

Jolanta Gumińska

## Wpływ transformacji form glinu na skuteczność oczyszczania wody z zastosowaniem koagulantów spolimeryzowanych

W wodach powierzchniowych skład naturalnych substancji organicznych nie jest stały. Ich usuwanie, w tym zwłaszcza związków humusowych, które są odpowiedzialne za powstawanie w procesie dezynfekcji ubocznych produktów o właściwościach kancerogennych, jest o wiele trudniejsze niż usuwanie cząstek mineralnych, szczególnie gdy występują one w formie rozpuszczonej. Wynika to między innymi ze skomplikowanej struktury tych związków, które charakteryzuje duży ujemny ładunek i szeroki zakres masy cząsteczkowej. Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że mechanizmy usuwania cząstek koloidalnych i rozpuszczonych związków organicznych nie są jednakowe [1]. Oznacza to, że parametry technologiczne, które są optymalne do skutecznego usuwania substancji organicznych, nie muszą pokrywać się z parametrami, które są optymalne do usuwania zanieczyszczeń powodujących mętność wody. W ostatnich latach w miejsce tradycyjnych koagulantów hydrolizujących coraz częściej wprowadzane są koagulanty wstępnie zhydrolizowane, które uważane są za skuteczniejsze i mniej wrażliwe na wahania pH i temperatury wody. Ze względu na duży dodatni ładunek powierzchniowy mają one dużą zdolność neutralizacji ładunku ujemnie naładowanych cząstek obecnych w oczyszczanej wodzie. Struktura strąconych podczas hydrolizy form glinu w przypadku koagulantów wstępnie zhydrolizowanych jest inna niż w przypadku siarczanu glinu. Badania wykazały, że struktura ta zawiera również formy polimerowe, w przeciwieństwie do form strąconych powstających podczas hydrolizy siarczanu glinu, w których glin występuje w formach monomerowych [2]. Aby je odróżnić, formy strącone glinu powstające podczas hydrolizy siarczanu glinu przyjęto oznaczać jako  $Al(OH)_{3(am)}$ , natomiast w przypadku koagulantów wstępnie zhydrolizowanych – jako  $Al(OH)_{3(am)}^*$ . O większej skuteczności koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, w porównaniu do siarczanu glinu, decyduje więc nie tylko obecność polikationów  $Al_{13}$ , lecz również różnica w strukturze strąconych wodorotlenków glinu powstających podczas hydrolizy tych koagulantów [2].

Analiza danych literaturowych nie pozwala na jednoznaczne określenie skuteczności koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w usuwaniu substancji organicznych. Znaczne rozbieżności, a nawet sprzeczności, w uzyskiwanych wynikach można tłumaczyć z jednej strony skomplikowaną budową tych związków, natomiast z drugiej –

różnorodnością handlowych produktów chlorków poliglinu (PACl), których dokładny skład chemiczny jest nieznan [3,4]. Często skuteczność działania tych koagulantów jest oceniana na podstawie ich zasadowości. Przyjmuje się, że im większa zasadowość koagulantu, tym wyższy stopień jego spolimeryzowania. Nie należy jednak utożsamiać stopnia polimeryzacji z zasadowością koagulantu, gdyż udział form  $Al_{13}$  rzeczywiście rośnie wraz ze wzrostem zasadowości koagulantów spolimeryzowanych, jednak tylko do zasadowości ok. 70% ( $[OH^-]/[Al^{3+}]=2,1$ ) [5]. Dalsze zwiększenie zasadowości reagenta powoduje zmniejszenie ilości tych form, co może być częściowym uzasadnieniem uzyskiwania lepszej skuteczności oczyszczania wody z zastosowaniem koagulantów o mniejszej zasadowości. Potwierdzają to badania spektrofotometryczne przeprowadzone z udziałem trzech wybranych koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, które wykazały, że koagulant PACl2 o najmniejszej zasadowości (77,8%) zawierał najwięcej glinu w postaci form polimerowych, natomiast pozostałe dwa koagulanty o większej zasadowości PACl1 (85,7%) i PACl3 (85%) zawierały więcej form monomerowych [6,7]. Dlatego też charakterystyka koagulantów powinna uwzględniać specjację glinu, która wpływa na skuteczność oczyszczania wody.

