

Jolanta Gumińska

Stabilizowanie przebiegu koagulacji zanieczyszczeń wody o zmiennej jakości przez zastosowanie recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego

Kłaczkowate zawiesiny pokoagulacyjne w procesach sedymentacji i zagęszczania tracą swoje indywidualne cechy i łączą się, tworząc osady zaliczane do spójnych układów dyspersyjnych o strukturze quasi-jednorodnej. Właściwości struktury kłaczkowatej osadów pokoagulacyjnych zależą od składu i jakości oczyszczanej wody, stosowanych reagentów oraz rozwiązania i sposobu eksploatacji urządzeń, w których powstają osady. Kłaczkowate osady charakteryzują się nietrwałą strukturą, co wskazuje na celowość oceny ich stabilności jako właściwości określającej działania sił grawitacji i hydrodynamicznych na tę strukturę. Typowe osady powstające w zakładach oczyszczania wody to uwodnione osady pokoagulacyjne zawierające wodorotlenki glinu lub żelaza, które charakteryzują się strukturą bezpostaciową (amorficzną). Osady pokoagulacyjne nie są stabilne i ulegają starzeniu (synerezie) wraz z upływem czasu. Jest to proces samoistny, wynikający z właściwości samej struktury tych osadów. Proces synerезy polega na tworzeniu się dodatkowych wiązań między cząstkami tworzącymi strukturę oraz postępującej krystalizacji, a także na zmniejszaniu zdolności wiązania wody przez osad. Jako kryterium prognozujące wiele istotnych właściwości technologicznych zawiesin i osadów pokoagulacyjnych przyjmuje się ich powierzchnię właściwą i strukturę kłaczków. Wyznaczone na podstawie pomiarów izoterm adsorpcji wartości parametrów struktury kapilarnej (objętość porów, rozkład objętości porów) osadów pokoagulacyjnych wskazują na bardzo duże zróżnicowanie w zależności od źródła pochodzenia osadów [1].

Próby wykorzystania osadu pokoagulacyjnego w technologii wody były już podejmowane wielokrotnie. Dotychczas jednak dotyczyły wykorzystania osadów powstających z udziałem koagulantów hydrolizujących do zwiększenia skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody. Możliwość wykorzystania osadu powstałego w koagulacji konwencjonalnej (tj. po następujących po sobie procesach flokulacji i sedymentacji) wynika z faktu, że cząstki zawiesin pokoagulacyjnych wykazują zdolności adhezyjne i adsorpcyjne. Mogą one nie tylko adsorbować koloidy i drobne zawiesiny znajdujące się w oczyszczanej wodzie, lecz przede wszystkim wpływają na szybsze tworzenie się kłaczków i ich aglomerację. Wytrącony osad pokoagulacyjny, wprowadzany do komory flokulacji, z powodzeniem zastępuje wówczas obciążniki. Cząstki osadu pokoagulacyjnego pełnią

w takim układzie funkcję zarodków procesu flokulacji, przyspieszają reakcje chemiczne i tworzenie się większych aglomeratów. Flokulacja zachodzi wówczas szybciej, wytworzone kłaczkowate osady są większe i cięższe, a dzięki temu czasy flokulacji i sedymentacji ulegają skróceniu [2, 3]. Na podstawie analizy zmian wartości potencjału elektrokinetycznego cząstek stwierdzono, że osad pokoagulacyjny powstający w wyniku koagulacji chlorkiem poliglinu o dużym stopniu polimeryzacji cechuje się znacznie większą zdolnością do neutralizacji ładunku zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie niż osad powstający podczas koagulacji siarczanem glinu [4]. Pozwala to na stosowanie mniejszych dawek koagulantów w przypadku stosowania do koagulacji reagentów o dużym udziale polikationowych form glinu czy żelaza. Właściwości osadu pokoagulacyjnego są wykorzystywane w urządzeniach z warstwą osadu zawieszono, które działają podobnie jak złoża filtracyjne o dużej zdolności adsorpcyjnej. Z uwagi na mechanizm koagulacji w warstwie osadu zawieszono, proces prowadzony w tych urządzeniach jest więc koagulacją objętościową, natomiast zjawiska hydrauliczne są zbliżone do zjawisk zachodzących podczas koagulacji powierzchniowej zachodzącej w złożu filtracyjnym [5, 6]. Rozwiązanie polegające na recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego bezpośrednio do komór flokulacji zostało wdrożone między innymi w stacji oczyszczania wody „Zbylitowska Góra”.

