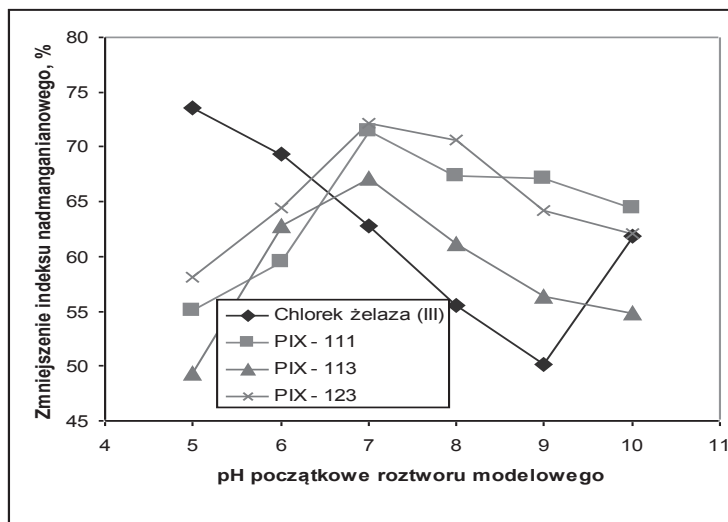
Wpływ odczynu pH roztworu modelowego na przebieg procesu koagulacji za pomocą optymalnych dawek koagulantów żelazowych wynoszących 18 mgFe/l przedstawiono w tabeli 7 i zobrazowano na rysunku 13 i 14.

Tabela 7. Wpływ pH roztworu modelowego na proces koagulacji - koagulanty żelazowe
Table 7. The effect of pH model solutions on coagulation process – iron coagulants

Odczyn pH	Chlorek żelaza(III)		PIX-111		PIX-113		PIX-123	
	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l	Barwa, Hazen	Indeks nadm., mgO ₂ /l
5,0	11,0	3,70	25,0	6,28	32,0	7,10	29,0	5,87
6,0	14,0	4,30	19,0	5,67	25,0	5,20	21,0	4,98
7,0	20,0	5,20	13,0	4,00	24,0	4,60	14,0	3,90
8,0	27,0	6,23	15,0	4,56	21,0	5,43	16,0	4,12
9,0	31,0	6,99	15,0	4,61	25,0	6,12	19,0	5,01
10,0	21,0	5,33	19,0	4,98	28,0	6,32	21,0	5,30



Rys 13. Wpływ pH roztworu modelowego na zmniejszenie barwy – koagulanty żelazowe
Fig 13. The effect of pH model solutions on the colour change – iron coagulants



Rys 14. Wpływ pH roztworu modelowego na zmniejszenie indeksu nadmanganianowego – koagulanty glinowe

Fig 14. The effect of pH model solutions on decrease of oxidability – iron coagulants

Odczyn oczyszczanych roztworów modelowych wpływał znacząco na efektywność procesu koagulacji przy zastosowaniu tradycyjnego koagulantu jakim jest chlorek żelaza(III). Koagulacja przebiegała najskuteczniej przy odczynie w granicach od 5,0 do 6,0. Zmniejszenie barwy i utlenialności wynosiło odpowiednio 92,7 – 90,7 % i 76,9 – 73,1. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi [14]. W kwasowym odczynie pH związki humusowe powodujące barwę występują w formie koloidalnej i łatwiej ulegają koagulacji. Przy odczynie alkalicznym mechanizm usuwania SH oparty jest w głównej mierze na sorpcji tych zanieczyszczeń na wytworzonych kłaczkach wodorotlenku glinu lub żelaza. W zakresie odczynu pH 7-9 skuteczność usuwania SH sukcesywnie zmniejszała się, by wzrosnąć przy odczynie pH=10. W środowisku silnie alkalicznym SH są usuwane z wody dzięki współstrącaniu z węglanem wapnia, wodorotlenkiem magnezu i innymi wodorotlenkami. Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami badań prowadzonych w procesie koagulacji substancji humusowych wyizolowanych z osadów dennych [23].

Odmierna zależność skuteczności procesu koagulacji od pH oczyszczanych roztworów wystąpiła przy zastosowaniu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Najlepsze rezultaty notowano przy odczynie w granicach 7 – 8. Zarówno przy niższych jak i wyższych odczynach skuteczność koagulacji była gorsza.

Na prowadzony w warunkach laboratoryjnych proces korzystnie wpływała temperatura (ok. 15°C). W praktyce należy liczyć się z gorszymi rezultatami, co potwierdzają doniesienia literaturowe [3, 14]. Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych jest korzystne ze względów ekonomicznych (mniejsze dawki) oraz ilości osadów pokoagulacyjnych.

4. Wnioski

4.1. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane typu PAX okazały się skuteczniejszymi niż tradycyjny koagulant jakim jest siarczan glinu. Najlepsze efekty uzyskano stosując wyso-kozasadowy koagulant PAX – XL 9.

4.1. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane typu PIX okazały się również skuteczniejszymi niż tradycyjny koagulant jakim jest chlorek żelaza(III). Najlepsze efekty uzyskano stosując PIX-111.

4.2. Koagulant PAX – XL9 okazał się skuteczniejszy od koagulantu PIX – 111, jego przewaga była zależna od dawki; dla najmniejszych dawek sięgała nawet 50%.