Chlorki poliglinu zawierają znaczne ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy, które stanowią dominującą formę glinu rozpuszczonego przy  $pH \approx 6,0$ . Formy polimerowe glinu są uważane za stabilne, natomiast transformacjom mogą ulegać formy monomerowe. Wyniki dotychczasowych prac badawczych wskazują, że w przypadku koagulantu wysokopolimeryzowanego pH nie ma istotnego wpływu na procesy transformacji glinu, gdyż formy polimerowe są stabilne, a udział form monomerowych jest nieznaczący. Gdy proces jest realizowany z zastosowaniem reagenta o małym stopniu polimeryzacji, wówczas formy monomerowe – niezależnie od pH – mogą ulegać przemianom do polimerów, z tym że pH decyduje o intensywności tego procesu. Oznacza to, że w określonych warunkach koagulanty, które pierwotnie zawierają znaczne ilości form monomerowych, mogą być nawet skuteczniejsze niż te o niewielkim ich udziale. Może to wskazywać na większą zdolność powstających *in-situ* polimerów glinu do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń niż pierwotnie obecnych w koagulancie [8–11].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem pH na przemiany form glinu zachodzące po wprowadzeniu wybranych koagulantów (o różnym stopniu polimeryzacji) do wody w aspekcie skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych.

## Metodyka i zakres badań

W badaniach zastosowano trzy koagulanty wstępnie zhydrolizowane – PAC11, PAC12 i PAC13, których podstawową charakterystykę przedstawiono w tabeli 1, natomiast specyfikację glinu w tych reagentach zawiera tabela 2. Wytapowane koagulanty należą do różnych grup produktów handlowych.

Tabela 1. Charakterystyka koagulantów wstępnie zhydrolizowanych [12]

Table 1. Characteristics of pre-hydrolyzed coagulants [12]

Wskaźnik	PAC11	PAC12	PAC13
pH	3,94	4,21	3,5
Al, % wag.	9,32	11,46	12,5
Cl, % wag.	5,53	5,69	9,0
[Al]/[Cl]	1,69	2,01	1,39
Zasadowość, %	85,69	77,81	85,0

Tabela 2. Stopień polimeryzacji koagulantów wg ferronometrii zmodyfikowanej [6, 7]

Table 2. Degree of polymerization of coagulants according to modified ferronometry [6, 7]

Forma glinu	Zawartość formy glinu w koagulancie, %		
	PAC11	PAC12	PAC13
Al <sub>1</sub>	12,6	2,3	40,8
Al <sub>2</sub>	36,7	10,2	59,2
Al <sub>3</sub>	50,7	87,5	0

Al<sub>1</sub> – formy monomerowe, których obecność w roztworze określona jest w pierwszym 60÷70 s reakcji; ich odpowiednikiem w klasycznej interpretacji wyników ferronometrii są formy monomerowe oznaczone jako Al<sub>a</sub>

Al<sub>2</sub> – formy niskopolimeryzowane, głównie w postaci dimerów i prawdopodobnie trimerów; ich odpowiednikiem w klasycznej ferronometrii są formy oznaczone jako Al<sub>b1</sub> (formy szybko reagujące z ferronem)

Al<sub>3</sub> – formy średnio- i wysokopolimeryzowane, występujące w postaci tridekamerów oraz oligomerów glinu; w klasycznej ferronometrii odpowiadają formom glinu oznaczonym jako Al<sub>b2</sub> (formy wolno reagujące z ferronem) oraz Al<sub>c</sub> (glin występuje w postaci straconej lub związków o charakterze koloidalnym), w przypadku gdy reakcja nie zakończyła się przed czasem 2h

PAC11 charakteryzował się niewiele większym udziałem form monomerowych (Al<sub>1</sub>) w porównaniu do PAC12, natomiast zawierał znacząco mniej wysokopolimeryzowanych form glinu (Al<sub>3</sub>). Koagulant PAC11, jako jedyny spośród testowanych reagentów, został wyprodukowany w tzw. modyfikacji siarczanowej. Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych związane jest z koniecznością ponownego zdefiniowania metodyki testów naczyniowych pod kątem kryteriów, wg których należy oceniać skuteczność ich działania. Oznacza to, że już na etapie testów naczyniowych trzeba zdecydować, czy proces będzie optymalizowany pod kątem usuwania koloidów i zawiesin, czy też związków rozpuszczonych, ponieważ dawki zapewniające usuwanie zanieczyszczeń organicznych pochłaniających promienie nadfioletowe są większe od dawek niezbędnych do skutecznego usuwania koloidów i zawiesin [1].

