

Jolanta GUMIŃSKA, Marcin KŁOS,

INSTYTUT INŻYNIERII WODY I ŚCIEKÓW
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI KOAGULANTÓW WSTĘPNIE ZHYDROLIZOWANYCH

ANALYSIS OF PRE-HYDROLYZED COAGULANTS PROPERTIES

Despite large capacity to neutralize contaminants, much greater than hydrolyzing coagulants, high-polymerized polyaluminium chlorides (PACls) are not always advantageous when raw water contents low concentration of mineral particles which can act as nuclei in flocculation. This is due to the fact that produced flocs are much smaller than flocs generated by aluminium sulphate, influencing on their separation in sedimentation or flotation processes.

The article presents the methods used to determine Al speciation in coagulants. The results of laboratory tests on the characteristics of pre-hydrolyzed coagulants in terms of their ability to neutralize contaminants charge in water are also presented. The phenomenon of PACls ageing and the impact of this process on the effectiveness of coagulation conducted according to a mechanism of charge neutralization was analyzed, as well.

1. Wprowadzenie

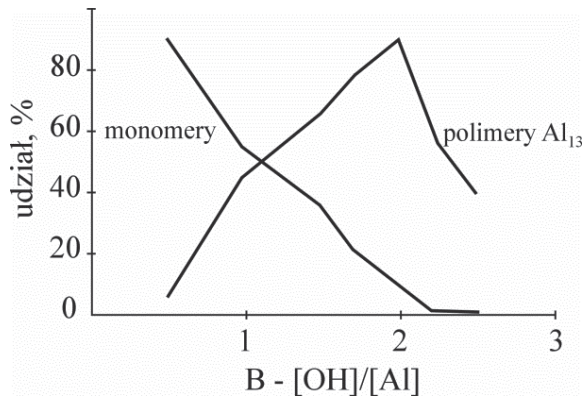
Najczęściej stosowaną grupą koagulantów wstępnie zhydrolizowanych są chlorki poliglinu. Poszczególne odmiany chlorków poliglinu różnią się zasadowością (nisko-, średnio- i wysokozasadowe), zawartością glinu, zawartością jonów chlorkowych, obecnością lub brakiem modyfikantów (modyfikanty kationowe, modyfikanty anionowe), tzw. modułem masowym, czyli stosunkiem zawartości glinu do chlorków, oraz stopniem polimeryzacji związku, tzn. strukturą budowy cząsteczek, typami ich łączy oraz wynikającym z tego rozkładem powierzchniowym ładunku. Chlorki poliglinu to grupa reagentów, których podstawową właściwością jest obecność wstępnie zhydrolizowanych produktów hydrolizy soli glinowych.

Kontrolowana wstępna hydroliza soli glinu zachodząca podczas produkcji chlorków poliglinu powoduje, że zawierają one znaczne ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy, w tym polimer Al_{13} ($[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$). Produkty wstępnej hydrolizy są stabilne, co umożliwia neutralizację ładunku ujemnie naładowanych cząstek zanieczyszczeń obecnych w uzdatnianej wodzie, zanim glin ulegnie strąceniu do wodorotlenku glinu. Wstępnie zhydrolizowane zasadowe reagenty bazujące na spolimeryzowanych formach glinu charakteryzuje zazwyczaj wyższa efektywność w porównaniu z koagulantami hydrolizującymi, np. siarczanem glinu. Szczególnie dobrze sprawdzają się one w niskich temperaturach oraz przy zmiennym odczynie oczyszczanej wody. W takich warunkach zastosowanie koagulantów hydrolizujących często jest nieskuteczne. Ze względu na swoją charakterystykę wysokopolimeryzowane koagulanty nie zmniejszają chemicznej stabilności wody. Jest to bardzo ważna cecha tych reagentów, która wpływa na efektywność procesu uzdatniania i jest głównym kryterium komercjalizacji tej grupy koagulantów [2, 6, 9].

Generalnie przyjmuje się, iż im wyższa jest zasadowość koagulantu, tym wyższy jest jego stopień polimeryzacji, czyli wyższy jest udział tridekamerów glinu. Nie należy jednak utożsamiać stopnia polimeryzacji z zasadowością koagulantu, gdyż udział form Al_{13} rzeczywiście rośnie wraz ze wzrostem zasadowości koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, lecz tylko w określonym zakresie. Maksymalny udział Al_{13} oznaczany jest dla zasadowości ok. 70% (niektóre źródła podają 80%), co odpowiada wartości $B = 2,1$ (Rys. 1). Dalszy wzrost zasadowości reagenta powoduje obniżanie udziału tych form, czyli mniejszą skuteczność koagulacji prowadzonej w oparciu o mechanizm neutralizacji ładunku [1, 6, 8 - 16].

