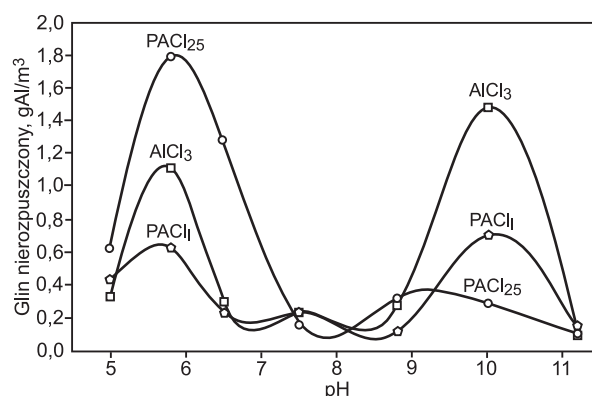


Jolanta Gumińska

Modyfikacja układu klasycznej koagulacji przez wprowadzenie recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego

W celu poprawy przebiegu procesu koagulacji często stosuje się koagulanty wstępnie zhydrolizowane, które w przypadku większości ujmowanych wód poprawiają skuteczność ich oczyszczania. Pomimo wielu zalet wynikających ze stosowania koagulantów zawierających produkty ich wstępnej hydrolizy, pojawia się problem glinu pozostałego (resztkowego), którego ilość i forma występowania zależą od stopnia spolimeryzowania koagulantu. Glin pozostały w wodzie występuje głównie w postaci drobnych cząstek, które ze względu na ich wielkość ($1\div 5\ \mu\text{m}$) nie wpływają istotnie na wartość mętności wody. Pomiar ilości glinu pozostałego w wodzie, prowadzony standardową metodą kolorymetryczną, nie zawsze wskazuje na wzrost jego zawartości w wodzie oczyszczonej, co wynika z obecności – nieoznaczalnych tą metodą – form glinu. Zawartość glinu w formie strąconej jest ściśle związana z ilością Al_3 w koagulancie. W badaniach opisanych w pracy [1] wykazano, że najbardziej wyraźne różnice, biorąc pod uwagę pH wód naturalnych, występują przy pH w zakresie $5,8\div 6,5$. Wyjaśnieniem tego faktu jest analiza wpływu poszczególnych form glinu i procesów ich transformacji na mechanizm koagulacji, a w konsekwencji na właściwości powstających kłaczków, w tym ich zdolność do sedymentacji. Formy glinu o dużym stopniu spolimeryzowania wprawdzie skutecznie destabilizują cząstki koloidalne, ale powstające kłaczkami nie są wystarczająco duże, aby zapewnić ich skuteczną sedymentację. Glin pozostaje wówczas głównie w formie drobnych cząstek. Tridekamery glinu powstające *in situ*, w wyniku transformacji monomerów, nie są natomiast tak stabilne jak formy będące produktami wstępnej hydrolizy i szybko ulegają przemianom do formy strąconej. W związku z tym, w przypadku chlorków poliglinu o małym stopniu spolimeryzowania, większość form Al_3 powstaje *in situ*, a w konsekwencji ulega transformacji do form strąconych [2, 3]. Dlatego też oczyszczanie wody w zakresie pH od 5,8 do 6,5 z zastosowaniem koagulantu o dużym udziale polimerowych form glinu powoduje, że w wodzie oczyszczonej pozostaje więcej cząstek glinu w stosunku do koagulantu o mniejszym stopniu polimeryzacji, ze względu na ich gorsze właściwości sedymentacyjne (rys. 1). Gdy proces koagulacji prowadzony jest w wyższym zakresie pH ($7,5\div 8,5$), to różnice w ilości glinu resztkowego w wodzie w formie nierozpuszczonej są nieznaczne, co wynika z faktu, że dominującymi produktami hydrolizy, niezależnie od stopnia spolimeryzowania koagulantu, są wówczas strącone formy glinu.