Oczyszczanie wody w procesie koagulacji objętościowej przeprowadzono w dwóch seriach, które różniły się pH, przy którym realizowano proces. W pierwszej serii pH podczas flokulacji mieściło się w zakresie 7,5÷7,9, natomiast w serii drugiej wodę wstępnie zakwaszono (1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), utrzymując w trakcie flokulacji pH=4,8÷5,0. W ramach każdej serii przeprowadzono cztery testy z zastosowaniem

każdego koagulantu. Badania wykonano w skali laboratoryjnej zgodnie z procedurą testów naczyniowych. Po procesie szybkiego mieszania (1 min przy 200 obr./min) oraz flokulacji (30 min przy 30 obr./min) osad pokoagulacyjny poddano 60-min. sedymentacji. Zakres badań analitycznych wody przed i po koagulacji obejmował pH, OWO, RWO, absorbancję w nadfiolecie (w próbkach sączonych przez sączek membranowy 0,45 μm). Zakres dawek koagulantów wynosił 0,1÷1,2 gAl/m<sup>3</sup>. Oznaczenia ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego oraz absorbancji w nadfiolecie wykonano za pomocą spektrofotometru UV/VIS Pastel UV firmy Secomam.

Do przygotowania wody modelowej wykorzystano sklarowany wyciąg z torfu. Analiza jakości wody wykazała, że związki organiczne obecne w oczyszczanej wodzie występowały głównie w formie rozpuszczonej. Wartości absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) wody przed koagulacją w każdej serii były większe od 4 m<sup>3</sup>/gC·m, co oznaczało, że w wodzie występowały związki humusowe o wysokiej hydrofobowości oraz dużej masie cząsteczkowej, które są podatne na usuwanie w procesie koagulacji. Ponieważ związki te miały wpływ na parametry technologiczne koagulacji, dlatego też skuteczność procesu oczyszczania wody analizowano pod kątem usuwania tej grupy związków [1, 13]. Zakres wartości podstawowych wskaźników jakości wody modelowej był następujący:

- mętność: 7,8÷14,4 NTU,
- ogólny węgiel organiczny (OWO): 10,0÷10,8 gC/m<sup>3</sup>,
- rozpuszczony węgiel organiczny (RWO): 9,5÷9,9 gC/m<sup>3</sup>,
- absorbancja w nadfiolecie (UV<sub>254nm</sub><sup>1cm</sup>): 0,404÷0,423,
- [RWO]/[OWO]: 91,3÷96%.
- zasadowość ogólna: 5,7÷6,0 val/m<sup>3</sup>.

