

Tomasz Krocak, Karolina Pyrz, Maria Świdierska-Bróz

Porównanie skuteczności jedno- i dwustopniowej koagulacji zanieczyszczeń wody

Koagulacja stosowana jest w układach oczyszczania wody już od XIX w. Mimo to ciągle podejmowane są działania zmierzające do optymalizacji parametrów technologicznych i sposobu prowadzenia tego procesu, zapewniających zwiększenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń. Jeden ze sposobów prowadzenia koagulacji polega na podziale całkowitej dawki koagulantu na dwie części, dawkowane w pierwszym i drugim stopniu procesu. Rozwiązanie to, w odróżnieniu od tradycyjnej koagulacji jednostopniowej, pozwala na stosowanie m.in. różnych koagulantów oraz substancji wspomagających proces w dwóch kolejnych stopniach, odmiennego sposobu realizacji pierwszego i drugiego stopnia koagulacji (objętościowa lub kontaktowa), różnych procesów usuwania zawieszin pokoagulacyjnych powstających w pierwszym stopniu, a także dodatkowego – międzystopniowego – procesu (np. utleniania chemicznego). Jak wykazały wyniki badań przeprowadzonych w Wodociągu Północnym w Warszawie, zastosowanie koagulacji dwustopniowej z międzystopniową flotacją ciśnieniową pozwoliło na prawie 2-krotne zmniejszenie ilości ozonu dawkowanego przed drugim stopniem, w porównaniu z dawką wymaganą w układzie oczyszczania z koagulacją jednostopniową [1]. Stwierdzono również, że takie same dawki siarczanu glinu, bądź żelaza(III) – PIX, stosowane w koagulacji realizowanej w dwóch etapach, zapewniły lepsze efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody, niż w koagulacji jednostopniowej. Skuteczność oczyszczania wody zależała od rozdziału całkowitej dawki wymaganej w procesie jednostopniowym na ilości wprowadzane do wody w kolejnych stopniach procesu, a optymalne podziały wynosiły 70%/30% dla siarczanu glinu oraz 40%/60% dla siarczanu żelaza(III). Zastosowanie międzystopniowej separacji zawieszin pokoagulacyjnych w procesie flotacji ciśnieniowej zmniejszyło ładunek cząstek stałych doprowadzanych na złoża filtracyjne [2].

Dużą przydatność koagulacji kontaktowej, realizowanej w dwóch stopniach przy użyciu różnych koagulantów, stwierdzono także we wstępnym oczyszczaniu wody (do celów przemysłowych) przed procesem mikrofiltracji [3]. Taki sposób prowadzenia koagulacji pozwolił na zmniejszenie dawki ozonu do utleniania wstępnego oraz stworzył warunki do stosowania różnych reagentów.

Cel, przedmiot i metodyka badań

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie możliwości zmniejszenia wymaganej dawki koagulantu w wyniku zastosowania koagulacji dwustopniowej.

W badaniach porównano skuteczność koagulacji jednostopniowej (I^0) i koagulacji prowadzonej w dwóch etapach (z sedymentacją międzystopniową) (II^0) oraz określono możliwość zmniejszenia dawki koagulantu (ΔD_k) do poziomu zapewniającego skuteczność oczyszczania wody co najmniej równą uzyskanej w procesie jednostopniowym. Określono także wpływ czasu sedymentacji międzystopniowej na efekty koagulacji dwustopniowej. W celu wyznaczenia wartości ΔD_k , w pierwszym stopniu koagulacji zastosowano połowę ilości koagulantów dawkowanych w koagulacji jednostopniowej ($0,5D_k$), a w drugim stopniu dawki (D_k') wynikające z barwy wody po sedymentacji międzystopniowej (B').