Rys. 1. Zawartość glinu pozostałego w wodzie w przypadku koagulantów o różnym stopniu polimeryzacji w zależności od pH [1]

Fig. 1. Residual Al content in water for coagulants of various polymerization degree as a function of pH [1]

Szczegółową analizę form glinu pozostałego w wodzie po procesie koagulacji, z zastosowaniem koagulantów o różnym stopniu polimeryzacji, przeprowadzono w pracy [4]. Procesowi oczyszczania poddano wodę o małej mętności oraz niewielkiej zawartości rozpuszczonych substancji organicznych (RWO). Woda po procesie koagulacji miała pH około 8. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na określenie, które z form glinu w koagulancie wpływały na zawartość glinu pozostałego w formie monomerowej, polimerowej oraz w połączeniach ze związkami organicznymi. Prowadzenie koagulacji przy tym pH spowodowało, że praktycznie w większości glin pozostały występował w formie nierozpuszczonej, co potwierdzało wyniki uzyskane w pracy [1]. Analizując obecność glinu w formie rozpuszczonej stwierdzono, że najmniejsza jego zawartość, w tym monomerów o największej toksyczności, występowała w wodzie oczyszczonej z użyciem koagulantu o największym udziale tridekamerów. Koagulant ten zapewnił uzyskanie najmniejszej zawartości rozpuszczonego glinu resztkowego w każdej formie. W przypadku koagulantów o mniejszym stopniu polimeryzacji glin rozpuszczony występował głównie w połączeniach organicznych, jednak w takich połączeniach występowały wyłącznie polimery glinu. Nie stwierdzono połączeń glinu, zarówno w formie monomerów, jak i polimerów, ze związkami organicznymi w przypadku koagulantu o największej zawartości form polimerowych. Wyniki te wyjaśniają problemy z oznaczeniem rozpuszczonego glinu po procesie oczyszczania wody koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi standardową metodą kolorymetryczną, ponieważ ta metoda nie pozwala na oznaczenie glinu w połączeniach organicznych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań pilotowych w układzie koagulacji z recyrkulacją osadu pokoagulacyjnego w dwóch wariantach wprowadzania recyrkulatu do układu, tzn. do mieszacza hydraulicznego bądź do komory flokulacji. Celem badań było określenie, czy różne warunki mieszania osadu recyrkulowanego z wodą, a tym samym różna wielkość, struktura i właściwości pojawiających się w układzie kłaczków osadu pokoagulacyjnego, wynikające ze stopnia ich rozpadu, mają wpływ na aglomerację drobnych cząstek produktów hydrolizy koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Ponadto określono możliwość poprawy skuteczności koagulacji, głównie przez zmniejszenie zawartości RWO, który w przypadku oczyszczanej wody był podstawowym zanieczyszczeniem ze względu na obecność prekursorów THM. Podczas badań laboratoryjnych stwierdzono, że wprawdzie w wyniku rozpadu kłaczków osadu pokoagulacyjnego przy dużej prędkości obrotowej mieszadła następował nieznaczny wzrost mętności wody w stosunku do typowej koagulacji, jednak procesowi rozpadu kłaczków towarzyszyła zwiększona skuteczność usuwania rozpuszczonych związków organicznych.

Metoda badań

Układ badawczy został zainstalowany w zakładzie wodociągowym, w którym proces oczyszczania wody został zoptymalizowany pod względem usuwania substancji organicznych. Koagulację i sedymentację prowadzono w zespolonej dwusekcyjnej komorze flokulacji z mieszadłami i osadniku z pakietami sedymentacyjnymi. Parametry hydrauliczne układu były następujące:

- szybkie mieszanie realizowane w mieszaczu hydraulicznym,
- flokulacja (komora dwusekcyjna): 2×11 min,
- obciążenie hydrauliczne osadnika: $1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$,
- stopień recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego: 5,3%.

Osad pokoagulacyjny z leja osadnika był częściowo zawracany do mieszacza hydraulicznego lub do komory flokulacji, natomiast osad nadmierny okresowo usuwano z układu.

Do badań pilotowych wytypowano koagulant o dużym udziale polikationów Al_{13} (47,2%). Wybór ten wynikał z faktu, że podstawowym założeniem było wytworzenie kłaczków najbardziej odpornych na rozpad, przy jednocześnie dobrych właściwościach sedymentacyjnych. Wyniki przeprowadzonych testów pokazały, że podatność kłaczków na sedymentację po ich rozpadzie zwiększała się wraz ze wzrostem zawartości polimerowych form glinu w koagulancie [5]. Wprawdzie dane literaturowe wskazują, że w przypadku koagulacji zanieczyszczeń wody zawierającej kwasy humusowe kłaczkami powstające podczas koagulacji reagentem hydrolizującym są większe zarówno po rozpadzie, jak i po ich reaglomeracji (w stosunku do kłaczków powstających z udziałem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych), jednak to nie oznacza, że są one bardziej podatne na sedymentację [6]. Struktura kłaczków powstających podczas koagulacji reagentami o dużej polimeryzacji jest bardziej zwarta w porównaniu do kłaczków obserwowanych podczas koagulacji reagentami o mniejszej zawartości polimerów, co wpływa na ich większą gęstość, a tym samym lepszą podatność na separację podczas sedymentacji.