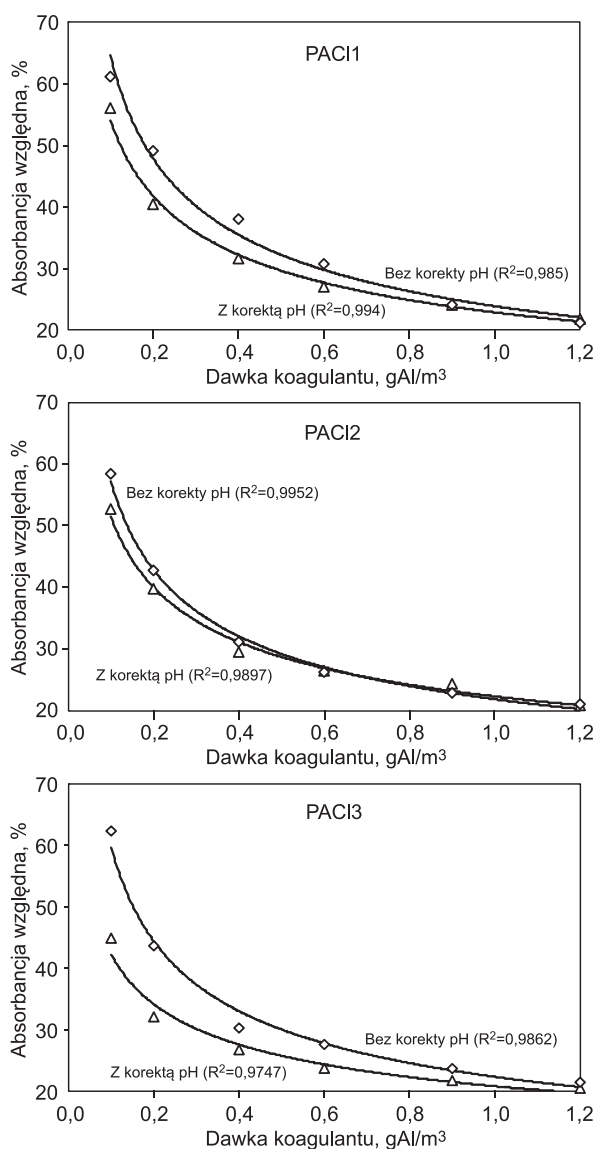
## Dyskusja wyników badań

Do oceny skuteczności procesu oczyszczania wody wykorzystano – jako najbardziej wiarygodny – pomiar absorbancji w nadfiolecie, natomiast zawartości OWO i RWO w wodzie potraktowano jako wskaźniki uzupełniające.

### Koagulacja bez korekty pH

W oparciu o wstępnie przeprowadzone testy ustalono, że analiza wyników badań zostanie ograniczona do wąskiego zakresu dawek koagulantów 0,1÷1,2 gAl/m<sup>3</sup>, ponieważ zastosowanie większych dawek (1,4÷5,0 gAl/m<sup>3</sup>) nie spowodowało istotnych zmian jakości wody oczyszczonej w stosunku do największej dawki (1,2 gAl/m<sup>3</sup>) z przyjętego zakresu.

Biorąc pod uwagę analizę specyficzną glinu w testowanych koagulantach można było założyć, że najbardziej skutecznym koagulantem będzie PAC12, następnie PAC11, natomiast najmniejszej skuteczności należało oczekiwać po zastosowaniu PAC13. Jednak analiza jakości wody oczyszczonej (rys. 1.) wykazała, że w badanym zakresie pH pierwotny stopień polimeryzacji nie był czynnikiem decydującym o skuteczności koagulacji. Praktycznie taką samą skuteczność w całym zakresie dawek uzyskano w przypadku koagulantów PAC12 i PAC13, które zdecydowanie różniły się udziałem form polimerowych Al<sub>2</sub> i Al<sub>3</sub>. PAC13 w ogóle nie zawierał form Al<sub>3</sub>, a jedynie formy monomerowe i niskopolimeryzowane, natomiast w koagulancie PAC12 glin występował w postaci form średnio- i wysokopolimeryzowanych. Ponieważ pierwotne formy polimerowe są uważane za stabilne, to na pewno nie ich udział był



Rys. 1. Skuteczność usuwania substancji organicznych z wody podczas koagulacji chlorkiem poliglinu

Fig. 1. Efficiency of NOM removal from water by polyaluminum chloride coagulation

decydujący, gdyż PAC13 w porównaniu z PAC12 zawierał ich znacząco mniej. Przemianom mogły natomiast ulegać formy  $Al_1$ . Najmniej skutecznym koagulantem okazał się PAC11, który charakteryzował się nieznacznie większą zawartością pierwotnych monomerów niż PAC12, ale znacznie mniejszą niż PAC13.

Wyjaśnieniem uzyskanych wyników może być fakt, iż usuwanie zanieczyszczeń odbywało się zgodnie z mechanizmem tzw. koagulacji wymiatającej, czyli w warunkach przesycenia wody produktami hydrolizy koagulantów, lub też miał miejsce proces transformacji monomerowych form glinu do form polimerowych. W celu sprawdzenia, która z przyczyn była dominująca, dokonano analizy specjacyjnej glinu. Po wprowadzeniu testowanych koagulantów do wody modelowej największy spadek ilości form monomerowych (ok. 2-krotny), w porównaniu z próbkami niepoddany mi rozcińczeniu, zanotowano w przypadku koagulantu PAC12. Jednak biorąc pod uwagę, że pierwotne formy monomerowe stanowiły jedynie 2,3% hydrokompleksów glinu, nie miało to wpływu na skuteczność oczyszczania wody. W przypadku pozostałych koagulantów (PAC11, PAC13), których zasadowość była większa