Przedmiotem badań były roztwory modelowe przygotowane na bazie wody wodociągowej. Intensywność barwy oraz zawartość zanieczyszczeń organicznych modelowano dodając do wody kwasy humusowe, natomiast mętność modelowano przy pomocy zawiesiny mączki szamotowej. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego roztworów modelowych były następujące:

- pH: 8,06+8,09,
- zasadowość: 2,6+2,9 val/m³,
- barwa: 40,5+44,3 gPt/m³,
- mętność: 13,6+15,4 NTU,
- utleniałość: 5,4+5,9 gO₂/m³.

Badania koagulacji objętościowej przeprowadzono metodą testu naczyniowego w próbkach wody o objętości 1 dm³, przy zastosowaniu czasu szybkiego mieszania 90 s z intensywnością 200 obr./min ($G=220$ 1/s) oraz czasu wolnego mieszania 25 min z intensywnością 30 obr./min ($G=20$ 1/s). Czas sedymentacji po koagulacji jednostopniowej oraz po drugim stopniu koagulacji dwustopniowej wynosił 1,5 godz., natomiast czas sedymentacji międzystopniowej był różny i wynosił od 0,5 godz. do 2 godz. Efekty oczyszczania wody uzyskane w wyniku koagulacji i sedymentacji traktowano łącznie, jako całkowitą skuteczność koagulacji. W wodzie surowej i oczyszczonej oznaczono pH, zasadowość, mętność, barwę i utleniałość (zgodnie z PN).

Badania przeprowadzono z użyciem dwóch koagulantów, tj. siarczanu glinu (ALS) oraz wstępnie zhydrolizowanego chlorku poliglinu (PAX-XL9), charakteryzującego się alkalicznością równą $70 \pm 5\%$. Koagulanty dawkowano jako wodne roztwory o znanym stężeniu. Badania wstępne wykazały wyższą skuteczność chlorku poliglinu, niż siarczanu glinu, i w związku z tym w badaniach zastosowano mniejsze dawki koagulantu PAX-XL9 ($1,42+2,64$ g Al/m³) niż ALS ($2,06+3,79$ g Al/m³). W interpretacji wyników badań, jako kryterium skutecznego oczyszczenia wody, przyjęto (zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r.)

uzyskanie w próbkach wody po koagulacji następujących wartości wskaźników zanieczyszczeń: mętność < 1 NTU, barwa < 15 gPt/m³, utlenialność < 5 gO₂/m³. Do oceny korozyjnego charakteru wody wykorzystano indeksy Langeliera (IL) i Ryznara (IR), obliczone z zależności:

$$IL = pH_{rz} - pH_s \quad (1)$$

$$IR = 2pH_s - pH_{rz} \quad (2)$$

w których:

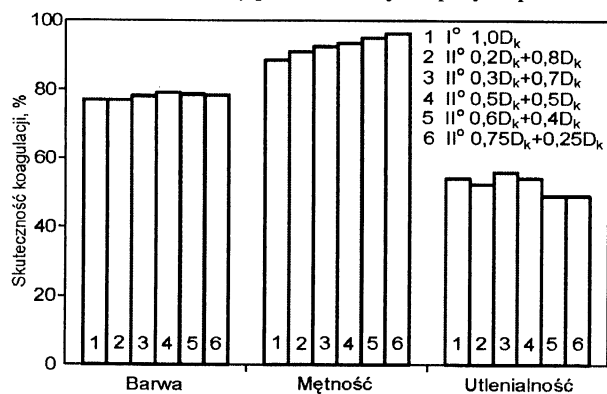
pH_{rz} – rzeczywiste pH wody,–

pH_s – pH wody znajdującej się w stanie równowagi ze stałym węglanem wapnia,–

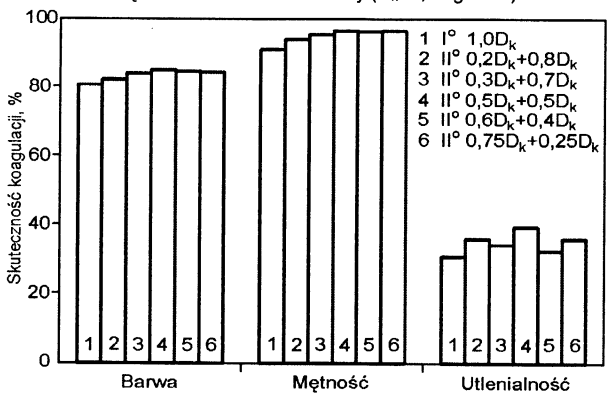
Dla wody stabilnej IL=0, natomiast IR przyjmuje wartości 6,2+6,8. Jeśli IL<0 i IR>6,8 – woda jest korozyjna [4].