Chlorki poliglinu, jako produkty handlowe, charakteryzują się zasadowością w zakresie 15÷90%. Zazwyczaj przyjmuje się, że koagulanty o tej samej zasadowości charakteryzują się takim samym udziałem form Al_{13} . W praktyce jednoznaczne ustalenie zależności pomiędzy zasadowością koagulantów spolimeryzowanych a udziałem tridekamerów Al_{13} jest możliwe tylko dla grupy koagulantów produkowanych wg jednej, ściśle określonej technologii. Charakterystyka koagulantów wstępnie zhydrolizowanych powinna więc uwzględniać nie tylko zasadowość koagulantu, lecz przede wszystkim specjację glinu, która wpływa na mechanizmy procesu koagulacji, a w rezultacie na skuteczność uzdatniania. Pozwala to na prawidłowy wybór koagulantu, gdy weźmie się pod uwagę przyjęte kryterium optymalizacyjne procesu koagulacji, gdyż nie zawsze zastosowanie koagulantu o najwyższym stopniu polimeryzacji zapewnia uzyskanie oczekiwanych efektów uzdatniania [4].

W artykule przedstawiono metody analizy specjacyjnej chlorków poliglinu. Ponadto zaprezentowano wyniki badań laboratoryjnych nad charakterystyką koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w aspekcie ich zdolności do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń wody. Przeanalizowano również zjawisko starzenia się tej grupy reagentów i wpływ tego procesu na skuteczność procesu koagulacji prowadzonej zgodnie z mechanizmem neutralizacji ładunku.



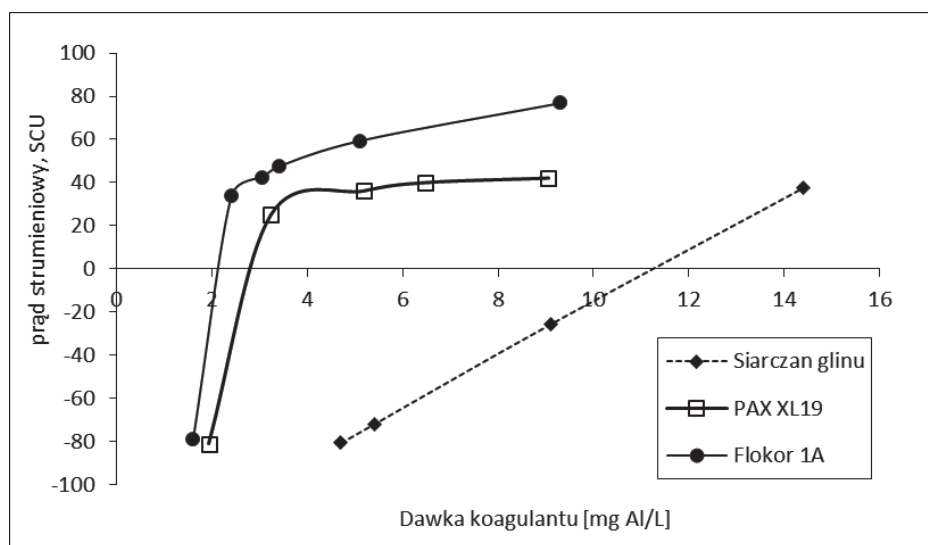
Rys. 1 Zależność pomiędzy stopniem neutralizacji a specjacją glinu w roztworze PACl [1, 6, 9]
Pic 1. The aluminium speciation in the solution of PACl in relation to the degree of neutralization [1, 6, 9]

2. Wpływ rodzaju koagulantu na dawkę wymaganą do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń

Odmienne własności reagentów zawierających produkty wstępnej hydrolizy w porównaniu z koagulantami hydrolizującymi pozwalają w określonych przypadkach na obniżenie wymaganych dawek reagenta. Na rysunku 2 przedstawiono wpływ rodzaju koagulantu na zdolność do neutralizacji ładunku elektrokinetycznego zanieczyszczeń obecnych w wodzie dla dwóch koagulantów wstępnie zhydrolizowanych: PAX XL19 oraz Flokor 1A w porównaniu z siarczanem glinu, jako najpowszechniej stosowanym koagulantem hydrolizującym. Badania prowadzono na preparowanej wodzie barwnej przy zastosowaniu analizatora prądu strumieniowego jako elementu kontroli zmiany wartości potencjału. Analizator prądu strumieniowego jest przeznaczony do ciągłej analizy stanu elektrokinetycznego cząstek zawieszonych w wodzie, która daje możliwość monitorowania, pomiaru i/lub kontroli procesu koagulacji. Jest to jedyny przyrząd, który w sposób bezpośredni mierzy wpływ dodawania koagulantu na zmianę ładunku powierzchniowego [7].