Wielu autorów wskazuje na potencjalne zagrożenia bakteriologiczne wynikające z zwracania zawiesin pokoagulacyjnych do głównego ciągu technologicznego oczyszczania wody [7–9]. Największe niebezpieczeństwo stanowi obecność *Cryptosporidium parvum*, głównie z uwagi na małą podatność tych pierwotniaków na dezaktywację podczas dezynfekcji chlorem. W pracy [7] wykazano, że zjawisku temu można skutecznie zapobiegać, zachowując odpowiednie warunki przebiegu procesów oczyszczania wody oraz prowadząc ciągły monitoring jakości wody. Ponieważ badania mikrobiologiczne na obecność tych pasożytów są bardzo pracochłonne, można do tego celu wykorzystać również metody pośrednie z zastosowaniem licznika cząstek, który pozwala na określenie liczby i rozkładu wielkości cząstek obecnych w wodzie. Wyniki badań wskazują, że występuje istotna korelacja między liczbą cząstek a liczebnością *Cryptosporidium parvum* i *Giardia lamblia*. Ze względu na rozmiary bakterii patogennych (powyżej 5 µm), zastosowanie pomiaru mętności wody jest mniej wiarygodne, ponieważ standardowe pomiary wartości tego wskaźnika pozwalają na wykrycie obecności cząstek mniejszych od 1 µm [10–13].

W artykule przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego do komory flokulacji w celu stabilizacji przebiegu procesu koagulacji zanieczyszczeń wody o małej zdolności buforowej w warunkach nagłych zmian jej składu, prowadzonego z zastosowaniem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Ponieważ problem stabilnej pracy układu oczyszczania dotyczy przede wszystkim wód o zmiennej jakości (zarówno dobowej, jak i godzinowej), dlatego też badania w skali ułamkowo-technicznej przeprowadzono w stacji oczyszczania ujmującej wodę górską [14].

Metody badań

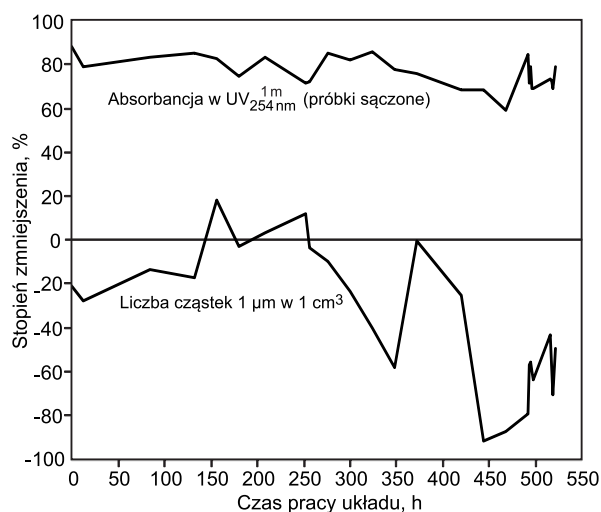
Proces oczyszczania wody realizowano w zmodyfikowanym układzie koagulacji, który składał się z mieszacza statycznego, zespolonej dwusekcyjnej komory flokulacji z mieszadłami i komory sedimentacji z pakietami sedimentacyjnymi oraz węzła recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego. Wydajność układu oczyszczania wody wynosiła $750 \text{ dm}^3/\text{h}$, czas flokulacji około 20 min, natomiast obciążenie hydrauliczne osadnika około $1,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$. Badany układ pracował w sposób ciągły. Osad pokoagulacyjny z leja osadowego był częściowo zwracany do komory flokulacji. Stopień recyrkulacji wynosił 6% i został on wytypowany na podstawie wcześniej przeprowadzonych kilkumiesięcznych testów. Osad nadmierny był usuwany okresowo. Układ pomiarowo-kontrolny składał się z analizatora prądu strumieniowego oraz liczników cząstek, pompy dawkującej, przetwornika sygnału z sond pomiarowych UV oraz przemiennika częstotliwości napędów mieszadeł wolnego mieszania. Podczas cyklu badawczego (trwającego dwa tygodnie) stosowano stałą dawkę (28 g/m^3) chlorku poliglinu o dużym stopniu polimeryzacji, codziennie kontrolując dawkę koagulantu na podstawie wyników testów naczyniowych. Analiza porównawcza tych testów wskazała, że często proces realizowano w warunkach przedawkowania lub z zastosowaniem zbyt małej dawki chlorku poliglinu. Po cyklu badań w układzie zmodyfikowanym, w celach porównawczych przeprowadzono badania bez recyrkulacji osadu (klasyczna koagulacja objętościowa), przy tej samej dawce koagulantu.