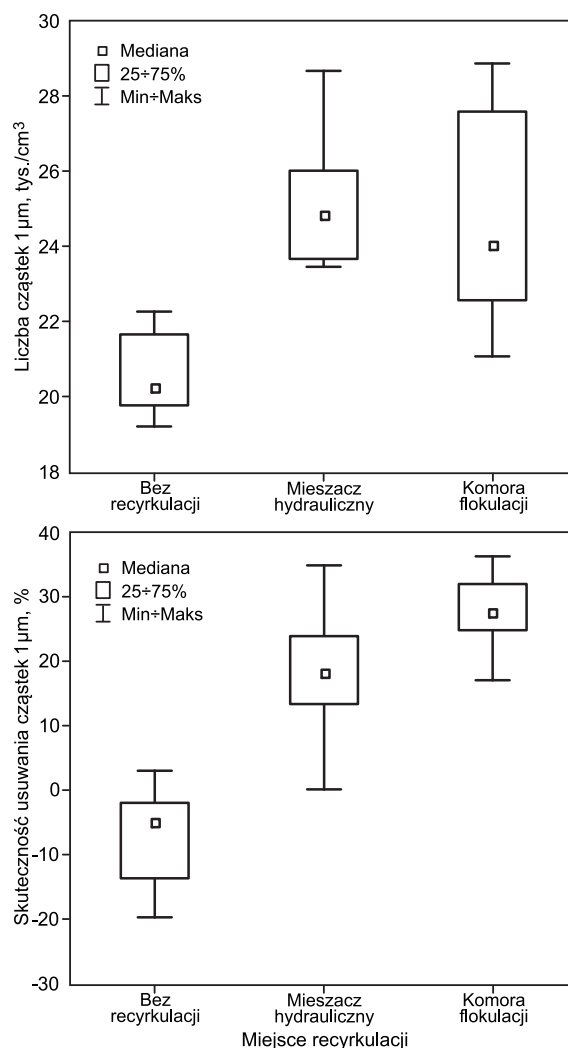
Instalacja pilotowa była zasilana wodą doprowadzaną równocześnie do układu technicznego. W czasie badań ujmowana woda charakteryzowała się temperaturą w zakresie $2 \div 5 \text{ }^\circ\text{C}$, a jej pH mieściło się w przedziale $7,0 \div 7,2$.

Wartości pozostałych analizowanych wskaźników jakości wody przedstawiono na rysunkach 2–7 (górna część).

Jako podstawowy wskaźnik oceny skuteczności procesu oczyszczania wody przyjęto liczbę cząstek, która pozwala na obserwację zjawiska nadmiernego wzrostu zawartości drobnych cząstek związanego z prowadzeniem oczyszczania wody zgodnie z mechanizmem koagulacji wymiatającej, czyli w warunkach przesycenia wody produktami hydrolizy koagulantu. Dodatkowo przeprowadzono pomiary mętności i barwy (pozarowej) wody oraz absorbancji w nadfiolecie ($\text{UV}_{254\text{nm}}^1$) próbek sączonych ($0,45 \mu\text{m}$) i niesączonych. Pomiar liczby cząstek wykonano z użyciem analizatora ARTI WPC21 firmy Hach, natomiast mętność wody określono za pomocą aparatu Turbimax W CUS41. Do pomiaru absorbancji w nadfiolecie wykorzystano sondy firmy Hach typ UVAS plus sc.