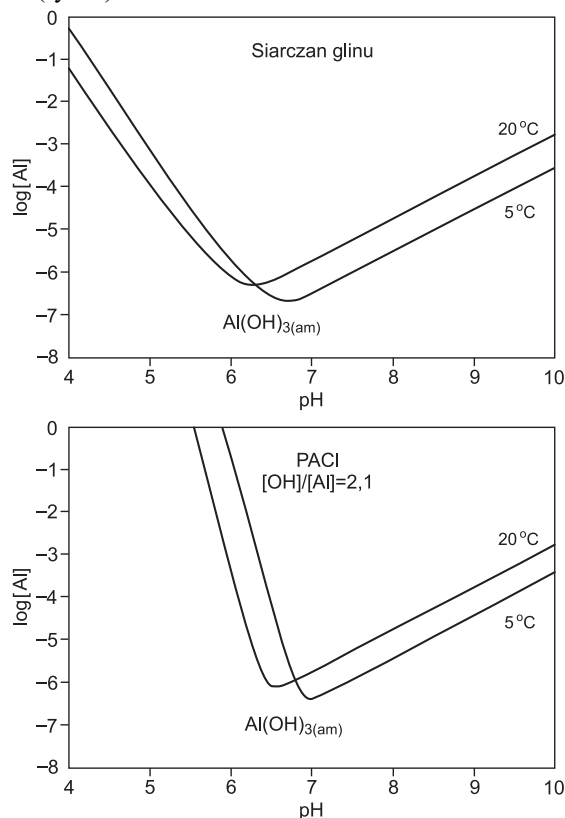
(ok. 85%), zanotowano około 10-proc. wzrost ilości form innych niż monomerowe. Przy wysokiej polimeryzacji początkowej PAC11, formowanie się polimerowych form glinu *in-situ* również nie było istotnym czynnikiem w przebiegu koagulacji w analizowanym zakresie pH wody. W przypadku PAC13, który zawierał znaczną ilość pierwotnych monomerów, zjawisko transformacji także nie odgrywało głównej roli, gdyż udział monomerów nadal pozostał bardzo duży (ok. 37%). Stąd można wnioskować, że w analizowanym zakresie pH wody dominującym mechanizmem koagulacji, w przypadku wszystkich testowanych koagulantów, była koagulacja wymiatająca. Pozostaje więc pytanie, czym można wytłumaczyć małą skuteczność PAC11, jeżeli PAC13 zawierał znacznie więcej form  $Al_1$ . Prawdopodobną tego przyczyną może być charakterystyka koagulantu PAC11, który – jako jedyny spośród testowanych koagulantów – został wyprodukowany w tzw. modyfikacji siarczanowej. Analiza danych literaturowych wskazuje, że obecność jonów siarczanowych może wpływać na powstające produkty hydrolizy, jednak podstawowym czynnikiem określającym znaczenie tych jonów jest moment ich wprowadzania do roztworu podczas produkcji koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Stwierdzono, że jony siarczanowe wprowadzane do roztworu przed syntezą polimerów wpływają na zmniejszenie ilości powstających form  $Al_{13}$  [5, 14].

### Koagulacja z korektą pH

Usuwanie substancji organicznych z wody w procesie koagulacji zachodzi o wiele skuteczniej przy pH lekko kwasowym niż zbliżonym do obojętnego. Badania, które dowodzą takiej skuteczności były prowadzone głównie z użyciem koagulantów hydrolizujących. W przypadku koagulantów wstępnie zhydrolizowanych mechanizm procesu koagulacji w zakresie odczynu kwasowego jest odmienny niż w przypadku siarczanu glinu i wynika z różnic w charakterystyce produktów hydrolizy koagulantów [5].