Przedstawione wyniki pokazują, że zdolność neutralizacji potencjału elektrokinetycznego zanieczyszczeń koloidalnych jest od 5 do 7 razy większa dla koagulantów wstępnie zhydrolizowanych niż dla siarczanu glinu. Dla koagulantów spolimeryzowanych dawka wymagana dla neutralizacji potencjału elektrokinetycznego do poziomu ok. $+30 \div +40$ SCU, pozwalającego na właściwy przebieg koagulacji, kształtuje się w zakresie od 2,1 do 2,7 mg Al/L, podczas gdy potrzebna dla siarczanu glinu jest znacząco wyższa i wynosi ok. $14 \div 16$ mg Al/L.

Doświadczenia eksploatacyjne z wielu stacji uzdatniania pokazują jednak, że różnica w wielkości dawek różnych typów koagulantów w praktyce jest znacznie mniejsza. Wynika to z odmiennych własności zawiesin pokoagulacyjnych powstających podczas koagulacji reagentami wstępnie zhydrolizowanymi oraz stosowanego sposobu jej separacji. W przypadku zastosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w dawce wymaganej dla neutralizacji ładunku powierzchniowego zanieczyszczeń, powstające kłaczkę osiągają znacznie mniejsze rozmiary niż w przypadku dozowania siarczanu glinu [8]. W efekcie trudniej jest je usunąć w procesie sedymentacji przy typowych wartościach obciążenia hydraulicznego osadników pokoagulacyjnych. Bardzo często w celu przeciwdziałania takiemu zjawisku operatorzy układów uzdatniania wód stosują wyższe dawki koagulantów niż wymagane dla neutralizacji ładunku zanieczyszczeń, a wymagany dla efektywnej flokulacji poziom potencjału elektrokinetycznego osiągany jest przy pomocy dodatku polielektrolitów jako reagentów wspomagających flokulację.



Rys. 2 Wpływ wieku koagulantu na zdolność koagulantu do neutralizacji ładunku [7]
 Pic 2. Effect of coagulant age on its ability to charge neutralisation [7]

Powyższe problemy swoją genezę mają już na samym początku procesu projektowego, a mianowicie na etapie doboru rodzaju koagulantu i zakresu wymaganych dawek. Stosowane procedury określania zakresu dawek skutecznych oraz dawki optymalnej koagulantu oparte na tzw. testach zlewkowych jako kryterium ich wyboru wykorzystują stopień usunięcia podstawowych zanieczyszczeń: mętności, barwy oraz związków organicznych mierzonych jako utlenialność bądź ogólny węgiel organiczny (OWO). Testy te stosunkowo dobrze, jak na warunki laboratoryjne, odwzorowują rzeczywiste procesy jednostkowe stosowane w układach koagulacji wody. Przyjęte procedury tych testów, bazujące na sedymentacji jako jedynym sposobie separacji zawiesiny pokoagulacyjnej powodują, że dawki uznane za optymalne są znacznie wyższe od dawek wymaganych dla neutralizacji ładunku powierzchniowego zanieczyszczeń koloidalnych z powodów opisanych powyżej.

W efekcie, pomimo tego, że zmiana potencjału elektrokinetycznego w przypadku przedozowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego nie powoduje tak gwałtownego pogorszenia jakości wody jak w przypadku np. siarczanu glinu, sytuacja jest niekorzystna zarówno z uwagi na problemy technologiczne, które może generować (skracanie cykli filtracyjnych filtrów pospiesznych), jak i niepotrzebnie zwiększa koszty prowadzenia procesu [7]. W celu wyeliminowania tych niekorzystnych zjawisk i zwiększenia efektów pracy osadników, łącznie z koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi stosuje się powszechnie polielektrolity. Prawie w każdym przypadku, wyniki testów zlewkowych wskazują, że najlepsze wyniki uzyskuje się podczas stosowania jako flokulantów polielektrolitów anionowych. Wynika to z tego, że oprócz zdolności do obciążania powstających kłaczków oraz ich aglomeracji, mają także zdolność do neutralizacji ładunku powierzchniowego pochodzącego z nadmiaru koagulantu. Poprawia to znacznie efekty sedimentacji, pozwalając jednocześnie na uzyskanie wysokiego stopnia usunięcia barwy oraz rozpuszczonych związków organicznych. Dane zebrane z kilku stacji uzdatniania pokazują, że wprowadzenie do procesu koagulacji koagulantów wstępnie zhydrolizowanych o wysokim stopniu spolimeryzowania pozwala na obniżenie wymaganej dawki koagulantu od 30% do ok. 70% w porównaniu z koagulantami hydrolizującymi lub niskozasadowymi. Dokładna wartość stopnia redukcji dawki uzależniona jest przede wszystkim od jakości wody surowej (i z reguły jest tym większa im mniejsza jest w uzdatnianej wodzie zawartość rozpuszczonych związków organicznych w postaci związków humusowych) oraz od charakterystyki koagulantu, który był używany pierwotnie.