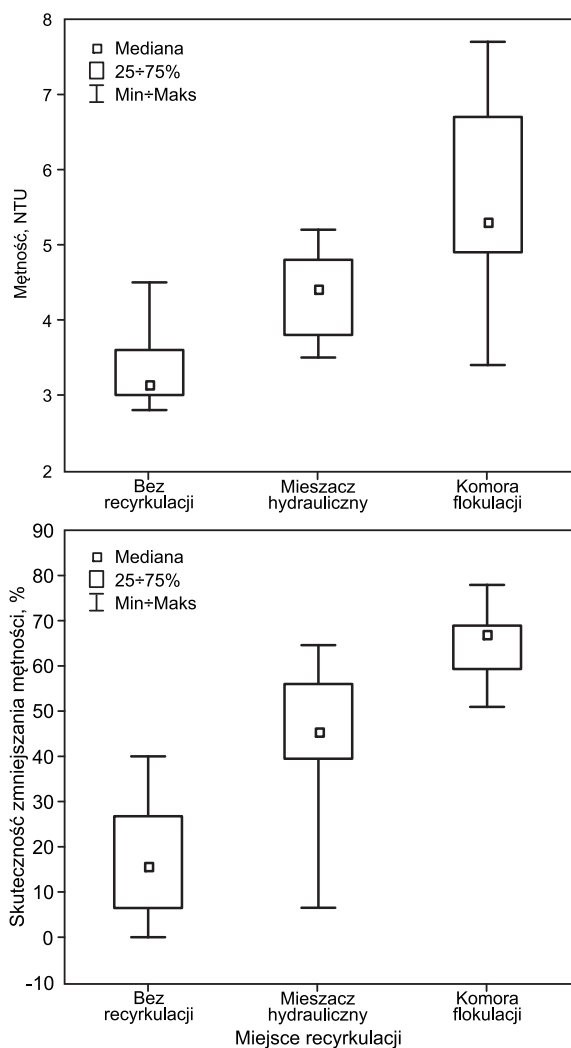
Dyskusja wyników badań

Dobierając parametry technologiczne procesu koagulacji należy dokonać wyboru kryterium optymalizacyjnego. Konieczność wyboru tego kryterium wynika z faktu, że uzyskanie największej skuteczności klarowania (zmniejszenia mętności) wody oczyszczonej nie pokrywa się z uzyskaniem najmniejszej zawartości substancji organicznych,

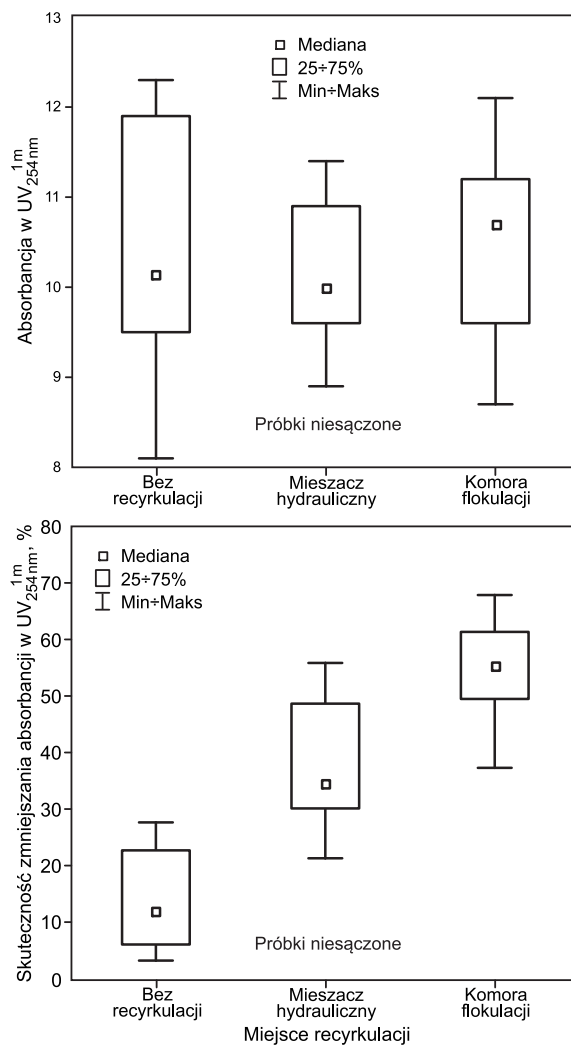


Rys. 2. Liczba cząstek o wielkości 1 µm w wodzie i skuteczność ich usuwania

Fig. 2. Number of 1 µm particles in water and its removal efficacy



Rys. 3. Mętność wody i skuteczność jej zmniejszania
Fig. 3. Water turbidity and its reduction efficacy