Skuteczność koagulacji jedno- i dwustopniowej

W pierwszym i drugim stopniu koagulacji dwustopniowej dawковано koagulanty w różnych proporcjach ilościowych, przy zachowaniu stałej całkowitej dawki koagulantu (D_k) – takiej samej, jak w procesie prowadzonym jednostopniowo. Dawka siarczanu glinu wynosiła 3,79 gAl/m³, a chlorku poliglinu – 2,64 gAl/m³. Czas sedimentacji międzystopniowej wynosił 1 godz. Porównanie skuteczności koagulacji jedno- i dwustopniowej badanymi koagulantami oraz wartości indeksów IL i IR przedstawiono na rysunkach 1–4. W większości wypadków, przeprowadzenie koagulacji w dwóch etapach pozwoliło na uzyskanie lepszych efektów oczyszczania, w porównaniu z koagulacją jednostopniową. We wszystkich seriach badań uzyskano zmniejszenie intensywności barwy oraz utlenialności poniżej wartości dopuszczalnych dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.



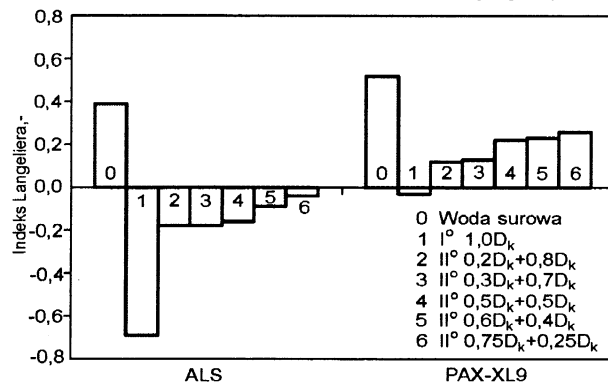
Rys. 1. Skuteczność koagulacji jedno- i dwustopniowej siarczanem glinu (ALS) w zmniejszaniu intensywności barwy, mętności i utlenialności wody (D_k=3,79 gAl/m³)



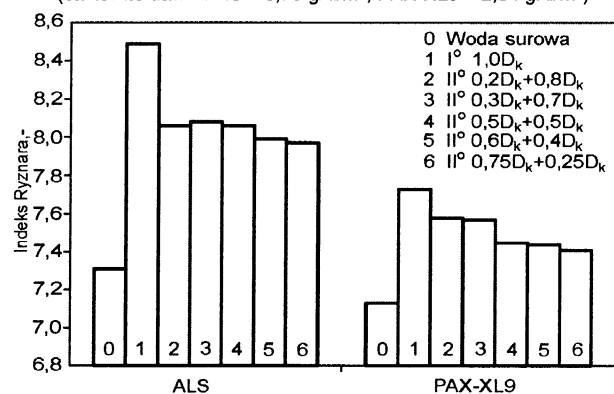
Rys. 2. Skuteczność koagulacji jedno- i dwustopniowej chlorkiem poliglinu (PAX-XL9) w zmniejszaniu intensywności barwy, mętności i utlenialności wody (D_k=2,64 gAl/m³)