Jako podstawowy cel procesu oczyszczania wody powierzchniowej przyjęto uzyskanie maksymalnej skuteczności usuwania rozpuszczonych związków organicznych, a zwłaszcza prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji. Z uwagi na jakość ujmowanej wody i przyjęty cel jej oczyszczania, konieczne było prowadzenie procesu klarowania wody zgodnie z mechanizmem koagulacji wymiatającej (pogłębionej koagulacji). Oznaczało to, że nie było możliwości sterowania dawką koagulantu na podstawie wskazań analizatora prądu strumieniowego (SCA – stream current analyzer). W przypadku wody zasilającej układ badawczy zarówno zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO), jak i potencjał tworzenia trójhalometanów (PTTHM) bardzo silnie korelowały z wartościami absorpcji w nadfiolecie ($\lambda=254 \text{ nm}$).

Próbki wody do analiz pobierano 4÷5-krotnie w ciągu doby. Do oceny skuteczności procesu przyjęto pomiary mętności, absorpcji w nadfiolecie ($\text{UV}_{254 \text{ nm}}^1 \text{m}$ – próbki niesączone i sączone przez filtr $0,45 \mu\text{m}$) i barwy pozornej. Dodatkowo analizowano liczbę cząstek o wielkości $1 \mu\text{m}$, co pozwalało na obserwację zjawiska przedawkowania koagulantu związanego z prowadzeniem oczyszczania wody zgodnie z mechanizmem koagulacji wymiatającej.

Dyskusja wyników badań

Podczas eksploatacji układu badawczego jakość ujmowanej wody ulegała istotnym wahaniom, co oznaczało, że stosowana dawka koagulantu wyznaczona do prowadzenia koagulacji objętościowej często nie była dostosowana do jakości oczyszczanej wody. Zastosowanie zbyt małej dawki koagulantu nie pozwalało na skuteczne usunięcie zanieczyszczeń z wody, natomiast jego przedawkowanie wprawdzie nie wpływało na zwiększenie mętności czy wartości absorpcji w nadfiolecie, jednak powodowało wzrost zawartości glinu resztkowego w wodzie, obserwowany podczas pomiaru liczby i wielkości cząstek. Przykład przebiegu zmian liczby cząstek o wymiarach $1 \mu\text{m}$ w wodzie po osadniku w układzie klasycznej koagulacji objętościowej przedstawiono na rysunku 1.



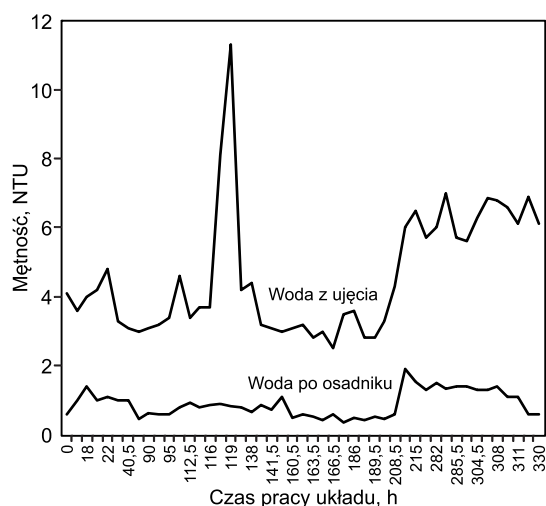
Rys. 1. Wpływ przedawkowania chlorku poliglinu na wartość absorpcji w UV oraz liczbę cząstek o wielkości $1 \mu\text{m}$ przy zmiennej jakości ujmowanej wody

Fig. 1. The effect of PAC overdosing on UV-absorbance and $1 \mu\text{m}$ particle number at varying raw water quality