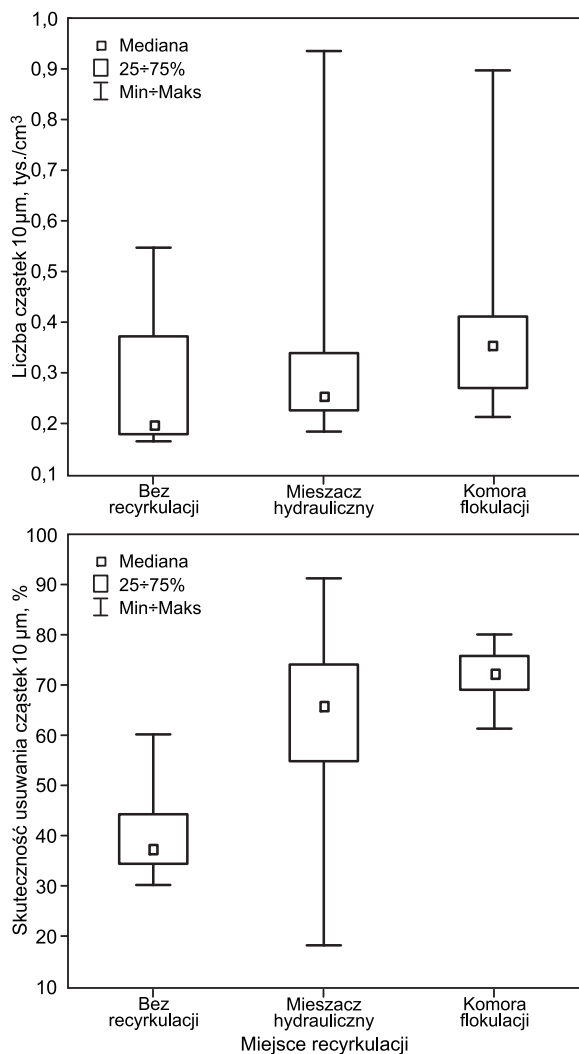
Rys. 4. Absorbancja w nadfiolecie (próbki niesączone) i skuteczność jej zmniejszania
Fig. 4. UV-absorbance (unfiltered samples) and its reduction efficacy

szczególnie w formie rozpuszczonej. W przeprowadzonych badaniach przyjęto, że głównym celem oczyszczania wody jest jak największa skuteczność usunięcia z niej związków organicznych. Takim kryterium kieruje się również eksploatator układu technicznego, co wynika głównie z okresowej obecności prekursorów ubocznych produktów utleniania (dezynfekcji) w wodzie zasilającej stację oczyszczania. Przyjęcie takiego założenia oznacza, że proces koagulacji powinien być prowadzony zgodnie z mechanizmem koagulacji wymiatającej, co skutkuje pojawieniem się znaczącej liczby drobnych cząstek z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami organicznymi, ale z nieneutralizowanym ładunkiem powierzchniowym. W praktyce problem ten rozwiązywany jest przez stosowanie flokulantów organicznych, jednak jedną z podstawowych wad tego typu rozwiązań jest nie tylko niebezpieczeństwo powstania ubocznych produktów dezynfekcji, ale również przedostawanie się polielektrolitu na złoża filtrów i zmniejszenie ich pojemności czynnej w przypadku niewłaściwie dobranej dawki. Prawidłowy dobór dawki flokulantu jest bardzo trudny, szczególnie wówczas, gdy wodę charakteryzuje duża zmienność jakości w ciągu doby.

Skuteczną metodą zapobiegania negatywnym skutkom prowadzenia koagulacji wymiatającej jest wprowadzenie układu recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego. Mechanizm

aglomeracji cząstek zawiesin opiera się wówczas na częściowej neutralizacji potencjału elektrokinetycznego zanieczyszczeń ujmowanej wody ładunkiem powierzchniowym recyrkulowanych zawiesin pokoagulacyjnych, co teoretycznie powinno pozwolić na zmniejszenie dawki koagulantu, a tym samym przeciwdziałać powstawaniu drobnych cząstek koagulantu strącających się w warunkach przesylenia wody związkami glinu. Uzyskanie wymaganej skuteczności oczyszczania w układzie koagulacji z recyrkulacją osadu uzależnione jest od prawidłowo dobranej stopnia recyrkulacji osadu oraz wieku osadu [7, 8]. Wyniki wcześniejszych badań pokazały, że skuteczność oczyszczania wody ulega istotnemu pogorszeniu wraz ze wzrostem wieku osadu. Oznacza to, że najkorzystniejszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie układu z ciągłym usuwaniem osadu nadmiernego, aby do komory koagulacji był stale zawracany świeży osad. W układzie badawczym osad nadmierny był okresowo usuwany, gdyż pojemność leja osadnika nie pozwalała na odpowiednie zagęszczenie osadu.