4.2. Odczyn pH roztworów modelowych miał znaczący wpływ na skuteczność usuwania substancji humusowych. W przypadku koagulantów glinowych efektywność procesu malała wraz ze wzrostem pH. Proces koagulacji z zastosowaniem chlorku żelaza(III) przebiegał najskuteczniej w zakresie odczynu pH w granicach od 5 do 6. W przedziale odczynu pH od 7 do 9 skuteczność usuwania SH sukcesywnie zmniejszała się, by nieco wzrosnąć przy odczynie pH = 10. Mniejszą zależność od odczynu pH zanotowano dla koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Najlepsze rezultaty osiągnięto przy odczynie pH w przedziale od 7 do 8.

4.3. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane wymagają mniejszych dawek, co skutkuje mniejszą ilością osadów pokoagulacyjnych, są mniej wrażliwe na zmiany pH i niską temperaturę wody, a ich zastosowanie sprawia, że stężenie pozostałego gliny czy żelaza w wodzie po procesie koagulacji jest niższe.

4.4. Woda po procesie koagulacji za pomocą koagulantów wstępnie zhydrolizowanych nie wykazuje właściwości agresywnych i korozyjnych ponieważ koagulanty te powodują znacznie mniejsze zużycie zasadowości oraz mniejszą obniżkę pH niż koagulanty tradycyjne.

Bibliografia

- 1) Adamski, W. Modelowanie systemów oczyszczania wód. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2002
- 2) Duan, J., Gregory, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, Vol. 100 – 102, 475 – 502
- 3) Duan, J., Wang, J., Graham, N., Wilson, F. Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions. *Desalination*, 2002 a, 150, 1-14
- 4) Duan, J., Wilson, F., Graham, N., Tay, J. Adsorption of humic acid by powered activated carbon in saline water condition. *Desalination*, 2002 b, 151, 53-66
- 5) Dumat, C., Staunton, S. Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1999, 46, 187-200
- 6) Elfarissi, F., Pefferkorn, E. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 168, 1-12
- 7) Grochulska-Segal, E.M., Kowal, A.L., Sozański, M.M. Modelowanie i optymalizacja wybranych procesów w systemach technologii uzdatniania wody. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1985
- 8) Kaleta, J. Związki humusowe w środowisku wodnym. *Rzeszów, Z.N. PRz.*, 2004, 38, 39-53
- 9) Kaleta J., Elektorowicz M., Removal of humic substances from aqueous solutions by the coagulation process. *Environmental Technology*, 2009, 30 (2), 119-127
- 10) Kam, S.K., Gregory, J. The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes. *Wat. Res.* 2001, 35(15), 3557-3566
- 11) Kłós, M., Gumińska, J.. Wpływ zmiany rodzaju koagulantu na parametry procesu koagulacji. *Ochrona Środowiska*, 2007, Rok 29, Nr 4, 73-76
- 12) Krupińska, I. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane. *Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska*, 2011, Nr 141 (21), 126 – 136
- 13) Lu, X., Chen, Z., Yang, X.. Spectroscopic study of aluminium speciation in removing humic substances by Al coagulation. *Wat. Res.* 1999, 33(15), 3271-3280
- 14) Melia, C., Becker, W., Au, K. Removal of humic substances by coagulation. *Wat. Sci. Tech.* 1999, 40(9), 47-54
- 15) Murphy, E.M., Zachara, J.M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* 1995, 67, 103-124
- 16) Nowacka, A., Włodarczyk – Makuła, M. Wpływ wybranych koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych na poprawę jakości uzdatnionej wody. *Rocznik Ochrony Środowiska*, 2014, T.16, 336-350
- 17) Odegaard, H., Eikebrokk, B., Storhaug, R. Processes for the removal of humic substances from water – an overview based on Norwegian experiences. *Wat. Sci. Tech.* 1999, 40(9), 37-46
- 18) Pandey, A.K., Pandey, S.D., Misra, V., Viswanathan, P.N. Role of free radicals in the binding of organochlorine pesticides and heavy metals with humic acid. *The Science of the Total Environment*, 1999, 231, 125-133
- 19) Perchuć, M. Żelazo i kwasy humusowe w barwnych wodach podziemnych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2003, 11, 394-397

- 20) Smeck, N.E., Novak, J.M. Weathering of soil clays with dilute sulfuric acid as influenced by sorbed humic substances. *Geoderma*, 1994, 63, 63-76.
- 21) Świdarska-Bróż, M.. Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1993
- 22) Świdarska-Bróż, M. Przydatność koagulacji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń i ich prekursorów. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, Poznań, 1996, 319-332
- 23) Świdarska, R., Anielak, A.M. The significance of electrokinetic potential in the adsorption process of humic substances. *Annual Set The Environment Protection*, Koszalin, 2004, 6, 32-49
- 24) Tzoupanos, N.D., Zouboulis, A.I. Preparation, characterization and application of novel composite coagulants for surface water treatment. *Water Res.* 2011, 45, 3614 – 3626
- 25) Wahlroos, G. The realization of activated-carbon filtration in a water purification process for highly humic water by prior twostage iron III salt coagulation. *Aqua*, 1991, 40(4), 211-222
- 26) Zimoch, I., Kotlarczyk, B., Sołtysik, A. Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydroli-zowanych do intensyfikacji oczyszczania wody w wodociągu Czaniec. *Ochrona Śro-dowiska*, 2007, 29, Nr 3, 45-49
- 27) Zouboulis, A.I., Jun, W., Katsoyiannis, I.A. Removal of humic acids by flotation. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, 231, 181-193