Znacznie lepszym sposobem przeciwdziałania temu zjawiskowi jest zastosowanie dwusekcyjnych komór flokulacji ze zróżnicowanymi prędkościami obrotów mieszadeł. Próby prowadzone podczas rozruchu technologicznego układu koagulacji na jednej ze stacji uzdatniania wody wykazały, że ustalenie znacznie wyższych prędkości obrotowych w I części komór wolnego mieszania niż w II pozwoliło na znaczne zwiększenie wielkości kłaczków opuszczających komorę flokulacji.

Obserwacje zebrane na tych stacjach uzdatniania pokazują, że bardzo istotnym elementem w zwiększaniu efektywności pracy koagulantów wstępnie zhydrolizowanych jest stała kontrola dawki optymalnej koagulantu w zależności od zmiany jakości ujmowanej wody. O ile w przypadku koagulantów hydrolizujących zarówno zbyt mała jak i zbyt duża dawka praktycznie natychmiast znajduje odzwierciedlenie w jakości produkowanej wody, to przy stosowaniu reagentów wstępnie zhydrolizowanych przedozowanie koagulantu w pewnym zakresie nie powoduje pogorszenia jakości wody uzdatnionej. Wynika to z nieliniowej zależności pomiędzy zmianą potencjału elektrokinetycznego wody a dawką reagenta w zakresie powyżej punktu elektrokinetycznego. W praktyce oznacza to, że operator systemu koagulacji objętościowej nie jest w stanie jednoznacznie ocenić, czy skuteczna dawka koagulantu jest dawką optymalną. Dlatego też, w przypadku stosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych bardzo dobrze sprawdza się układ kontroli i sterowania dawką oparty na analizatorze prądu strumieniowego. Jednak, aby SCA pozwalał na optymalizację zużycia koagulantu, bardzo ważne jest, aby etap kalibracji i rozruchu urządzenia prowadzić w oparciu o wyniki odpowiednio zaprogramowanych badań, w których testy zlewkowe powinny być zweryfikowane w technicznym układzie uzdatniania.

Przykładem takiego rozwiązania może być stacja uzdatniania wody w Łukanowicach, gdzie zastosowanie SCA pozwoliło na obniżenie dawki o około 25% w porównaniu z systemem doboru dawki opartym na zależności ilości dozowanego koagulantu od zmiany mętności wody surowej.

O zdolności koagulantu do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń obecnych w wodzie decyduje ładunek powierzchniowy produktów hydrolizy koagulantu. Wynika stąd, że pożądanym jest jak największy udział wysokopolimeryzowanych form Al_{13} . Skuteczną i tanią metodą określenia specjacji glinu jest ferronometria [monografia]. Ferronometria pozwala na określenie różnych form glinu na podstawie różnic w kinetyce ich reakcji z ferronem (kwas 8-hydroksy-7-jodochinolino-5-sulfonowy). Przy $pH = 5,0 \pm 0,2$ pH podczas reakcji hydrokompleksów glinu z ferronem powstają barwne kompleksy o uproszczonym wzorze strukturalnym $Al(ferron)_3$. Charakteryzują się one maksimum absorpcji przy długości fali 370 nm [17].

W standardowej ferronometrii przyjmuje się, że formy glinu, które reagują z ferronem, praktycznie natychmiast (0 - 1 min) to monomery glinu (Ala). Polimerowe formy glinu, szybko reagujące z ferronem (1 - 120 min), są oznaczane jako Alb. Pozostała część glinu jest oznaczana jako Alc. Przyjmuje się, że ta ostatnia frakcja nie reaguje z ferronem i glin występuje wówczas w postaci strąconej lub ma charakter koloidalny. Jednak fakt, że formy glinu są oznaczane na podstawie arbitralnie przyjętych przedziałów czasowych, powoduje, że uzyskiwane wyniki są w pewnym sensie przypadkowe, gdyż nie ma pewności, że tylko monomery przereagują z ferronem dokładnie w czasie 1 min, natomiast polimery do 2 h [18].

Zmodyfikowana metoda identyfikacji form glinu opiera się na analizie wartości stałych szybkości reakcji glinu z ferronem [4, 7, 21]. Uzyskiwane są w ten sposób informacje o wszystkich fazach tej reakcji. Jednym z podstawowych założeń tej metody jest to, że monomerowe formy glinu reagują z ferronem natychmiast (w modelu przyjęto, że w czasie $t = 0$). Później udział w reakcjach z ferronem biorą udział tylko formy polimerowe i to one są odpowiedzialne za wzrost absorpcji. Ponieważ reakcje między poszczególnymi formami glinu a ferronem są reakcjami I rzędu, kinetykę tych reakcji można przedstawić w postaci funkcji wykładniczej:

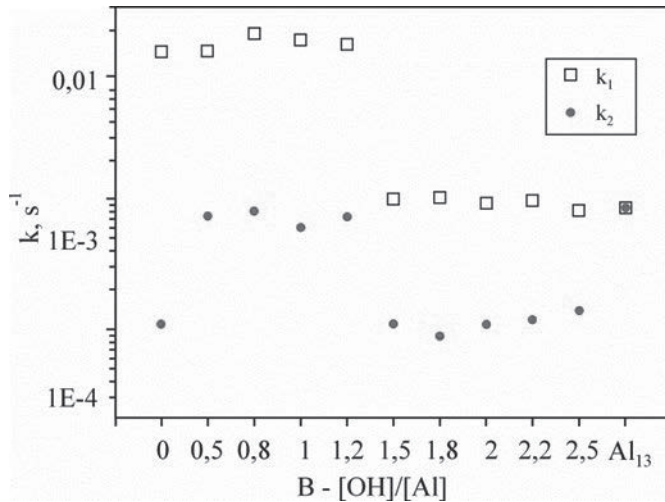
$$A_t = A_0 + \sum_x (A_x - c)(1 - \exp(-k_x t)) \quad (1)$$

gdzie, A_t i A_0 są wartościami absorpcji mierzonej odpowiednio w dowolnym momencie i w czasie zerowym. A_0 jest absorpcją wynikającą z natychmiastowej reakcji pomiędzy monomerami glinu a ferronem. A_x ($x = 1, 2$) odnosi się do absorpcji mierzonej w czasie, kiedy reagują formy polikationowe. Stałe szybkości reakcji k wynikają z reakcji ferronu z polimerowymi formami glinu, natomiast c to stała zależna od metodyki prowadzenia testów. W praktyce zachodzące reakcje pomiędzy ferronem i glinem są opisywane za pomocą dwóch wartości stałych szybkości reakcji k_1 i k_2 . Uproszczona forma równania przyjmuje wówczas postać:

$$A_t = A_0 + A_1(1 - \exp(-k_1t)) + A_2(1 - \exp(-k_2t)) \quad (2)$$

Pierwszy składnik sumy A_0 dotyczy reakcji form monomerowych z ferronem, a drugi i trzeci składnik reprezentują przemiany form polimerowych. Przyjęto, że formy glinu szybko reagujące z ferronem (stała szybkości reakcji k_1) to formy o małej polimeryzacji, natomiast formy wolniej reagujące z ferronem (stała szybkości reakcji k_2) to formy o większym stopniu polimeryzacji.

Ye et al. (2009) doświadczalnie wyznaczyli wartości stałych, które wskazują na obecność ściśle określonych form glinu. Wytypowali trzy wartości stałych szybkości reakcji: ok. 0,01 s⁻¹ (k_1), 0,001 s⁻¹ (k_2), 0,0001 s⁻¹ (k_3), które są odpowiedzialne za występowanie hydrokompleksów glinu odpowiednio: szybko reagujących (rapid species - oligomery), wolniej reagujących (moderate species - Al_{13}) oraz powoli reagujących z ferronem (slow species - formy o większej polimeryzacji lub formy strącone glinu). Na rysunku 3 przedstawiono wartości stałych wyznaczone doświadczalnie dla preparowanych koagulantów o różnej zasadowości. Ze względu na to, że wszystkie testowane koagulanty były przygotowywane wg tej samej ściśle określonej procedury, można przyjmując zasadowość koagulantu jako wskaźnik polimeryzacji koagulantu.

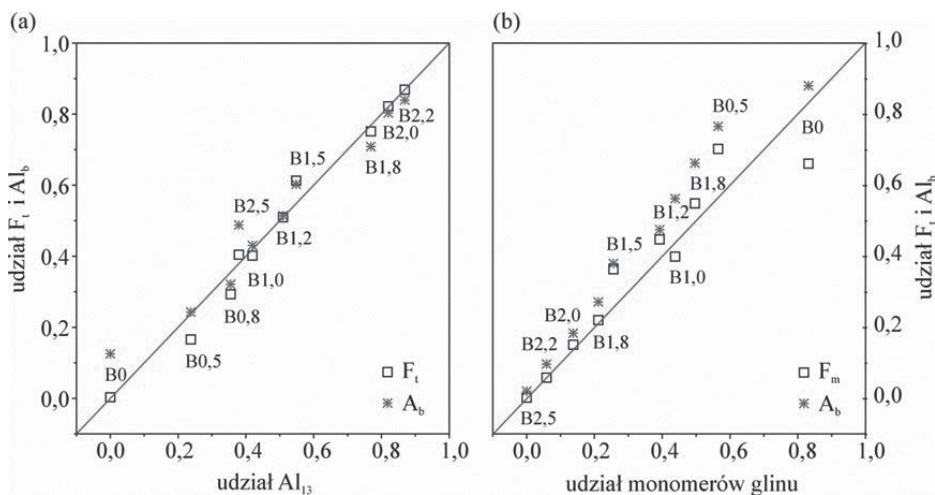


Rys. 3 Wartości stałych szybkości reakcji wyznaczone na podstawie analizy ferronometrycznej dla różnych wartości stopnia neutralizacji koagulantu [18, 6]