Przeprowadzone badania wykazały ścisłą zależność pomiędzy zawartością monomerów glinu w koagulancie a skutecznością koagulacji. Związki organiczne obecne w wodzie modelowej praktycznie w takim samym stopniu były usuwane z użyciem PAC11 oraz PAC12, które to reagenty charakteryzują się małym udziałem form  $Al_1$  (rys. 1). W porównaniu do skuteczności uzyskanej przy  $pH=7,5\div 7,9$ , w próbkach o mniejszym pH zanotowano nieznaczny wzrost skuteczności usuwania substancji organicznych przy zastosowaniu PAC11, który pierwotnie zawierał 12,6% form  $Al_1$ . Skuteczność usuwania substancji organicznych podczas koagulacji PAC12 nie zmieniła się w stosunku do skuteczności uzyskanej w testach bez korekty pH. Poprawiła się natomiast skuteczność usuwania rozpuszczonych związków organicznych, gdy w procesie oczyszczania zastosowano PAC13. Szczególnie było to widoczne w zakresie małych dawek koagulantu. Stosując większe dawki, różnice w skuteczności koagulacji, zarówno w przypadku PAC13, jak i pozostałych testowanych koagulantów, były niewielkie. Oznaczało to, że najbardziej skutecznym reagentem do realizacji procesu koagulacji przy odczynie kwasowym był reagent o najmniejszym stopniu polimeryzacji. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że w przypadku koagulantu wysokopolimeryzowanego pH oczyszczanej wody nie wpływało na skuteczność koagulacji, miało natomiast podstawowe znaczenie w przypadku koagulantu o małym stopniu polimeryzacji.

W celu wyjaśnienia wpływu pH wody na mechanizm koagulacji przeprowadzono testy ferronometryczne również w warunkach odczynu kwasowego. Jak wykazały wyniki testów, czynnikiem decydującym o procesach transformacji glinu był rodzaj reagenta. Biorąc pod uwagę analizę specyficzną glinu w przypadku PAC11 oraz PAC12 można przyjąć, że pierwotny udział monomerów w obu koagulantach był niewielki. Jednak wpływ pH wody na kinetykę reakcji z ferronem był różny. Przebieg zmian absorbancji przy długości fali 370 nm w przypadku PAC11 wykazał, że zmniejszenie pH do 5 spowodowało zwiększenie ilości form  $Al_1$ . Świadczył o tym większy przyrost absorbancji w czasie pierwszych sekund reakcji z ferronem, w porównaniu do wartości uzyskanych podczas testów przeprowadzonych przy  $pH=7,5$ . Obliczono, że ilość form  $Al_1$  w stosunku do testów przy większym pH wzrosła o 43,1%, czyli stanowiła około 16,2% wszystkich form glinu (przy większym pH – 11,3%). Analizując zmiany zachodzące podczas oczyszczania wody z zastosowaniem PAC12 oraz PAC13 istotnego wpływu korekty pH nie zanotowano. Wzrost ilości form monomerowych wynosił odpowiednio 5,8% oraz 4,5%. Pozostaje więc pytanie, z czego wynikała najlepsza skuteczność koagulantu o najmniejszym stopniu polimeryzacji, jeżeli nie można tego wyjaśnić procesem transformacji form monomerowych do polikationów glinu. Argumentów może dostarczyć analiza wpływu pH na charakterystykę produktów hydrolizy koagulantów [2, 5]. W zakresie odczynu kwasowego produkty hydrolizy koagulantów wstępnie zhydrolizowanych występowały praktycznie w formie rozpuszczonej. Minimum rozpuszczalności wodorotlenku glinu powstającego podczas hydrolizy koagulantów wysokopolimeryzowanych występowało przy większej wartości pH niż podczas hydrolizy siarczanu glinu (rys. 2).



Rys. 2. Teoretyczne diagramy rozpuszczalności koagulantów glinowych w wodzie zdejonizowanej [2]

Fig. 2. Theoretical solubility diagrams for alum coagulants in deionized water [2]