Jak wynika z rysunków 1 i 2, koagulacja dwustopniowa zapewniła większy stopień usunięcia zanieczyszczeń powodujących barwę i mętność wody. Jednoznacznie lepsze efekty obniżenia utlenialności uzyskano w wyniku koagulacji dwustopniowej chlorkiem poliglinu i nie zależały one od proporcji ilościowych koagulantu stosowanych w dwóch kolejnych etapach procesu (rys. 2), natomiast w wypadku siarczanu glinu większą skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych stwierdzono jedynie dawkując w pierwszym i drugim etapie procesu odpowiednio 0,3D_k i 0,7D_k. Koagulacja jednostopniowa, niezależnie od użytego koagulantu, nie zapewniła zmniejszenia mętności wody poniżej 1 NTU. Wymagane obniżenie mętności wody uzyskano w wyniku koagulacji dwustopniowej ALS dawkowym co najmniej w ilości 0,5D_k w pierwszym stopniu koagulacji oraz koagulantem PAX-XL9 – niezależnie od jego dawek w pierwszym i drugim stopniu koagulacji.

Analiza wpływu sposobu prowadzenia procesu na stabilność chemiczną wody po koagulacji wykazała, że proces dwustopniowy spowodował wyraźnie mniejszą intensyfikację korozyjnego charakteru wody (rys. 3 i 4), czego przyczyną był dłuższy czas kontaktu oczyszczanej wody z powietrzem w trakcie całego cyklu koagulacji dwustopniowej, w ciągu którego mogła zachodzić desorpcja agresywnego dwutlenku węgla po kolejnych stopniach procesu. Ten korzystny wpływ był mniejszy w przypadku zastosowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego, charakteryzującego się większą alkaliznością niż siarczan glinu, a tym samym powodującego mniejsze zakwaszenie oraz zużycie zasadowości oczyszczanej wody. Wraz ze wzrostem dawek koagulantów w pierwszym stopniu koagulacji dwustopniowej malała intensyfikacja korozyjnego charakteru wody oczyszczonej. Wynika to z faktu, że w pierwszym stopniu koagulacji powstało więcej agresywnego



Rys. 3. Wpływ proporcji dawek koagulantów na wartość wskaźnika IL w wodzie oczyszczonej (całkowite dawki ALS – 3,79 gAl/m³, PAX-XL9 – 2,64 gAl/m³)



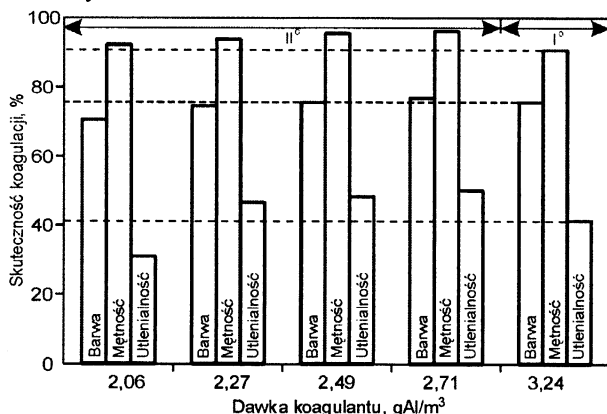
Rys. 4. Wpływ proporcji dawek koagulantów na wartość wskaźnika IR w wodzie oczyszczonej (całkowite dawki ALS – 3,79 gAl/m³, PAX-XL9 – 2,64 gAl/m³)

dwutlenku węgla, który uległ desorpcji podczas sedymentacji międzystopniowej, a głównie w czasie szybkiego mieszania drugiego etapu procesu.

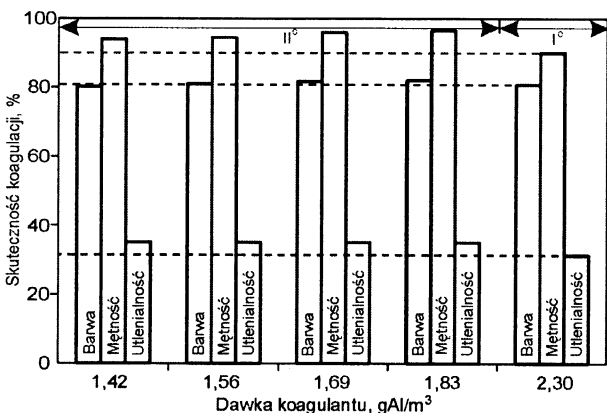
Biorąc pod uwagę wartości wskaźników zanieczyszczeń oraz indeksów korozyjności oczyszczonej wody, trudno jest jednoznacznie wskazać optymalną proporcję dawek koagulantów ALS i PAX-XL9 w obu stopniach koagulacji, choć najkorzystniejsza wydaje się być proporcja $0,5D_k + 0,5D_k$.