Pic 3. Plot of fitting k values derived from k -value-based ferron assay in relation to the degree of neutralization [18, 6]

Z analizy rysunku 3 wynika, że formy szybko reagujące z ferronem ($k \approx 0,01 \text{ s}^{-1}$) zawierają chlorki poliglinu w zakresie wartości B od 0 do 1,2. Formy Al_{13} zaczynają się pojawiać przy wartości $B = 0,5$. Gdy $B \geq 1,5$, formy szybko reagujące z ferronem (oligomery) są zastępowane przez formy wolniej reagujące ($k \approx 0,001 \text{ s}^{-1}$). Może budzić zastrzeżenie, że formy te również zostały stwierdzone przy $B = 0$. Ten fakt jest tłumaczony zjawiskiem samoistnej hydrolizy. W roztworze zawierającym jedynie tridekamery glinu wartości k_1 i k_2 pokrywają się.

Dla potwierdzenia prawidłowości uzyskiwanych wyników na podstawie stałych szybkości reakcji przeprowadzono równoległe pomiary z zastosowaniem NMR, która dokładnie identyfikuje formy glinu w koagulancie. Na rysunku 4 przedstawiono zależności pomiędzy zawartością Al_{13} i monomerów glinu oznaczonych metodą NMR a wynikami uzyskanymi podczas standardowej i zmodyfikowanej ferronometrii. Tridekamery oraz monomery glinu określone wg zmodyfikowanej metodyki są oznaczone odpowiednio jako F_t oraz F_m .

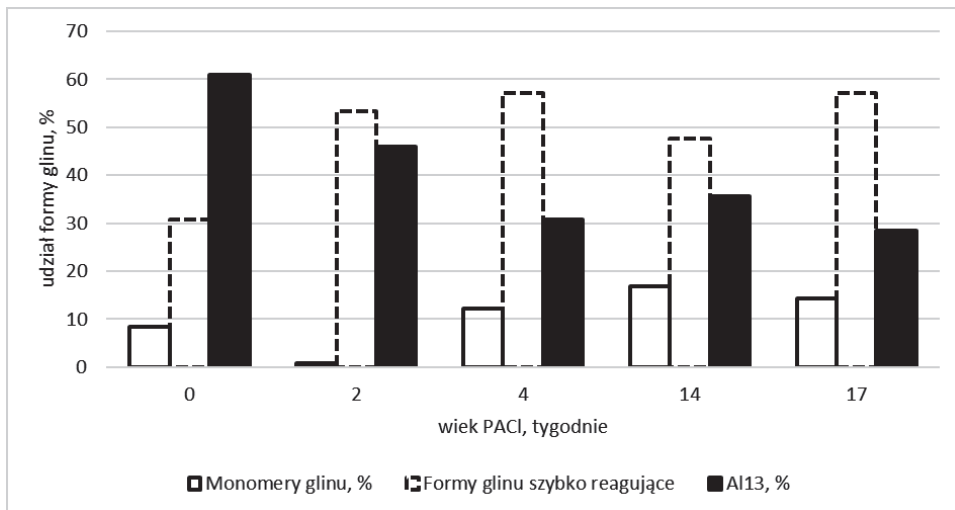


Rys. 4 Porównanie wyników analizy specjacyjnej glinu uzyskanych na podstawie ferronometrii standardowej, zmodyfikowanej oraz Al NMR w zależności od stopnia neutralizacji (B); (a) udział form Al reagujących z ferronem ze średnią szybkością (polimery): Alb , F_t i Al_{13} , oznaczone odpowiednio standardową metodyką, zmodyfikowaną i ^{27}Al NMR; (b) udział form monomerycznych Al : Ala , F_m i monomery glinu oznaczone odpowiednio standardową metodyką, zmodyfikowaną i ^{27}Al NMR [19,6]

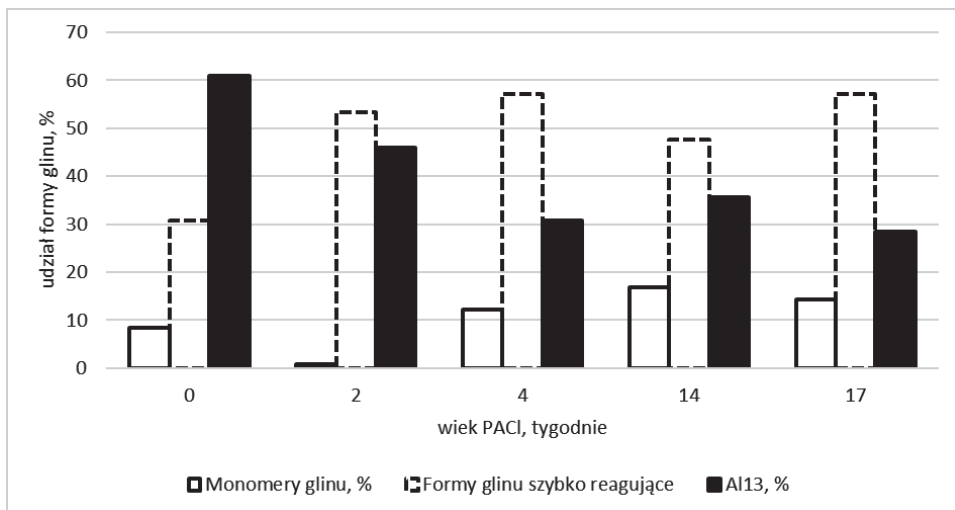
Pic. 4. Comparison of speciation results by three methods in relation to the degree of neutralization (B); (a) fraction of moderate reactive Al: Alb , F_t and Al_{13} , assayed by traditional, modified ferron method, and ^{27}Al NMR, respectively; (b) fraction of mono-meric Al: Ala , F_m and monomer, assayed by traditional, modified ferron method and ^{27}Al NMR, respectively [19,6]