Oznaczało to, że w tym przypadku głównie były strącane kompleksy złożone z  $Al_{13}$  i substancji organicznych. Analiza produktów hydrolizy koagulantów wstępnie zhydrolizowanych i siarczanu glinu pozwala wnioskować, iż im większy był udział form monomerowych w koagulancie spolimeryzowanym, tym większy był również udział produktów hydrolizy charakterystycznych w przypadku siarczanu glinu. Dlatego w zakresie odczynu kwasowego produkty hydrolizy koagulantów o znacznym udziale monomerów zawierały – oprócz rozpuszczonych form glinu – również formy strącone, których struktura odpowiadała monomerowym formom glinu strącanym podczas hydrolizy siarczanu glinu. Oznaczało to, że podczas koagulacji PAC13, oprócz kompleksów  $Al_{13}$  z substancjami organicznymi, powstawały również formy strącone  $Al(OH)_3(am)$  z substancjami organicznymi. Przy  $pH=4,8\div 5,0$ , w przypadku PAC11 i PAC12, formy strącone praktycznie nie powstawały, co może tłumaczyć większą skuteczność PAC13 w porównaniu z pozostałymi koagulantami. Jednocześnie pojawia się pytanie, dlaczego po korekcie pH do  $4,8\div 5,0$  koagulant PAC13 był bardziej skuteczny niż przy  $pH=7,5\div 7,9$ , jeżeli w zakresie odczynu kwasowego rozpuszczalność wodorotlenku glinu jest większa. Wyjaśnieniem może być fakt, iż o skuteczności usuwania substancji organicznych decydują nie tylko mechanizmy koagulacji uwarunkowane produktami hydrolizy, ale również forma występowania kwasów humusowych w oczyszczanej wodzie, których stopień dysocjacji rośnie wraz ze wzrostem pH. Wzrost stopnia dysocjacji tych związków wiąże się z koniecznością zwiększenia dawki koagulantu.

Porównując skuteczność koagulantów w obu zakresach pH widać, że jedynie PAC13 wykazywał istotne różnice w skuteczności oczyszczania wody. Nie stwierdzono natomiast wpływu korekty pH na zmniejszenie dawki koagulantu o wysokim stopniu polimeryzacji (PAC12), w przypadku którego usuwanie substancji organicznych odbywało się głównie na drodze strącania kompleksów złożonych z  $Al_{13}$  i substancji organicznych. Trudność jednoznacznego wyjaśnienia uzyskanych rezultatów wynika ze złożoności zachodzących procesów. Wprawdzie korekta pH z jednej strony spowodowała większą podatność związków humusowych na usuwanie w procesie koagulacji, jednak równocześnie niekorzystnie zmieniła charakterystykę produktów hydrolizy, co jest szczególnie istotne, gdy w procesie koagulacji stosuje się koagulanty wysokopolimeryzowane (o małym udziale form monomerowych).

## Podsumowanie

Przy wyborze koagulantu wstępnie zhydrolizowanego należy kierować się nie tylko jego stopniem polimeryzacji, ale również jakością oczyszczanej wody (pH, zasadowość), decydującą o powstających produktach hydrolizy, a w konsekwencji o skuteczności prowadzonego procesu. Na podstawie przeprowadzonych testów ferronometrycznych stwierdzono, że po wprowadzeniu chlorków poliglinu (PAC11, PAC12 i PAC13) do wody, niezależnie od pH, zawartość form monomerowych glinu nie ulegała na tyle istotnym zmianom, aby wpływać na skuteczność koagulacji. Jednak zakres pH wody był czynnikiem wpływającym na mechanizm procesu, który był ściśle związany zarówno z pierwotną charakterystyką koagulantów, jak i formą występowania substancji organicznych w wodzie. Przy  $pH=4,8\div 5,0$  produkty hydrolizy koagulantów wysokopolimeryzowanych występowały praktycznie w formie

rozpuszczonej, natomiast produkty hydrolizy koagulantów o znacznym udziale monomerów zawierały, oprócz rozpuszczonych form glinu, również formy strącone. Podczas koagulacji z korektą pH do 4,8÷5,0, koagulant PAC13 okazał się najskuteczniejszym spośród testowanych reagentów. W zakresie pH=7,5÷7,9 nie zostały stworzone optymalne warunki do usuwania substancji organicznych, gdyż nie zanotowano różnic w skuteczności oczyszczania wody pomiędzy koagulantem o największym i najmniejszym udziale form polimerowych glinu. Dominującym mechanizmem usuwania substancji organicznych z wody był wówczas mechanizm koagulacji wymiatającej.