Możliwość zmniejszenia dawek koagulantów w koagulacji dwustopniowej

W celu określenia możliwości zmniejszenia całkowitej dawki koagulantu (ΔD_k), w pierwszym stopniu procesu zastosowano połowę ilości koagulantów dawkowanych w koagulacji jedno-stopniowej, tj. $1,62 \text{ gAl/m}^3$ (ALS) i $1,15 \text{ gAl/m}^3$ (PAX-XL9), natomiast w drugim stopniu dawki wynosiły $0,2D_k'$, $0,3D_k'$, $0,4D_k'$ i $0,5D_k'$, czyli dla siarczanu glinu odpowiednio $0,44 \text{ gAl/m}^3$, $0,65 \text{ gAl/m}^3$, $0,87 \text{ gAl/m}^3$ i $1,09 \text{ gAl/m}^3$, natomiast dla chlorku poliglinu – $0,27 \text{ gAl/m}^3$, $0,41 \text{ gAl/m}^3$, $0,54 \text{ gAl/m}^3$ i $0,68 \text{ gAl/m}^3$. Zwiększenie dawki koagulantu w drugim stopniu procesu skutkowało wyraźną poprawą skuteczności oczyszczania wody. Porównując skuteczność procesu jedno- i dwustopniowego (rys. 5 i 6) stwierdzono, że prowadzenie koagulacji w dwóch etapach umożliwiło znaczne zmniejszenie sumarycznej dawki koagulantu w stosunku do dawki użytej w koagulacji jednostopniowej, przy uzyskaniu takich samych lub lepszych efektów oczyszczania wody.

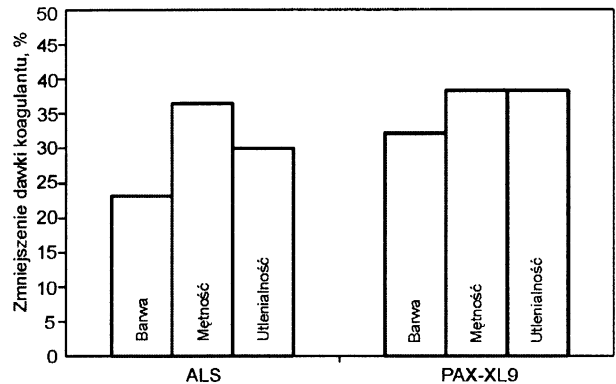


Rys. 5. Skuteczność oczyszczania wody w koagulacji jedno- i dwustopniowej siarczanem glinu (ALS) (linie przerywane oznaczają skuteczność koagulacji jednostopniowej).



Rys. 6. Skuteczność oczyszczania wody w koagulacji jedno- i dwustopniowej chlorkiem poliglinu (PAX-XL9) (linie przerywane oznaczają skuteczność koagulacji jednostopniowej)

Na rysunku 7 przedstawiono zmniejszenie dawek koagulantu (ΔD_k), uzyskane w wyniku zastosowania koagulacji dwustopniowej. Z danych tych wynika, że było ono większe dla bardziej skutecznego koagulantu PAX-XL9, szczególnie w odniesieniu do obniżenia intensywności barwy i utlenialności wody.