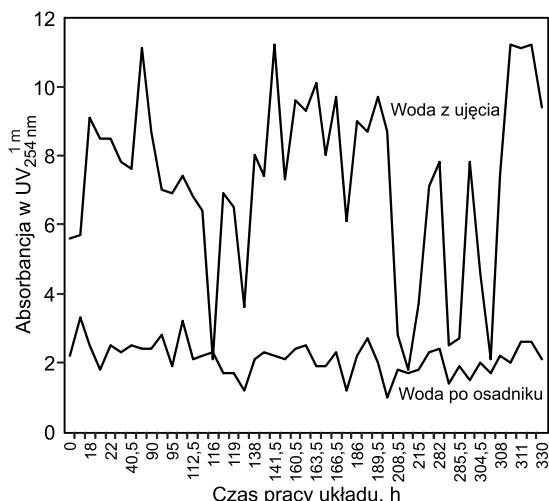
Analiza wykresu pokazuje, że pomimo bardzo dużej skuteczności zmniejszania wartości absorpcji w nadfiolecie (ok. 80%) i małej mętności wody sklarowanej (ok. 2 NTU) występował duży wzrost liczby cząstek o wielkości $1 \mu\text{m}$, co oznaczało, że dawka koagulantu była wówczas znacząco większa niż wymagana do usunięcia zanieczyszczeń z wody. Analiza kinetyki zmian liczby i wielkości cząstek wykazała, że powstające drobne cząstki były strąconymi produktami hydrolizy koagulantu wstępnie zhydrolizowanego. Mętność wody sklarowanej nie korelowała ze zmianą liczby cząstek, co wynikało z faktu, iż pomiar mętności obejmował przede wszystkim cząstki o wielkości około $0,2 \mu\text{m}$.

Wprowadzenie osadu pokoagulacyjnego do komory flokulacji, przy zachowaniu odpowiedniego stopnia recyrkulacji, stabilizowało przebieg procesu koagulacji, zapewniając wysoką jakość wody oczyszczonej w warunkach zmiennej jakości wody zasilającej układ badawczy (rys. 2–5). Wysokiej skuteczności usuwania wszystkich podstawowych zanieczyszczeń nie towarzyszyły negatywne skutki przedawkowania koagulantu w postaci wzrostu liczby cząstek o wielkości $1 \mu\text{m}$.

Roła osadu pokoagulacyjnego i sposób wykorzystania jego właściwości zależały od tego, czy zastosowana dawka koagulantu była zbyt duża czy też zbyt mała w stosunku do dawki wymaganej do usunięcia zanieczyszczeń z wody.

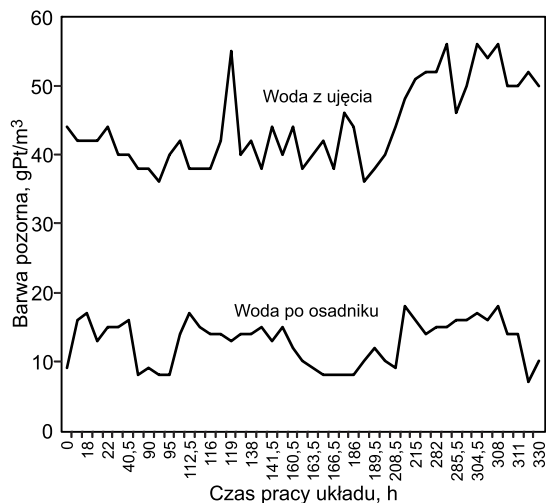


Rys. 2. Wpływ recykulacji osadu pokoagulacyjnego na mętność wody po sedimentacji przy zmiennej jakości ujmowanej wody
 Fig. 2. The effect of post-coagulation sludge recirculation on water turbidity after sedimentation at varying raw water quality



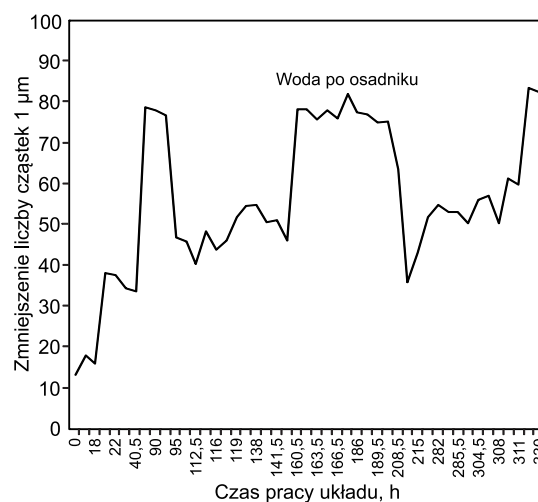
Rys. 3. Wpływ recykulacji osadu pokoagulacyjnego na absorbcję w UV wody po sedimentacji przy zmiennej jakości ujmowanej wody