Analiza rysunku 4 potwierdza, że w przeciwieństwie do standardowej ferronometrii, w której specyfikację glinu wykonuje się na podstawie ściśle zdefiniowanych przedziałów czasowych, metoda zmodyfikowana, oparta na wyznaczonych wartościach stałych szybkości reakcji, umożliwia bardziej precyzyjne określenie form glinu, szczególnie Al_{13} . W zakresie $B = 1,0 \div 2,2$ zawartość Al_{13} jest praktycznie identyczna dla wszystkich trzech metod, ponieważ próbki składały się głównie z tej formy glinu. Dla $B = 2,5$ [Alb] jest wyższe niż $[F_1]$ i $[Al_{13}]$, co wynika z obecności znacznych ilości form Alc, które zostały włączone, ze względu na ściśle określone przedziały czasowe, w zakres oznaczenia Alb. W zmodyfikowanej metodzie $[F_1]$ i $[Al_{13}]$ są zbliżone. Podobnie zawyżone wartości zanotowano podczas analizy koagulantu hydrolizującego ($B=0$). W tym przypadku formy polimerowe glinu w ogóle nie są obecne, jednak w przeciwieństwie do metody zmodyfikowanej standardowa ferronometria wskazuje na ich obecność, co jest oczywistym błędem metodycznym. Analizując zawartość monomerów metodą standardową, również notowano większą ich zawartość niż w przypadku pozostałych metod. Odchylenia w stosunku do pozostałych metod wynikają z faktu, iż ze względu na z góry przyjęte przedziały czasowe analizowano nie konkretną formę glinu, ale mieszaninę różnych form.

Aby zapewnić skuteczność procesu uzdatniania, należy na podstawie badań wytypować parametry technologiczne, m.in. rodzaj i dawkę koagulantu. Zakłada się, że skład reagenta jest stabilny, tzn. specjacja glinu nie ulega zmianie wraz z upływem czasu jego magazynowania. Stabilność składu jest bardzo ważną właściwością, która umożliwia prawidłowe szacowanie dawki koagulantu w odniesieniu do jakości wody surowej w przypadku, gdy koagulacja jest prowadzona zgodnie z mechanizmem neutralizacji ładunku. Badania wskazują jednak, że nie wszystkie koagulanty mają tę właściwość [3, 5]. W prezentowanych badaniach do analizy stabilności chlorku poliglinu wykorzystano zmodyfikowaną ferronometrię. Opierając się na uzyskanych wynikach stwierdzono, że zawartość poszczególnych form glinu w testowanym koagulancie ulegała zmianie wraz z jego „wiekiem” (rys. 5). Wraz z upływem czasu zawartość najbardziej pożądanego z punktu widzenia skuteczności koagulacji polikationu Al_{13} malała. Następował proces strącania glinu do form o niskim ładunku powierzchniowym, co znacząco obniżało zdolność koagulantów do neutralizacji ładunku koloidalnych zanieczyszczeń obecnych w oczyszczanej wodzie. Potwierdzają to przeprowadzone testy nad zdolnością świeżego i 4- miesięcznego chlorku poliglinu do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń koloidalnych w oczyszczanej wodzie. Analiza wartości prądu strumieniowego wskazuje, że sumaryczny ładunek powierzchniowy produktów hydrolizy testowanego koagulantu po upływie ok. 4-miesięcy od chwili jego produkcji obniżył się prawie dwukrotnie (rys. 6). Oczywiście ze względu na złożoność mechanizmów koagulacji nie oznacza to, że wymagana dawka koagulantu była dwukrotnie wyższa, jednak była znacząco wyższa niż w przypadku stosowania koagulantu „świeżego”.