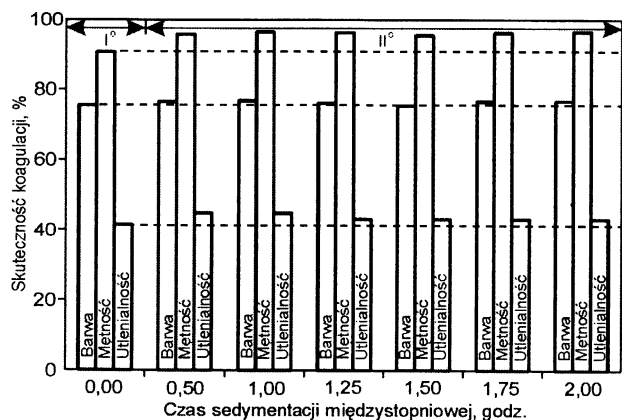
Rys. 7. Zmniejszenie dawek koagulantów w wyniku zastosowania koagulacji dwustopniowej

We wszystkich próbkach wody po koagulacji, niezależnie od sposobu prowadzenia procesu, rodzaju i dawki koagulantu, uzyskano wartości intensywności barwy i utlenialności wody poniżej wartości dopuszczalnych. Wystarczającą skuteczność usuwania zanieczyszczeń powodujących mętność zapewniła jedynie koagulacja prowadzona dwustopniowo, i to już przy zastosowaniu najmniejszej całkowitej dawki koagulantu PAX-XL9 równej $1,42 \text{ gAl/m}^3$ oraz dawki ALS $\geq 2,27 \text{ gAl/m}^3$. Po koagulacji dwustopniowej stwierdzono znacznie mniejsze zakwaszenie wody i zużycie zasadowości, niż po procesie jednostopniowym (szczególnie dla ALS), co wynikało zarówno z zastosowania mniejszych dawek koagulantu jak i z większej desorpcji powstałego agresywnego dwutlenku węgla w procesie prowadzonym dwustopniowo.

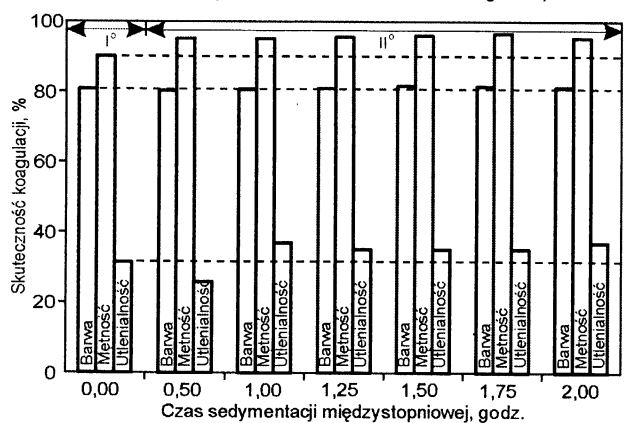
Wpływ czasu sedymentacji międzystopniowej na skuteczność koagulacji prowadzonej w dwóch etapach

Badania przeprowadzono stosując czasy sedymentacji międzystopniowej od 0,5 godz. do 2,0 godz. Podobnie jak w poprzedniej serii badań, dawka koagulantu ALS wynosiła $3,24 \text{ gAl/m}^3$, a PAX-XL9 – $2,30 \text{ gAl/m}^3$ w koagulacji przeprowadzonej jednoetapowo oraz odpowiednio $1,62 \text{ gAl/m}^3$ i $1,15 \text{ gAl/m}^3$ w pierwszym stopniu koagulacji dwustopniowej. W drugim stopniu dawki wynosiły $2,8\sqrt{B}'$ dla ALS oraz $2,0\sqrt{B}'$ dla PAX-XL9. Analiza wyników badań przedstawionych na rysunkach 8 i 9 wskazuje, że czas sedymentacji międzystopniowej nie był głównym parametrem decydującym o skuteczności oczyszczania wody. Mimo zmniejszonych całkowitych dawek koagulantów (w porównaniu do stosowanych w koagulacji jednostopniowej), zastosowanie czasu sedymentacji międzystopniowej $\geq 0,5$ godz. przy wykorzystaniu siarczanu glinu oraz ≥ 1 godz. przy użyciu chlorku poliglinu, zapewniło porównywalną skuteczność usuwania zanieczyszczeń powodujących barwę wody oraz większą skuteczność obniżenia jej mętności i utlenialności.