Fig. 3. The effect of post-coagulation sludge recirculation on water UV-absorbance after sedimentation at varying raw water quality



Rys. 4. Wpływ recykulacji osadu pokoagulacyjnego na intensywność barwy wody po sedimentacji przy zmiennej jakości ujmowanej wody

Fig. 4. The effect of post-coagulation sludge recirculation on water color intensity after sedimentation at varying raw water quality



Rys. 5. Wpływ recykulacji osadu pokoagulacyjnego na skuteczność usuwania cząstek o wymiarach 1 µm przy zmiennej jakości ujmowanej wody

Fig. 5. The effect of post-coagulation sludge recirculation on 1 µm particle removal effectiveness at varying raw water quality

W przypadku prowadzenia koagulacji z zastosowaniem za małej dawki chlorku poliglinu zawiesiny pokoagulacyjne wprowadzane wraz z recykulatem pełniły w pewnym sensie funkcję koagulantu ze względu na fakt, iż cząstki osadu pokoagulacyjnego wciąż były obdarzone dodatkowym ładunkiem powierzchniowym i miały niewykorzystane własności adsorpcyjne. Istotną jest informacją, w jakim stopniu osad pokoagulacyjny pomógł uzupełnić brakującą dawkę koagulantu. Wstępne badania laboratoryjne pokazały, że wprowadzenie osadu pokoagulacyjnego do układu oczyszczania pozwoliło na uzyskanie wody o wymaganej jakości przy dawce koagulantu zmniejszonej o około 20%. Nie można jednak bezpośrednio przenosić efektów uzyskanych w warunkach laboratoryjnych na skalę pilotową, ponieważ w badaniach laboratoryjnych osad pokoagulacyjny był wykorzystany jednorazowo, natomiast w układzie pilotowym, przy uwzględnieniu bilansu masy zawieszin w układzie, osad był wykorzystywany wielokrotnie. Oznacza to, że wraz z upływem czasu wytworzone cząstki osadu pokoagulacyjnego były obdarzone coraz mniejszym ładunkiem powierzchniowym i coraz mniejszymi właściwościami adsorpcyjnymi, wynikającymi z wcześniejszego ich wykorzystania do neutralizacji i adsorpcji ładunku dopływających zanieczyszczeń.

W celu zapewnienia wymaganej jakości wody oczyszczonej, w sytuacji, gdy proces koagulacji, ze względu na zmienną jakość ujmowanej wody, był przez pewien czas prowadzony zbyt dużą dawką chlorku poliglinu, zadaniem recykulacji nie było zwiększenie skuteczności usuwania związków organicznych czy mineralnych, lecz wychwytywanie drobnych kłaczków i zapobieganie ich przedostawaniu się do odpływu z osadnika. Można przypuszczać, że procesy neutralizacji i adsorpcji nie odgrywały wówczas istotnej roli, tak jak to obserwowano podczas niedoboru koagulantu. Oczywiście należy pamiętać, że skuteczność przeciwdziałania skutkom nagłych zmian jakości ujmowanej wody jest ograniczona i ściśle zależy od tego, na ile stosowana dawka koagulantu odbiega od wymaganej. W przypadku dawek koagulantu znacząco mniejszych bądź większych niż wymagana, stosowanie recykulacji może prowadzić do pogorszenia jakości wody sklarowanej w stosunku do efektów uzyskiwanych w klasycznej koagulacji objętościowej.

Podsumowanie

Podczas eksploatacji klasycznych systemów oczyszczania wody o małej zdolności buforowej, opartych na procesie koagulacji, występują trudności w dostosowaniu dawki koagulantu do chwilowych zmian jakości ujmowanej wody. Brak możliwości szybkiej reakcji na te zmiany powoduje, że przez pewien czas następuje przedawkowanie albo stosowanie zbyt małej dawki koagulantu w stosunku do wymaganej wartości, co skutkuje pogorszeniem jakości wody oczyszczonej. Wyniki badań pilotowych wykazały, że skuteczną metodą utrzymania wysokiej i stabilnej skuteczności procesu koagulacji, zarówno w warunkach przedawkowania, jak i stosowania zbyt małej dawki koagulantu wstępnie zhydrolizowanego, jest prowadzenie recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego do układu flokulacji.