Wyniki badań wykazały, że podczas oczyszczania wody z wykorzystaniem mechanizmu koagulacji wymiatającej miejsce wprowadzenia recyrkulatu do układu odgrywało istotną rolę, co pokazano na rysunkach 2–7 w ich dolnych częściach. Wyniki te potwierdziły wnioski z wcześniejszych badań laboratoryjnych, że całkowity rozpad

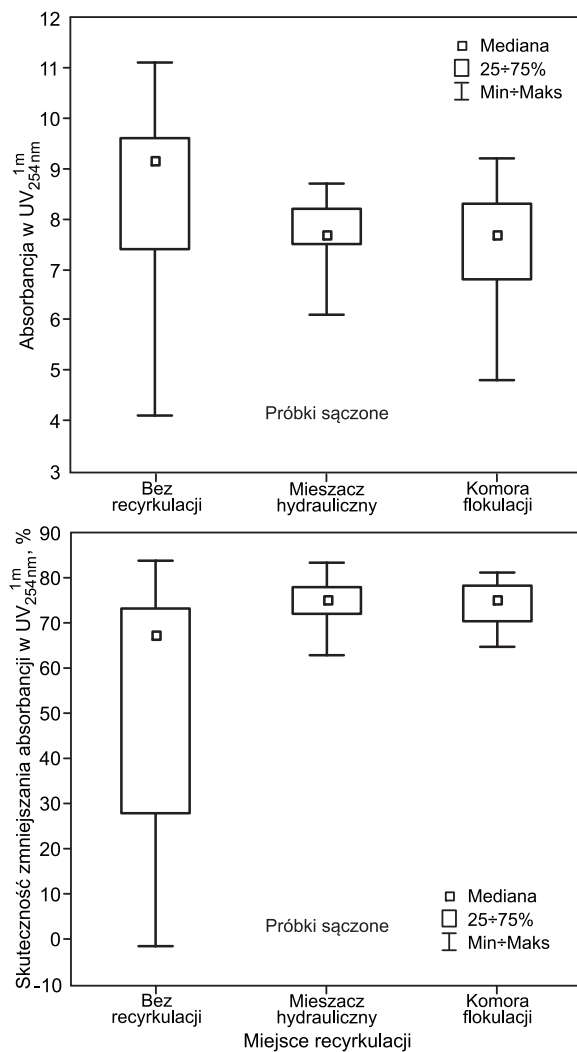


Rys. 5. Liczba cząstek o wielkości 10 μm w wodzie i skuteczność ich usuwania

Fig. 5. Number of 10 μm particles in water and its removal efficacy

kłaczek osadu recykulowanego, który następuje przy wprowadzaniu recykulatu do mieszacza hydraulicznego nie pozwala na ich pełną reaglomerację, pogarszając skuteczność oczyszczania wody w układzie technologicznym w stosunku do wariantu z recykulacją osadu do komory flokulacji. Obrazuje to stopień usunięcia cząstek o rozmiarach 1 μm (rys. 2) oraz skuteczność zmniejszania absorpcji w nadfiolecie (UV_{254nm}^{1m}) w próbkach niesączonej jako wskaźnika zawartości związków organicznych oraz cząstek koloidalnych i drobnych zawiesin w wodzie (rys. 4). Zanotowano również pogorszenie skuteczności usuwania cząstek o rozmiarach 10 μm po wprowadzeniu osadu do mieszacza (rys. 5). Oznaczało to gorsze właściwości sedymentacyjne powstających kłaczek. Jednak niezależnie od miejsca wprowadzania recykulatu skuteczność zmniejszania wartości wszystkich analizowanych wskaźników jakościowych była większa od skuteczności uzyskanej podczas oczyszczania wody bez zastosowania recykulacji osadu.

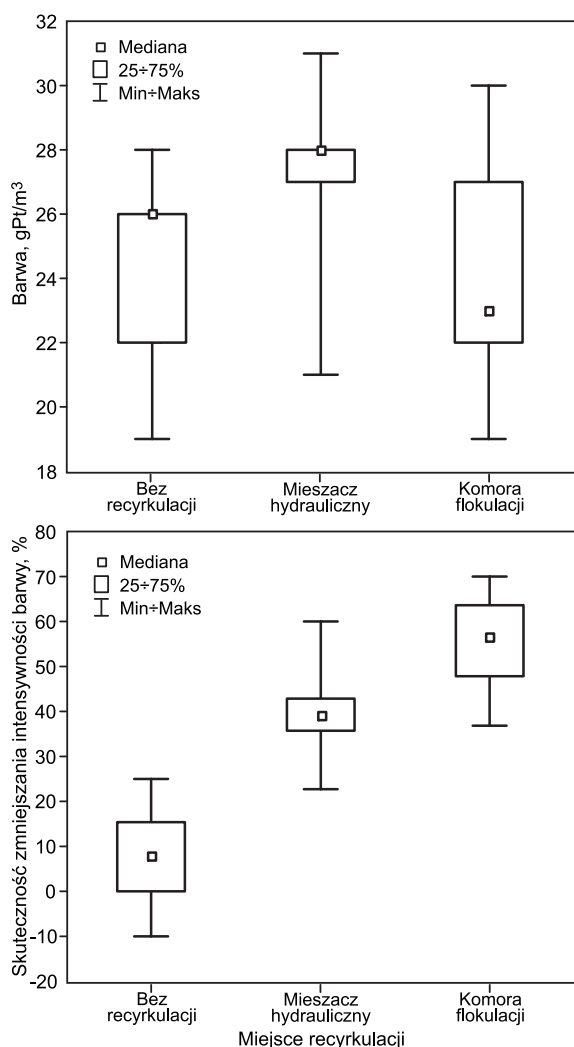
W układzie koagulacji bez recykulacji osadu stwierdzono wzrost liczby cząstek 1 μm po procesie oczyszczania w stosunku do ujmowanej wody, czemu towarzyszyło zmniejszenie mętności wody (rys. 2 i 3). Potwierdza to brak możliwości wychwycenia nadmiernej ilości strąconych form glinu na podstawie standardowo wykonywanego