Ponieważ ustalone prawidłowości uzyskano dla roztworów modelowych, w związku z tym konieczna jest ich weryfikacja dla wód o naturalnym składzie fizyczno-chemicznym.



Rys. 8. Wpływ czasu sedymentacji międzystopniowej na skuteczność koagulacji siarczanem glinu (ALS) (I° – $D_k=3,24 \text{ gAl/m}^3$, $t=0$, II° – $D_k=2,46-2,87 \text{ gAl/m}^3$)



Rys. 9. Wpływ czasu sedymentacji międzystopniowej na skuteczność koagulacji chlorkiem poliglinu (PAX-XL9) (I° – $D_k=2,30 \text{ gAl/m}^3$, $t=0$, II° – $D_k=1,66-1,75 \text{ gAl/m}^3$)

Wnioski

♦ Zastosowanie koagulacji dwustopniowej pozwoliło na obniżenie dawki badanych koagulantów i zapewniło taką samą lub większą skuteczność oczyszczania wody, jak uzyskana w procesie jednostopniowym. Większe obniżenie dawki (32,2+38,3%) możliwe było dla chlorku poliglinu (koagulantu droższego), niż dla siarczanu glinu (23,2+36,4%).

♦ W wyniku koagulacji dwustopniowej, nawet przy zastosowaniu takiej samej dawki koagulantu jak w procesie jednostopniowym, wzrost agresywności korozyjnej wody był mniejszy.

♦ Czas sedymentacji międzystopniowej miał zdecydowanie mniejszy wpływ na efektywność procesu niż dawka koagulantów.

♦ Wadą koagulacji dwustopniowej są większe koszty inwestycyjne (budowa dodatkowych urządzeń), które może zrekompensować mniejsze zużycie koagulantów i reagentów stosowanych do stabilizacji wody.

LITERATURA

1. M. SROKA: Badania wpływu wstępnego uzdatniania wody z zastosowaniem flotacji ciśnieniowej na dawkę ozonu. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 3, ss. 22–24.
2. J. WĄSOWSKI, M. KULESZA: Zastosowanie flotacji ciśnieniowej do usprawnienia koagulacji wody z Zalewu Zegrzyńskiego. *Ochrona Środowiska*, 1994, nr 4, ss. 57–60.
3. D. SĄKOL, K. KONIECZNY: Badania nad zastosowaniem koagulacji i filtracji we wstępnym uzdatnianiu wody przed mikrofiltracją. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2003, nr 3–4, ss. 325–346.
4. M. R. SCHOCK: *Internal Corrosion and Deposition Control*. Water Quality and Treatment. Chapter 17, McGraw. Hill. Inc., 1990.

Krocak, T., Pyrz, K., Świdrska-Bróz, M. Comparative Study of Single-Stage and Two-Stage Coagulation. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 4, pp. 49–52.

Abstract: The efficiency of the conventional single-stage coagulation was compared with that of the two-stage coagulation where the overall coagulant dose was divided and injected into the water during two stages separated by the sedimentation process. The possibility of reducing the coagulant dose due to the application of the two-stage process was examined and the problem of how the time of the intermediate-stage sedimentation process might affect the extent of coagulation was analyzed. The experiments were carried out with model solutions prepared on the basis of tap water, with alum and prehydrolyzed

(poly)aluminium chloride (PAX-XL9) as coagulants. The study produced the following findings: the two-stage coagulation process enabled the required coagulant dose to be reduced; the reduction was greater with the PAX-XL9 than with the alum dose; even if the coagulant dose used was that for the single-stage coagulation, the two-stage process was concomitant with a lower rise in water corrosivity; the effect of sedimentation time on the extent of coagulation was far less distinct than the effect of coagulant dose. Although two-stage coagulation involves a higher capital cost, this can be compensated by the reduced use of coagulants and water-stabilizing chemicals.

Keywords: Water treatment, single-stage coagulation, two-stage coagulation, water corrosivity.