LITERATURA

1. M. M. SOZAŃSKI: Technologia usuwania i unieszkodliwiania osadów z uzdatniania wody. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999.
2. A. CHOJNACKI: Woda w przemyśle. Poradnik. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1961.
3. J. KUCHARSKI, A. MONIUSZKO: Oczyszczanie wód i ścieków przemysłowych metodą koagulacji. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1967.
4. J. GUMIŃSKA, A. GUMIŃSKI: Wykorzystanie osadu pokoagulacyjnego do zmniejszenia dawki PACl podczas uzdatniania wody o dużej zawartości rozpuszczonych związków organicznych. *Przemysł Chemiczny* 2015, vol. 94, nr 1, ss. 81–84.
5. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. PWN, Warszawa–Wrocław 2007.
6. Z. ZHOU, Y. YANG, X. LI, W. GAO, H. LIANG, G. LI: Coagulation efficiency and flocs characteristics of recycling sludge during treatment of low temperature and micro-polluted water. *Journal of Environmental Sciences* 2012, Vol. 24, No. 6, pp. 1014–1020.
7. D. CORNWELL, R. LEE: Waste stream recycling: Its effect on water quality. *Journal American Water Works Association* 1994, Vol. 86, No. 11, pp. 50–63.
8. D. CORNWELL, M. MacPHEE: Effects of spent filter backwash recycle on *Cryptosporidium* removal. *Journal American Water Works Association* 2001, Vol. 93, No. 4, pp. 153–163.
9. M. LESZCZYŃSKA, M. M. SOZAŃSKI: Szkodliwość i toksyczność osadów i popłuczyn z procesu uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, nr 40, ss. 575–585.
10. J. GUMIŃSKA: Wpływ przedawkowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego na jakość wody uzdatnionej. *Instal* 2014, nr 12, ss. 42–44.
11. M. KŁOS, M. GUMIŃSKA, A. KUBALCZYK: Usuwanie *Cryptosporidium* z wód popłuczynnych. *Technologia Wody* 2015, nr 3, ss. 30–32.
12. J. GUMIŃSKA: Zastosowanie recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego do poprawy skuteczności koagulacji reagentami wstępnie zhydrolizowanymi. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Monografia nr 543, Gliwice 2014.
13. P. D. HAMILTON, S. A. PARSONS, G. STRADEN: Using particle monitors to minimise *Cryptosporidium* risk: A review. *Journal of Water Supply: SRT – Aqua* 2002, Vol. 51, No. 7, pp. 351–366.
14. A. M. DZIUBEK, J. MAĆKIEWICZ: Soft water treatment efficiency. *Environment Protection Engineering* 2007, Vol. 33, No. 1, pp. 25–30.

Gumińska, J. Stabilization of Coagulation Process of Variable Quality Water by Post-coagulation Sludge Recirculation. *Ochrona Środowiska* 2015, Vol. 37, No. 4, pp. 9–12.

Abstract: Operating conventional treatment systems of mountain waters generates difficulties in immediate coagulant dose adjustment to sudden and significant changes in raw water quality. This is mainly due to poor buffering properties of this type of water and its varying quality, both daily and hourly, over the course of the year. This is the reason why the maintenance of optimum conditions for coagulation process, especially coagulant dose and water pH, is very difficult. Under such conditions, application of typical hydrolyzing coagulants results in uncontrolled pH drops, completely inhibiting the water

treatment process. An inability to immediately adjust the coagulant dose to variations in water quality causes overdosing or underdosing of coagulant in relation to its optimal value, leading to deterioration of treated water quality. Therefore, instead of hydrolyzing coagulants at mountain water treatment stations the pre-hydrolyzed coagulants are introduced, such as polyaluminium chlorides (PAC). The pilot study results show that the use of post-coagulation sludge recirculation into flocculation system is an effective method to maintain high and stable coagulation effectiveness, both under an overdose and under-dose conditions.

Keywords: Water treatment, coagulation mechanism, pre-hydrolyzed coagulant, optimal dose.