## LITERATURA

1. M. KŁOS, J. GUMIŃSKA: Wykorzystanie pomiaru liczby cząstek do optymalizacji dawki koagulantu w oczyszczaniu wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 25–28.
2. D. PERNITSKY, J. EDZWALD: Selection of alum and polyaluminum coagulants: Principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 2006, Vol. 55, pp. 121–141.
3. B. SHI, Q. WEI, D. WANG, Z. ZHU, H. TANG: Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, Vol. 296, No. 1–3, pp. 141–148.
4. D. WANG, W. SUN, Y. XU, H. TANG, J. GREGORY: Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACI. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, Vol. 243, No. 1–3, pp. 1–10.
5. D. PERNITSKY, J. EDZWALD: Solubility of polyaluminum coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 2003, Vol. 52, No. 6, pp. 395–406.
6. M. KŁOS, J. GUMIŃSKA: Badania nad określeniem stopnia spolimeryzowania wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 27–31.
7. J. GUMIŃSKA: Zastosowanie pomiaru liczby cząstek do analizy mechanizmu i skuteczności procesu koagulacji zanieczyszczeń wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 2, ss. 21–26.
8. Z. CHEN, Z. LUAN, Z. JIA, X. LI: Study on the hydrolysis precipitation behavior of Keggin Al<sub>13</sub> and Al<sub>30</sub> polymers in polyaluminum solutions. *Journal of Environmental Management* 2009, Vol. 90, No. 8, pp. 2831–2840.
9. M. YAN, D. WANG, J. YU, J. NI, M. EDWARDS, J. QU: Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH, alkalinity and speciation. *Chemosphere* 2008, Vol. 71, No. 9, pp. 1665–1673.
10. M. YAN, D. WANG, J. NI, J. QU, C. CHOW, H. LIU: Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 13, pp. 3361–3370.
11. M. YAN, D. WANG, J. QU, W. HE, C. CHOW: Relative importance of Al(III) species (Al<sub>a</sub>, Al<sub>b</sub>, Al<sub>c</sub>) during coagulation with polyaluminum chloride: A case study with the typical micro-polluted source waters. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, Vol. 316, No. 2, pp. 482–489.
12. Informacje firmowe o koagulantach. DEMPOL-ECO, Kemi-pol sp. z o.o. (prace niepublikowane).
13. J. EDZWALD, J. TOBIASON: Enhanced coagulation: USA requirements and a broader review. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 63–70.
14. G. KERVEN, P. LARSEN, F. BLAMEY: Detrimental sulfate effects on formation of Al-13 tridecameric polycation in synthetic soil conditions. *Soil Science Society of America Journal* 1995, Vol. 59, pp. 765–771.

### **Guminska, J. Effect of Changes in Al Speciation on the Efficiency of Water Treatment with Pre-hydrolyzed Coagulants. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 2, pp. 17–21.**

**Abstract:** The efficiency of pre-hydrolyzed coagulants at removing natural organic matter (NOM) from water is influenced by the extent to which they have been hydrolyzed, by the type of the pollutants being removed, and the conditions under which the coagulation process is conducted. Ferronometry tests have revealed that upon the addition of polyaluminum chlorides (PAC11, PAC12 and PAC13) the change in the content of monomeric species (Al<sup>III</sup>) was insufficient to exert an influence on the efficiency of the coagulation process, irrespective of the pH applied. However, the pH of the water was found to be a factor that affected the mechanism of the process and was strongly influenced by the characteristics of the coagulants, as well as by the mode of NOM occurrence in the water. Over the pH range

of 4.8 to 5.0, the products obtained from the hydrolysis of high-polymerized coagulants practically contained aluminum in dissolved form; when the coagulants being hydrolyzed included a high proportion of monomers, the hydrolysis products contained aluminum not only in dissolved but also in precipitated form. During coagulation in this pH range, PAC13 was found to be the most efficient among the reagents tested. Coagulation conducted over the pH range of 7.5 to 7.9 failed to provide optimal conditions for the removal of organic matter since no difference was observed in the efficiency of water treatment between the coagulant with the highest and the coagulant with the lowest proportion of polymerized aluminum. The dominating mechanism that governed NOM removal under such conditions was the mechanism of sweep coagulation.

**Keywords:** Coagulation, pre-hydrolyzed coagulants, polyaluminum chloride, natural organic matter, transformation of Al species.