Rys. 6. Absorbancja w nadfiolecie (próbki sączone) i skuteczność jej zmniejszania

Fig. 6. UV-absorbance (filtered samples) and its reduction efficacy

pomiaru mętności. Analizując zmiany mętności wody, ze względu na statystycznie istotne różnice wartości mętności wody doprowadzanej do układu bez recykulacji oraz do układów z recykulacją, nie można było jednoznacznie określić wpływu warunków mieszania recykulatu na skuteczność zmniejszania mętności. Nie zanotowano także wpływu warunków mieszania recykulatu z wodą na skuteczność usuwania rozpuszczonych związków organicznych, głównie kwasów humusowych, oznaczonych jako absorbancja w nadfiolecie (UV_{254nm}^{1m}) w próbkach sączonej (rys. 6). Stwierdzono natomiast, że podczas koagulacji bez recykulacji osadu skuteczność zmniejszania absorpcji w nadfiolecie (w próbkach sączonej) wahała się w szerokim zakresie. Wahanie te nie wynikały jednak z gorszej jakości wody oczyszczonej, o czym świadczą stabilne wartości tego wskaźnika w zakresie 2,6÷3,0. Analiza jakości wody zasilającej wykazała, że w czasie, kiedy układ pracował bez recykulacji osadu notowano większą chwilową zmienność absorpcji próbek ujmowanej wody, w porównaniu do pozostałych wariantów układu technologicznego, z czego wynikały znaczące różnice skuteczności procesu w usuwaniu rozpuszczonych substancji organicznych. Dość znaczną zmienność absorpcji próbek ujmowanej wody obserwowano również podczas prowadzenia



Rys. 7. Barwa wody i skuteczność zmniejszania jej intensywności
Fig. 7. Water color and its intensity reduction efficacy

procesu oczyszczania w układzie z recyrkulacją osadu do komory flokulacji. W tym przypadku uzyskano wprawdzie mniejsze wartości absorbancji, nawet znacznie poniżej 2, jednak prawdopodobnie wynikało to z większej mętności ujmowanej wody w tym etapie badań, która wspomagała proces koagulacji. Podczas testów, w których nie stosowano recyrkulacji, mętność wody zasilającej była znacznie mniejsza, co zdecydowanie pogorszyło warunki prowadzenia procesu. W tych warunkach próby dalszego zmniejszenia absorbancji w nadfiolecie (w próbkach sączonych) w procesie typowej koagulacji były nieskuteczne. Zwiększenie dawki koagulantu nie dało pożądanych skutków, a jedynie nastąpił wzrost ilości glinu pozostałego w wodzie w postaci niezaglomerowanych cząstek. Dlatego też próby zwiększenia skuteczności sorpcji zanieczyszczeń organicznych poprzez recyrkulację osadu do mieszacza nie powiodły się. Ewentualne małe różnice przy niestabilnej jakości ujmowanej wody były nie do wychwycenia [9]. Zmiany intensywności barwy wody po procesie oczyszczania przedstawiono na rysunku 7.

Wyniki wcześniejszych własnych badań laboratoryjnych wskazują, że znaczące zmniejszenie dawki koagulantu jest możliwe przez recyrkulację osadu w warunkach koagulacji prowadzonej zgodnie z mechanizmem neutralizacji ładunku. Dalsze badania będą zmierzały do zweryfikowania wyników tych badań w skali pilotowej.

Wnioski

♦ Optymalizacja układu oczyszczania wody, której celem jest usunięcie rozpuszczonych związków organicznych, wymaga prowadzenia procesu koagulacji zgodnie z mechanizmem koagulacji wymiatającej. Prowadzenie koagulacji w warunkach przesycenia wody produktami hydrolyzy koagulantu skutkuje pojawianiem się w odpływie z osadnika glinu w postaci drobnych cząstek ($1\div 5\ \mu\text{m}$).