Rys. 5 Wpływ wieku PACI na specjację glinu
 Pic 5. Effect of PACI age on aluminium speciation



Rys. 6 Wpływ dawki i wieku chlorku poliglinu na zdolność do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń [5]
 Pic 6. Effect of PACI dose and age on its ability to charge neutralization [5]

3. Podsumowanie

Koagulanty wstępnie zhydrolizowane charakteryzuje zazwyczaj wyższa efektywność w porównaniu z koagulantami hydrolizującymi np. siarczanem glinu. Przedstawione wyniki badań pokazują, że zdolność neutralizacji potencjału elektrokinetycznego zanieczyszczeń koloidalnych jest od 5 do 7 razy większa dla koagulantów wstępnie zhydrolizowanych niż dla siarczanu glinu. O zdolności koagulantu do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń decyduje ładunek powierzchniowy produktów hydrolizy koagulantu. Wynika stąd, że pożądaną jest jak największy udział wysokopolimeryzowanych form Al_{13} w koagulancie. Przeprowadzone badania wykazały ponadto, że wraz z upływem czasu magazynowania PACl zmienia się specjacja glinu. Wskutek procesu starzenia obniża się zawartość wysokopolimeryzowanych form glinu o dużym ładunku powierzchniowym (Al_{13}), a w konsekwencji wzrasta dawka chlorku poliglinu wymagana do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń obecnych w uzdatnianej wodzie.

Bibliografia

- 1) Edzwald J., van Benschoten J. Aluminum coagulation of natural organic matter. *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer-Verlag, Berlin 1990
- 2) Edzwald J., Pernitsky D., and Parmenter W. Polyaluminum coagulants for drinking water treatment: chemistry and selection. In *Chemical Water and Wastewater Treatment VI* (ed. H. H. Hahn & E. Hoffman). Springer-Verlag, Berlin 2000
- 3) Francois R., Bekaert N. Ageing of aluminium hydroxide flocs. *Water Research* 1987, 21 (5) 523-531
- 4) Gumińska J. Analiza możliwości oceny wstępnie zhydrolizowanych koagulantów na podstawie ich zasadowości. *Przemysł Chemiczny* 2012, 91 (12) 2351-2354
- 5) Gumińska J., Kłos M. Analiza stabilności form glinu w koagulantach wstępnie zhydrolizowanych. *Przemysł Chemiczny* 2013, 92 (8) 1444-1448
- 6) Gumińska J. Zastosowanie recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego do poprawy skuteczności koagulacji reagentami wstępnie zhydrolizowanymi. Monografia nr 543, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2014, ISBN 978-83-7880-289-1
- 7) Kłos M., Gumińska J. Wpływ zmiany rodzaju koagulantu na parametry procesu koagulacji. *Ochrona Środowiska* 2007, 29 (4) 73-76
- 8) Kowal A. L., Maćkiewicz J.: Technologiczne aspekty koagulacji w osadzie zawieszonym, *Ochrona Środowiska* 1981, 3 23-25
- 9) Krupińska I. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane. *Zeszyty Naukowe*, nr 141, Uniwersytet Zielonogórski. Inżynieria Środowiska 2011, 21 126-135
- 10) Lu G., Qu J., Tang H. The electrochemical production of highly effective polyaluminum chloride. *Water Research* 1999, 33 (3) 807-813
- 11) Pernitsky D., Edzwald J. Practical paper. Selection of alum and polyaluminum coagulants: Principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 2006, 55 (2) 121-141
- 12) Rak M., Świdarska-Bróz M. Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody. *Mat. Konf. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa-Ustroń 2002*
- 13) Tang H., Luan Z. The difference of behavior and mechanism between prepolymeric inorganic flocculants and traditional coagulant. [In:] H.H. Hahn, E. Hoffmann, H. Ødegaard (eds.), *Chemical Water and Wastewater Treatment, Part IV*, Springer, Berlin, Germany 1996
- 14) Wang D., Sun W., Xu Y., Tang H., and Gregory J. Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 243 (1-3) 1-10
- 15) Zhang P., Hahn H., Hoffmann E., and Zeng G. Influence of some additives to aluminium species distribution in aluminium coagulants. *Chemosphere* 2004, 57 (10) 1489-1494
- 16) Zhao H., Liu Ch., Xu Y., and Ni J. High-concentration polyaluminum chloride: Preparation and effects of the Al concentration on the distribution and transformation of Al species. *Chemical Engineering Journal* 2009, 156 (1-2) 528-533
- 17) Solomentseva M., Barany S., and Gregory J. Surface properties and aggregation of basic aluminium sulphate hydrolysis products. I. Electrokinetic potential and hydration of BAS hydrolysis product particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 230 (1-3) 117-129

- 18) Ye Ch., Wang D., Wu X., and Qu J. k-Value-based ferron assay and its application. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, 335 (1) 44-49
- 19) Ye Ch., Wang D., Wu X., Qu J., and Gregory J. Modified ferron assay for speciation characterization of hydrolyzed Al(III): A precise k value based judgment. *Water Science and Technology* 2009, 59 (4) 823-832