♦ Wyniki badań pilotowych wskazują, że oczyszczanie wody w układzie koagulacji z recyrkulacją osadu pokoagulacyjnego zarówno do komory flokulacji, jak i do mieszacza hydraulicznego umożliwia zmniejszenie negatywnych skutków koagulacji wymiatającej, jednak większą skuteczność procesu uzyskano z zastosowaniem recyrkulacji osadu do komory flokulacji.

♦ Zastosowanie osadu pokoagulacyjnego w układzie oczyszczania wody, niezależnie od miejsca jego wprowadzenia, nie spowodowało zwiększenia skuteczności usuwania rozpuszczonych związków organicznych oznaczonych jako absorbancja w nadfiolecie (próbki sączone). Proces typowej koagulacji zapewnił uzyskanie wody oczyszczonej o małej wartości tego wskaźnika, dlatego też próby dalszego ograniczenia ilości zanieczyszczeń organicznych nie powiodły się. Zwiększenie dawki koagulantu nie dało pożądanych skutków, a spowodowało jedynie dalsze zwiększenie zawartości glinu pozostałego w wodzie w postaci niezaglomerowanych cząstek.

LITERATURA

1. M. YAN, D. WANG, J. QU, W. HE, C. CHOW: Relative importance of hydrolyzed Al(III) species 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.
2. D. WANG, W. SUN, Y. XU, H. TANG, J. GREGORY: Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, Vol. 243, No. 1–3, pp. 1–10.
3. W. XU, B. GAO, Q. YUE, Q. WANG: Effect of preformed and non-preformed Al_{13} species on evolution of floc size, strength and fractal nature of humic acid flocs in coagulation process. *Separation and Purification Technology* 2011, Vol. 78, No. 1, pp. 83–90.
4. Z. YANG, B. GAO, B. CAO, W. XU, Q. YUE: Effect of $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ ratio on the coagulation behavior and residual aluminum speciation of polyaluminum chloride (PAC) in surface water treatment. *Separation and Purification Technology* 2011, Vol. 80, No. 1, pp. 59–66.
5. J. GUMIŃSKA, M. KŁOS: Analysis of post-coagulation flocs properties in aspect of coagulant choice. *Environment Protection Engineering* 2012, Vol. 38, No. 1, pp. 102–114.
6. Y. WANG, B. GAO, X. XU, W. XU, G. XU: Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, Vol. 332, No. 2, pp. 354–359.
7. J. GUMIŃSKA, M. KŁOS: Role of recycled sludge age in coagulation of colored water. *Archives of Environment Protection* 2009, Vol. 35, No. 1, pp. 33–43.
8. I. PŁONKA, K. BARBUSIŃSKI: Preliminary research into the digestion of post-coagulation sludge. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 3, pp. 59–67.
9. M. KŁOS: Sterowanie dawką koagulantu jako element optymalizacji procesu koagulacji. W: M.M. SOZAŃSKI [red.]: *Zaopatrzenie w Wodę, Jakość i Ochrona Wód – Zagadnienia Współczesne*. PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2010, t. I, ss. 385–396.

Guminska, J. Modification of Conventional Coagulation System by Application of Post-coagulation Sludge Recirculation. *Ochrona Srodowiska* 2013, Vol. 35, No. 3, pp. 17–22.

Abstract: Treatment process optimization aiming to remove dissolved organic compounds requires coagulation to be carried out according to the sweep coagulation mechanism. When carried out under conditions of oversaturation with hydrolysis products, coagulation results in excessive residual aluminum in the form of fine particles in the settling tank effluent. In the pilot tests effect of mixing conditions of the recirculated sludge and water (post-coagulation sludge recirculation to hydraulic mixer or to flocculator) on the particle content reduction efficacy has been

determined. Influence of mixing conditions of water and the recirculated sludge on potential improvement of dissolved organic compound removal efficacy has also been evaluated. It was shown that coagulation-based water treatment system with post-coagulation sludge recirculation (both to flocculator and hydraulic mixer) can reduce negative effects of sweep coagulation. Higher efficacy was obtained for a system with sludge recirculation to flocculator. Due to raw water quality variability and high effectiveness of conventional coagulation, attempts to reduce the dissolved organic compound content further by post-coagulation sludge recirculation were ineffective.

Keywords: Water treatment, sweep coagulation, pre-hydrolyzed coagulant, mixing conditions.